



# Étude de la contamination de la côte libanaise par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et les éléments traces métalliques (ETMs) : archives sédimentaires et biomonitoring suite à une marée noire

Sabine Azoury

## ► To cite this version:

Sabine Azoury. Étude de la contamination de la côte libanaise par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et les éléments traces métalliques (ETMs) : archives sédimentaires et biomonitoring suite à une marée noire. Sciences agricoles. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. <NNT : 2013BOR14755>. <tel-01182692>

**HAL Id: tel-01182692**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01182692>**

Submitted on 2 Aug 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.





N° d'ordre : 4755

# THÈSE

PRÉSENTÉE À

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Sabine Azoury

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Chimie analytique et environnement

ÉTUDE DE LA CONTAMINATION DE LA CÔTE LIBANAISE PAR LES HYDROCARBURES  
AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAPS) ET LES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES (ETMS)

**ARCHIVES SÉDIMENTAIRES ET BIOMONITORING SUITE À UNE MARÉE NOIRE**

Soutenue le: 25 janvier 2013

Devant la commission d'examen formée de :

M. Shäfer, Jörg	Professeur – Bordeaux 1	Président
M. Doumenq, Pierre	Directeur-adjoint « enseignement » – Aix-MarseillesIII	Rapporteur
M. Radakovitch, Olivier	Maître de conférences – CEREGE Aix-MarseillesIII	Rapporteur
M. Cossa, Daniel	Chercheur – Ifremer	Examineur
M. Khalaf, Gaby	Directeur du CNSM-Liban (Professeur –UL)	Examineur
Mme Budzinski, Hélène	Directeur de recherche CNRS – Université Bodeaux1	Co-directeur
M. Tronczyński, Jacek	Chercheur – Ifremer	Co-directeur



Cette thèse représente  
l'aboutissement de  
tous vos sacrifices  
pour que j'arrive là où  
je suis mais surtout de  
votre amour et de  
votre confiance qui ont  
fait de moi ce que je  
suis.

Papa et Maman, cette  
thèse vous est dédiée.



# Remerciements

Il me tient à cœur de remercier toutes les personnes qui ont contribué à l'accomplissement de ce travail et en premier lieu M. Jacek Tronczyński, directeur de thèse à l'Ifremer pour avoir dirigé ce projet dans ses moindres détails, pour la qualité de son encadrement scientifique et pour les connaissances que j'ai acquises en le côtoyant et Mme Hélène Budzinski, directeur de thèse à Bordeaux1, pour son aide scientifique et administrative et pour son soutien tout le long de ce travail.

J'ai l'honneur de compter M. Olivier Radakovitch, M. Pierre Doumeng et M. Jörg Schäfer et M. Daniel Cossa parmi les membres de mon Jury de thèse et je les remercie pour leur engagement. Je suis reconnaissante à M. Cossa également pour ses précieux conseils scientifiques et sa bienveillance.

Toute ma gratitude est adressée au personnel du Centre de Sciences Marines de Batroun : M. Khaled Nakhlé et M. Elie Tarek pour leur aide logistique au cours des campagnes d'échantillonnage et en particulier à M. Gaby Khalaf, directeur du centre, pour m'avoir confié ce projet, pour ses encouragements et sa participation au jury de soutenance de ma thèse.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble du personnel de l'Ifremer et particulièrement à celui du laboratoire LBCO : Aurélie Charrier, Karine Héas-Moisan, Nadège Belly, Catherine Munschy, Céline Tixier et LBCM : Sylvette Crochet, Dominique Auger, Emmanuelle Rozuel et Jean-François Chiffolleau qui m'ont accueillie et transmis leur savoir-faire opérationnel et leurs expertises diverses sans lesquelles ces analyses n'auraient pas pu être accomplies. Merci pour leurs conseils et encouragements face aux difficultés et surtout pour leur bonne humeur. Mes remerciements à M. Joël Knoery, responsable de l'unité BE pour son soutien et à Mme Marie-Jo Thébaud pour sa disponibilité et son aide administrative. L'expérience professionnelle et humaine acquise auprès de toutes ces personnes que j'ai côtoyées me permettra de tracer ma route de chercheur.

Je tiens à faire part de ma gratitude à Mme Sabine Schmidt pour avoir contribué à cette thèse en effectuant les analyses de radioéléments au laboratoire UMR 5805 EPOC-OASU.

Merci à M. Atta Elias pour avoir fourni les cartes bathymétriques de la côte libanaise de la campagne Shalimar.

Un grand merci à Mme Christine Le Paul pour m'avoir transmis le gral des règles typographiques avant de partir en retraite et pour son aide dans la mise en forme de ce manuscrit.

Ce travail a été co-financé par l'Ifremer et par le CNRS libanais. Je remercie donc le personnel responsable de l'attribution et de la gestion des bourses pour leur engagement même lors de la prolongation de la thèse : M. Mouïn Hamzeh, secrétaire général et M. Charles Tabet du CNRS-L et M. Jacques Chabrier de l'Ifremer.

Un grand merci aux correctrices de français les plus patientes et les plus efficaces au monde Maman et Nancy pour un travail que personne n'aurait pu faire avec autant de cœur et surtout pour les longues heures passées au téléphone à m'encourager lorsque j'étais fatiguée. Merci à mon Papa qui a été la voix de la sagesse durant les moments d'anxiété.

Merci du fond du cœur à mon frère, mes cousins et cousines, mes oncles et tantes et mes amis : Claudia, Samer et Marie-Christine pour avoir cru en moi et pour m'avoir tant choyée à chacun de mes séjours au Liban.

Aux amis de Nantes qui, par leur simple présence, ont égayé mon quotidien, merci d'avoir partagé un bonjour, un rire, un repas, un café, une pause clope, une conversation métaphysique, une partie de mots fléchés ou une séance de psychanalyse. Merci à Raphaël, Céline, Elie, François, Isabelle, Bernard dit « vieil ours » et la bande de libanais de l'association ANADYL « les lanternes » au grand complet.

Enfin, j'exprime toute ma reconnaissance à mes professeurs de faculté au Liban (UL-Fanar et USEK-Kaslik) et particulièrement à M. Antoine El-Samrani et au Mme Danuta El-Kahi qui m'ont formée, qui m'ont donné goût à la recherche et qui m'ont mise sur la voie de ce projet.



# Sommaire

Liste des figures.....	11
Liste des tableaux.....	17
Résumé .....	21
Abstract.....	23
Introduction générale .....	25
Partie I – Archives sédimentaires dans le bassin Levantin : biogéochimie et historique de l’anthropisation.....	29
Introduction .....	31
1. Stratégie de l’étude et méthodologie .....	35
1.1. Prélèvement des carottes sédimentaires .....	35
1.1.1. Site de prélèvement.....	35
1.1.2. Échantillonnage et transport.....	36
1.2. Préparation et analyse des échantillons de sédiments .....	36
1.2.1. Découpage des carottes C1 et C2 .....	36
1.2.2. Bilan des observations visuelles.....	38
1.2.3. Analyse des radionucléides et datation de la carotte .....	38
1.2.4. Analyse de la composition élémentaire (C, N) et détermination de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{15}\text{N}$ .....	39
1.2.5. Analyse granulométrique.....	40
1.2.6. Teneur en eau des sédiments .....	40
1.2.7. Analyse des contaminants organiques et métalliques.....	40
2. Le bassin Levantin : cadre géographique de l’étude .....	41
2.1. Contexte physiographique et hydrographique.....	41
2.1.1. Situation géographique, bathymétrie et climat .....	41
2.1.2. Eaux oligotrophes du bassin Levantin.....	42
2.1.3. Circulation marine.....	43
2.1.4. Circulation des masses d’air.....	45
2.2. Contexte sédimentaire : importance des apports du Nil.....	45
2.3. Pressions anthropiques : le barrage d’Assouan et le canal de Suez .....	48
3. Caractérisation physico-chimique de la colonne sédimentaire C1 .....	51
3.1. Examen de la granulométrie .....	51
3.2. Variations de la porosité.....	53
3.3. Proxy d’apports clastiques et de productivité primaire et traceurs rédox .....	54
3.3.1. Distribution des traceurs clastiques.....	55
3.3.2. Distribution des traceurs rédox.....	56
3.3.3. Distribution des éléments-trace associés aux oxyhydroxydes de Fe et de Mn : As, Co, Ni, Cu.....	58
3.3.4. Distribution des paramètres associés au plancton carbonaté : Cd et $\text{CaCO}_3$ ..	58
3.4. Analyse en composantes principales .....	62
4. Géochronologie des dépôts marins dans la carotte sédimentaire C1 .....	65
4.1. Principe de l’approche de la dynamique sédimentaire par les radioéléments .....	65
4.1.1. Origines du $^{210}\text{Pb}$ .....	65
4.1.2. Origine du $^{137}\text{Cs}$ .....	67
4.2. Estimation de la vitesse et du taux de sédimentation et datation au plomb-210.....	67

4.3. Modèles géochronologiques .....	68
4.3.1. Modèle CFCS (Constant Flux and Constant Sedimentation).....	69
4.3.2. Modèle CRS (Constant Rate of Supply).....	69
4.3.3. Modèle CIC (Constant Initial Concentration).....	70
4.4. Estimation du transport latéral.....	70
4.5. Dynamique sédimentaire et datation de la carotte C1 .....	71
5. Caractérisation de la matière organique dans C1 (COT, C/N, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ ).....	79
5.1. Carbone organique total.....	79
5.2. Rapport atomique C/N.....	81
5.3. Signature isotopique du carbone $\delta^{13}\text{C}$ .....	82
5.4. Signature isotopique de l'azote $\delta^{15}\text{N}$ .....	84
5.5. Quantification des sources de matière organique.....	85
6. Étude des contaminants métalliques : le Hg .....	89
6.1. État des connaissances sur le mercure et sa distribution dans le bassin méditerranéen.....	89
6.1.1. Introduction.....	89
6.1.2. Origine et historique des émissions de mercure dans l'environnement.....	90
6.1.3. Transport et devenir du Hg dans l'environnement marin .....	91
6.1.4. Sédiments en tant qu'archives temporelles du Hg.....	94
6.1.5. Aperçu des données sur le Hg en Méditerranée.....	95
6.2. Le mercure dans le bassin Levantin : cas de la carotte sédimentaire C1.....	101
6.2.1. Profil sédimentaire du mercure .....	101
6.2.2. Niveaux préindustriels et niveaux anthropiques.....	103
6.2.3. Flux et quantification des tendances temporelles .....	106
6.2.4. Identification et évolution des sources de Hg dans le bassin Levantin .....	109
7. Étude des contaminants métalliques : le Pb.....	111
7.1. État des connaissances sur le plomb et sa distribution dans le bassin méditerranéen.....	111
7.1.1. Introduction.....	111
7.1.2. Origine et historique du Pb dans l'environnement.....	112
7.1.3. Isotopes stables de Pb : outils pour la discrimination de sources.....	114
7.1.4. Transport et devenir du Pb dans l'environnement marin.....	115
7.1.5. Aperçu des données sur le Pb en Méditerranée.....	116
7.2. Le plomb dans le bassin Levantin : cas de la carotte sédimentaire C1 .....	121
7.2.1. Profil sédimentaire du Pb .....	121
7.2.2. Niveaux préindustriels et niveaux anthropiques.....	123
7.2.3. Flux et quantification des tendances temporelles .....	126
7.2.4. Signatures isotopiques préindustrielles et contemporaines .....	129
7.2.5. Identification et évolution des sources de plomb dans le bassin Levantin .....	132
8. Étude des contaminants organiques : les HAP .....	137
8.1. États des connaissances sur les HAP et leur distribution dans le bassin méditerranéen.....	137
8.1.1. Introduction.....	137
8.1.2. Origines des HAP.....	138
8.1.3. Identification des sources de HAP .....	138
8.1.4. Vecteurs de transport et de dépôt en milieu marin.....	141
8.1.5. Aperçu des données sur les HAP en Méditerranée.....	143
8.2. Les HAP dans le bassin Levantin : cas de la carotte sédimentaire C1.....	147
8.2.1. Profils sédimentaires des concentrations de HAP .....	147

8.2.2. Niveaux de référence préindustriels .....	151
8.2.3. Niveaux dans les sédiments de surface .....	154
8.2.4. Flux de HAP et quantification des tendances temporelles .....	157
8.2.5. Identification et évolution des sources de HAP dans le bassin Levantin.....	162
9. Étude des contaminants organiques : le DDT .....	173
9.1. État des connaissances sur le DDT et sa distribution dans le bassin Méditerranéen.....	173
9.1.1. Historique de l'utilisation du DDT .....	173
9.1.2. Formes du DDT et leur devenir dans l'environnement.....	174
9.1.3. Aperçu des données sur le DDT en Méditerranée .....	175
9.2. Le DDT/DDE dans le bassin Levantin : cas de la carotte C1 .....	179
9.2.1. Profil sédimentaire des concentrations de p,p'-DDE .....	179
9.2.2. Niveaux de p,p'-DDE .....	180
9.2.3. Tendances des flux post-1950 .....	181
Synthèse – partie I.....	185

Article I – Historical records of Hg, Pb and PAH deposition in an Eastern Mediterranean dated sediment core .....	189
---	-----

Partie II – Évaluation et suivi de la contamination pétrolière du littoral libanais dans l'espèce <i>Brachidontes variabilis</i> .....	225
Introduction .....	227
1. Cadre de l'étude .....	231
1.1. Contexte du déversement pétrolier sur la côte libanaise et évolution de la nappe	231
1.2. Caractéristiques du fioul déversé .....	232
1.3. Description du littoral et aperçu de son état avant la marée noire .....	234
1.4. Constats visuels et résultats préliminaires après la marée noire .....	235
2. Stratégie de l'étude et méthodologie .....	239
2.1. Approche pour le suivi de la marée noire : le biomonitoring .....	239
2.2. Échantillonnage, transport et conservation .....	240
2.3. Analyse des HAP .....	241
3. Évaluation de la contamination par les HAP de la côte libanaise.....	243
3.1. Approche spatiale.....	243
3.1.1. Niveaux de HAP enregistrés en 2006 après la marée noire .....	244
3.1.2. Identification d'un site de référence sur la côte libanaise .....	245
3.1.3. Distribution spatiale des niveaux de HAP dans les moules : campagne de 2006.....	246
3.1.4. Détection de la signature du fioul de Jiyeh suite à la marée noire en 2006 ...	248
3.1.5. Évolution de la distribution spatiale des niveaux de HAP : campagnes 2007 et 2009.....	254
3.1.6. Évolution de la signature des HAP dans les moules des campagnes 2007 et 2009.....	259
3.2. Approche temporelle .....	261
3.2.1. Suivi temporel des niveaux de HAP à la station de Batroun entre 2006 et 2009.....	261

3.2.2. Cinétique de décroissance des concentrations de HAP et tendances temporelles.....	262
3.3. Étude de la contamination du milieu subtidal.....	265
3.3.1. Niveaux de HAP dans les moules en cages en 2007.....	266
3.3.2. Compositions de HAP dans les moules en cages.....	268
3.3.3. HAP dans les huîtres sauvages de la côte libanaise.....	270
3.4. Évolution du potentiel toxique des HAP entre 2006 et 2009.....	272
Synthèse – partie II.....	277
Conclusion générale et perspectives.....	279
Références.....	283
Annexe I – Matériel, méthodes et contrôle de qualité.....	313
Annexe II – Prévisions météorologiques dans le bassin Levantin en juillet 2006.....	335

# Liste des figures

FIGURE 1 – SITE DE PRÉLÈVEMENT DES CAROTTES SÉDIMENTAIRE LOCALISÉ À L'EXTRÊME EST DU BASSIN LEVANTIN, SUR LE PLATEAU CONTINENTAL DU SUD DU LIBAN .....	35
FIGURE 2 – CAROTTIER GEMAX UTILISÉ POUR LE PRÉLÈVEMENT DES CAROTTES C1 ET C2 SUR LE PLATEAU CONTINENTAL LIBANAIS.....	36
FIGURE 3 – PHOTOS DU LABORATOIRE ET DU MATÉRIEL DE DÉCOUPAGE. DANS LE PANNEAU DU HAUT SONT REPRÉSENTÉS LE SYSTÈME SCIE/ TABLE EN ACIER INOX (A) ET LA CHAMBRE FROIDE OÙ EST EFFECTUÉ LE DÉCOUPAGE.....	37
FIGURE 4 – TRANCHE DE SÉDIMENTS OBTENUE LORS DU DÉCOUPAGE DE LA CAROTTE SÉDIMENTAIRE C1 .....	38
FIGURE 5 – CONFIGURATION ET BATHYMÉTRIE DU BASSIN ORIENTAL DE LA MÉDITERRANÉE. LES NOMS DES SOUS-BASSINS ET DES DÉTROITS SONT DONNÉS.....	41
FIGURE 6 – CIRCULATION DES EAUX DE SURFACES .....	44
FIGURE 7 – VOIES CARACTÉRISTIQUES DES TRANSPORTS DE MASSES D'AIR DANS LA RÉGION EURO-MÉDITERRANÉENNE .....	45
FIGURE 8 – POURCENTAGE DES APPORTS DE PARTICULES DU NIL DANS LE BASSIN LEVANTIN D'APRÈS KROM ET AL. 1999A (MODÈLE BASÉ SUR LE RATIO ISOTOPIQUE $^{87}\text{SR}/^{86}\text{SR}$ ).....	47
FIGURE 9 – CONSOMMATION ANNUELLE DE FERTILISANTS EN ÉGYPTÉ EXPRIMÉE EN TONNES. $10^3 \text{ P}_2\text{O}_6$ ET EN TONNES. $10^3 \text{ N}$ .....	49
FIGURE 10 – PHOTOGRAPHIES (PAR J. TRONCZYNSKI, 2009) DE LA CAROTTE C1 LORS DE L'OPÉRATION DE DÉCOUPAGE .....	52
FIGURE 11 – DISTRIBUTION PAR CLASSE DE TAILLE DES GRAINS DANS LES SÉDIMENTS DE LA CAROTTE C1 EXPRIMÉE EN POURCENTAGE (V/V).....	53
FIGURE 12 – PROFIL DE LA POROSITÉ EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DES SÉDIMENTS DE LA CAROTTE C1 .....	54
FIGURE 13 – PROFILS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DES CONCENTRATIONS DES TRACEURS CLASTIQUES AL, LI EXPRIMÉES EN % MASSIQUE ET EN $\text{MG KG}^{-1}$ DU POIDS SEC DU SÉDIMENT DE LA CAROTTE C1.....	56
FIGURE 14 – PROFILS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DES CONCENTRATIONS DE FE ET DE MN AINSI QUE DES MÉTAUX TYPIQUEMENT ASSOCIÉS À LEURS CYCLES (AS, CO, NI, CU) EXPRIMÉES EN $\text{MG KG}^{-1}$ DU POIDS SEC DU SÉDIMENT DE LA CAROTTE C1 .....	57
FIGURE 15 – PROFILS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DES CONCENTRATIONS EN CD ET DE LA TENEUR EN CARBONATES EXPRIMÉES RESPECTIVEMENT EN $\text{MG KG}^{-1}$ ET EN % MASSIQUE DU POIDS SEC DU SÉDIMENT DE LA CAROTTE C1.....	60
FIGURE 16 – BIPLLOT DU PLAN $\text{CP}_1$ (65 %) – $\text{CP}_2$ (15 %) SCHÉMATISANT LES RÉSULTATS DE L'ANALYSE EN COMPOSANTE PRINCIPALE (ACP) RÉALISÉE SUR LES CONCENTRATIONS DE MÉTAUX ET DE CARBONATES DES ÉCHANTILLONS DE SÉDIMENTS DE LA CAROTTE C1 .....	64
FIGURE 17 – SCHÉMA ILLUSTRANT LA PROVENANCE DES RADIOÉLÉMENTS PRÉSENTS DANS LA COLONNE SÉDIMENTAIRE .....	66
FIGURE 18 – PROFILS DE L'ACTIVITÉ DU $^{210}\text{PB}_{\text{XS}}$ EXPRIMÉE EN $\text{BQ KG}^{-1}$ DANS LES SÉDIMENTS DE LA CAROTTE C1 EN FONCTION DE LA PROFONDEUR (CM) ET DE LA MASSE DE SÉDIMENTS CUMULÉS ( $\text{G CM}^{-2}$ ) ....	72
FIGURE 19 – PROFIL DU $\text{LN } ^{210}\text{PB}_{\text{XS}}$ EN FONCTION DE LA MASSE CUMULÉE DU SÉDIMENT EN $\text{G CM}^{-2}$ .....	72
FIGURE 20 – DATATION DE DIFFÉRENTS HORIZONS COMPARÉE AVEC LES REPÈRES STRATIGRAPHIQUES FOURNIS PAR LE PROFIL DU $^{137}\text{CS}$ EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DE LA CAROTTE C1 .....	75

FIGURE 21 – PROFILS SÉDIMENTAIRES DU COT, DU RAPPORT C/N ET DES RAPPORTS ISOTOPIQUES $\Delta^{15}\text{N}$ ET $\Delta^{13}\text{C}$ DANS LA CAROTTE C1 .....	80
FIGURE 22 – REPRÉSENTATION DES POINTS DE LA CAROTTE C1 SUR LE GRAPHE $\Delta^{13}\text{C}$ VS 1/COT ET DROITES DE RÉGRESSIONS POUR LE HAUT DE LA CAROTTE SÉDIMENTAIRE .....	87
FIGURE 23 – PRINCIPALES FORMES DU MERCURE DANS L'ENVIRONNEMENT ; EN ROUGE, LES COMPOSÉS ALKYL MERCURIELS.....	89
FIGURE 24 – RÉPARTITION SPATIALE DES ÉMISSIONS MONDIALES DE HG.....	91
FIGURE 25 – CYCLE BIOGÉOCHIMIQUE CONCEPTUEL DU HG EN MILIEU MARIN .....	93
FIGURE 26 – DÉPÔTS DES ESPÈCES DE HG EN PÉRIODE ESTIVALE (1999);(A),(B),(C), DÉPÔTS SECS DE $\text{Hg}^0$ , $\text{Hg}^{2+}$ ET $\text{Hg}^{\text{P}}$ RESPECTIVEMENT ,(D),(E),(F), DÉPÔTS HUMIDES DE $\text{Hg}^0$ , $\text{Hg}^{2+}$ ET $\text{Hg}^{\text{P}}$ RESPECTIVEMENT .....	97
FIGURE 27 – ÉVOLUTION DES ÉMISSIONS ATMOSPHÉRIQUES DE MERCURE EN EUROPE DANS LA PÉRIODE 1980 – 2005 EN T.AN <sup>-1</sup> .....	98
FIGURE 28 – PROFIL EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DES CONCENTRATIONS DE HGT EXPRIMÉES EN MG KG <sup>-1</sup> AVEC REPÈRES HISTORIQUES RELATIFS À LA DATE DU DÉPÔT SÉDIMENTAIRE .....	102
FIGURE 29 – ÉVOLUTION DES FLUX DE MERCURE EN $\mu\text{G M}^{-2} \text{A}^{-1}$ ; LA LIGNE EN POINTILLÉ INDIQUE 1930, DATE JUSQU'À LAQUELLE LE MODÈLE CRS EST UTILISÉ ; EN-DESSOUS, LE MODÈLE DE SÉDIMENTATION ET DE FLUX CONSTANTS EST UTILISÉ.....	107
FIGURE 30 – TENDANCES DE FLUX DE HG SUR LES 140 DERNIÈRES ANNÉES DANS LES SÉDIMENTS DU BASSIN LEVANTIN À LA MARGE DU PLATEAU CONTINENTAL DE LA CÔTE LIBANAISE. ....	108
FIGURE 31 – RAPPORT D'ENRICHISSEMENT DE FLUX POST-INDUSTRIEL DE HG SUR LE FLUX MOYEN PRÉ-1852 .....	109
FIGURE 32 – DIAGRAMME REPRÉSENTANT LA PRODUCTION MONDIALE DE PB DURANT LES 5000 DERNIÈRES ANNÉES .....	112
FIGURE 33 – DISTRIBUTION SPATIALE DES CONCENTRATIONS ATMOSPHÉRIQUES MOYENNES .....	113
FIGURE 34 – DISTRIBUTION SPATIALE DES CONCENTRATIONS ATMOSPHÉRIQUES (A) ET DES DÉPÔTS (B) EN EUROPE EN 2003 SELON LE MODÈLE MSC-HM .....	118
FIGURE 35 – VARIATION DES ÉMISSIONS ATMOSPHÉRIQUES EXPRIMÉES EN T/AN DE PB EN EUROPE DURANT LA PÉRIODE 1955 – 2005 .....	119
FIGURE 36 – PROFIL EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DES CONCENTRATIONS DE PB EXPRIMÉES EN MG KG <sup>-1</sup> AVEC REPÈRES HISTORIQUES RELATIFS À LA DATE DU DÉPÔT SÉDIMENTAIRE .....	122
FIGURE 37 – VARIATIONS TEMPORELLES DES FLUX DE PB NON CORRIGÉS POUR LE FOCUSING LE LONG DE C1. LA LIGNE EN POINTILLÉ INDIQUE LA PROFONDEUR À PARTIR DE LAQUELLE LE MODÈLE DE DATATION UTILISÉ CHANGE .....	126
FIGURE 38 – QUANTIFICATION DES TENDANCES D'AUGMENTATION DES FLUX DE PB EN DEUX PHASES ..127	127
FIGURE 39 – PROFIL DES FLUX DE PB NORMALISÉS PAR RAPPORT AU FLUX PRÉINDUSTRIEL MOYEN DANS C1.....	127
FIGURE 40 – PROFILS VERTICAUX EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DES RATIOS ISOTOPIQUES DU PB : <sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb, <sup>206</sup> Pb/ <sup>208</sup> Pb, <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb DANS C1.....	130
FIGURE 41 – PROFIL VERTICAL DU RATIO DE <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb MONTRANT UNE SYMÉTRIE AVEC LES PROFILS DE CONCENTRATIONS DE PB ET DE HG EXPRIMÉS EN MG KG <sup>-1</sup> .....	131
FIGURE 42 – RATIO <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb VERSUS L'INVERSE DE LA CONCENTRATION DE PB DANS LES ÉCHANTILLONS DE LA CAROTTE C1.....	133
FIGURE 43 – RATIO <sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb EN FONCTION DU RATIO <sup>207</sup> Pb/ <sup>208</sup> Pb .....	135

FIGURE 44 – REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DU PARCOURS DES ÉMISSIONS DE HAP JUSQUE DANS LA COLONNE SÉDIMENTAIRE AVEC LES DIFFÉRENTS FACTEURS SUSCEPTIBLES D’AFFECTER LES CONCENTRATIONS DANS LES SÉDIMENTS .....	142
FIGURE 45 – ÉMISSIONS ATMOSPHÉRIQUES DE B[A]PY ( $\text{MG M}^{-2} \text{A}^{-1}$ ) EN EUROPE EN 1980, 1990, 2000 ...	145
FIGURE 46 – CONCENTRATIONS DANS L’AIR DE B[B]FL ( $\text{NG M}^{-3}$ ) EN EUROPE EN 1980, 1990, 2000 .....	146
FIGURE 47 – ÉTENDUE DU CLIMAT MÉDITERRANÉEN AUTOUR DU BASSIN DE LA MÉDITERRANÉE SELON LA CLASSIFICATION DE KOPPEN-GREIGER.....	147
FIGURE 48 – PROFILS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DES HAP PARENTS $\Sigma\text{HAP}_{16}$ .....	148
FIGURE 49 – RELATION ENTRE LES HAP PARENTS ET ALKYLÉS REPRÉSENTÉE PAR UNE DROITE DE RÉGRESSION LINÉAIRE AVEC UN INTERVALLE DE CONFIANCE DE 95%.....	149
FIGURE 50 – PROFILS DU RATIO $\Sigma\text{HAP}_{16}/(\Sigma\text{-HAP} + \Sigma\text{HAP}_{16})$ (Panneau GAUCHE) ET DE L’ÉCART ENTRE LES COMPOSÉS PARENTS ET ALKYLÉS EN $\mu\text{G KG}^{-1}$ ( $\Sigma\text{HAP}_{16} - \Sigma\text{-HAP}$ ) (Panneau DROIT) .....	150
FIGURE 51 – TENDANCES D’AUGMENTATION DES FLUX DES HAP NON-SUBSTITUÉS ( $\Sigma\text{HAP}_{16}$ ; $\mu\text{G M}^{-2} \text{A}^{-1}$ ); QUANTIFICATION DES DEUX PHASES .....	157
FIGURE 52 – TENDANCES DES FLUX DE HAP SUBSTITUÉS ( $\Sigma\text{-HAP}$ ; $\mu\text{G M}^{-2} \text{A}^{-1}$ ); QUANTIFICATION DE DEUX PHASES .....	158
FIGURE 53 – LE RATIO D’ENRICHISSEMENT DE FLUX NORMALISÉ PAR RAPPORT AU FLUX MOYEN PRÉ -1850 POUR LA SOMME DES HAP PARENTS ET ALKYLÉS ( $\Sigma\text{HAP}_{16} + \Sigma\text{HAP}$ ).....	159
FIGURE 54 – PROFILS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DES RATIOS DE SOURCE : B[A]A/(B[A]A+CHR), IPY/(IPY+BGH/IPY), ANT/(ANT+PHE).....	163
FIGURE 55 – PROFILS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DES RATIOS DE SOURCE: C2-CHR/(CHR+C2-CHR), C3-PHE/(PHE+C3-PHE), 1,7DMP/(1,7DMP+2,6DMP) .....	164
FIGURE 56 – PROFILS DES ABONDANCES EXPRIMÉES PAR RAPPORT AUX HAP TOTAUX (SOMME DES HAP PARENTS, ALKYLÉS, RÉTÈNE, PÉRYLÈNE, PICÈNE ET 252) EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DU PHÉNANTHRÈNE ET DU BENZO[A]PYRÈNE.....	167
FIGURE 57 – PROFILS DES ABONDANCES (%) EXPRIMÉES PAR RAPPORT AUX HAP TOTAUX (SOMME DES HAP PARENTS, ALKYLÉS, RÉTÈNE, PÉRYLÈNE, PICÈNE ET 252) EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DU RÉTÈNE, PIMANTHRÈNE ET PÉRYLÈNE .....	169
FIGURE 58 – PROFILS DES CONCENTRATIONS ( $\text{MG KG}^{-1}$ ) ET DES ABONDANCES (%) EXPRIMÉES PAR RAPPORT AUX HAP TOTAUX DE LA SOMME DES HAP DE M/Z = 302 EN FONCTION DE LA PROFONDEUR.....	170
FIGURE 59 – CONSOMMATION ANNUELLE DE DDT EN KT/AN POUR L’ENSEMBLE DE 31 PAYS EUROPÉENS EN FONCTION DU TEMPS .....	173
FIGURE 60 – POINTS CHAUDS IDENTIFIÉS POUR LES CONCENTRATIONS DE COMPOSÉS ORGANOCHLORÉS DONT LE DDT DANS LES SÉDIMENTS DE SURFACE DE LA MÉDITERRANÉE .....	177
FIGURE 61 – INTERVALLES, MOYENNES ET MÉDIANES DES CONCENTRATIONS DE $\Sigma\text{DDTs}$ EN $\text{NG G}^{-1}$ REPRÉSENTÉS POUR CHACUN DES SOUS-BASSINS DE LA MÉDITERRANÉE .....	178
FIGURE 62 – PROFILS DES CONCENTRATIONS EN P,P’-DDE EXPRIMÉES EN $\text{MG KG}^{-1}$ EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DE LA CAROTTE SÉDIMENTAIRE C1 AVEC HORIZONS DATÉS SELON LE MODÈLE MIXTE CRS/CIC.....	179
FIGURE 63 – TENDANCES DE FLUX DE P,P’-DDE SUR LES 200 DERNIÈRES ANNÉES DANS LES SÉDIMENTS DU BASSIN LEVANTIN À LA MARGE DU PLATEAU CONTINENTAL DE LA CÔTE LIBANAISE.....	181
FIGURE 64 – FIOUL ÉCHOUÉ SUR UNE PLAGE DE SABLE (À GAUCHE) ET FIOUL SÉQUESTRÉ DANS UN PORT DE PÊCHEURS (À DROITE) EN 2006 .....	231
FIGURE 65 – OPÉRATIONS DE NETTOYAGE FIN DES ROCHES EN 2008 .....	232

FIGURE 66 – EMPREINTE CHIMIQUE MONTRANT LA COMPOSITION DES HAP DU FIOUL ÉCHANTILLONNÉ À BATROUN EN AOÛT 2006 .....	233
FIGURE 67 – DEVENIR DU FIOUL DE JIYEH SIMULÉ PAR CYCLOFOS ENTRE LE 13 JUILLET 2006 ET LE 6 AOÛT 2006.....	234
FIGURE 68 – ÉTAT DES CUVES DE LA CENTRALE DE JIYEH SUITE AU BOMBARDEMENT EN JUILLET 2006....	236
FIGURE 69 – OBSERVATIONS VISUELLES MONTRANT L'ÉTENDUE DE LA NAPPE DE PÉTROLE SUR L'UN DES SITES LES MOINS TOUCHÉS (À GAUCHE : ILES DU PALMIER) ET UN SITE FORTEMENT TOUCHÉ (À DROITE: TABARJA) .....	236
FIGURE 70 – PHOTOGRAPHIE DES FORMATIONS GÉOLOGIQUES EN FORMES DE TERRASSES QUI CARACTÉRISENT LA ZONE INTERTIDALE DU LITTORAL LIBANAIS ET OÙ SE TROUVENT LES BANCS DE MOULES TRÈS DENSES PARMIS LESQUELS LES ÉCHANTILLONS ONT ÉTÉ PRÉLEVÉS .....	240
FIGURE 71 – STATIONS DE PRÉLÈVEMENT DES MOULES INTERTIDALES (TRIANGLES VERTS) ET SITES DE MOUILLAGE EN CAGES (CERCLES BLEUS) .....	241
FIGURE 72 – DISTRIBUTION SPATIALE (EN 2006) DES SOMMES DE CONCENTRATIONS DE HAP PARENTS ET LEURS HOMOLOGUES ALKYLÉS ET DES HÉTÉROCYCLES SOUFRÉS ET LEURS HOMOLOGUES ALKYLÉS EXPRIMÉES EN MG KG <sup>-1</sup> .....	245
FIGURE 73 – DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS EN MG KG <sup>-1</sup> DE HAP PARENTS (EN BLEU) ET ALKYLÉS (EN ROUGE) SUPERPOSÉE À LA CARTE SATELLITE MONTRANT LA DISTRIBUTION GÉOGRAPHIQUE DE LA NAPPE DE PÉTROLE.....	247
FIGURE 74 – IMAGES SATELLITE (GOOGLE EARTH) MONTRANT LES BAIES DE BATROUN (EN HAUT À GAUCHE), LA PÉNINSULE DE BEYROUTH (EN HAUT, À DROITE) ET LE PORT DE BYBLOS (EN BAS).....	248
FIGURE 75 – ABONDANCE DES DIFFÉRENTES FAMILLES DE HAP PAR RAPPORT À LEUR TOTAL DANS LES TISSUS DE MOULES RECUEILLIES EN 2006 DES 9 STATIONS PLACÉES DU SUD VERS LE NORD (DE GAUCHE À DROITE).....	249
FIGURE 76 – EMPREINTES CHIMIQUES (ABONDANCE, EXPRIMÉE EN POURCENTAGE) EXTRAITES DES RÉSULTATS OBTENUS POUR LES MOULES DES STATIONS DE JIYEH, ILE DU PALMIER ET ITANIEH (DE HAUT EN BAS).....	251
FIGURE 77 – REPRÉSENTATION DES VALEURS DES RATIOS DE ΣDIMÉTHYL-DIBENZOTHIOPHÈNE / ΣDIMÉTHYL-PHÉNANTRÈNE (D2/P2) ET ΣTRIMÉTHYL-DIBENZOTHIOPHÈNE / ΣTRIMÉTHYL-PHÉNANTRÈNE (D3/P3) DÉTERMINÉS DANS LES MOULES ÉCHANTILLONNÉES EN 2006 SUR LES 9 STATIONS ÉTUDIÉES.....	252
FIGURE 78 – REPRÉSENTATION DES VALEURS DES RATIOS DE PH/ΣC-PH, FL/Σ202 ET ΣHAP/ΣC-HAP DÉTERMINÉS DANS LES MOULES ÉCHANTILLONNÉES EN 2006 SUR LES 9 STATIONS LIBANAISES.....	253
FIGURE 79 – RELATION DE TYPE PUISSANCE ENTRE LES RATIOS DE PH/ΣC-HAP ET LES CONCENTRATIONS DE HAP ALKYLÉS DANS LES MOULES DE LA CAMPAGNE DE 2006 .....	254
FIGURE 80 – DISTRIBUTION SPATIALE (EN 2007, PANNEAU DU HAUT ET EN 2009, PANNEAU DU BAS) DES SOMMES DE CONCENTRATIONS DE HAP PARENTS ET LEURS HOMOLOGUES ALKYLÉS ET DES HÉTÉROCYCLES SOUFRÉS ET LEURS HOMOLOGUES ALKYLÉS EXPRIMÉES EN MG KG <sup>-1</sup> .....	256
FIGURE 81 – REPRÉSENTATION DES DONNÉES DE CONCENTRATIONS EN MG KG <sup>-1</sup> DE HAP ALKYLÉS (À GAUCHE) ET DE HAP PARENTS (À DROITE) POUR LES CAMPAGNES 2006, 2007 ET 2009 .....	257
FIGURE 82 – VARIATION DES NIVEAUX DE HAP PARENTS (EN NOIR) ET SUBSTITUÉS (POINTILLÉ) ENTRE LES CAMPAGNES 2006, 2007 ET 2009 POUR LES STATIONS M1 (ITANIEH), M2 (JIYEH), M3 (BEYROUTH), M4 (HALAT), M5 (BYBLOS), M6 (BATROUN).....	258
FIGURE 83 – ABONDANCE DES DIFFÉRENTES FAMILLES DE HAP PAR RAPPORT AUX HAP TOTAUX DANS LES TISSUS DE MOULES RECUEILLIES EN 2009 DES 9 STATIONS PLACÉES DU SUD VERS LE NORD (DE GAUCHE À DROITE).....	259
FIGURE 84 – REPRÉSENTATION DES RAPPORTS MOLÉCULAIRES DE D2/P2 (PANNEAU DU HAUT) ET PH/ΣC-PH (PANNEAU DU BAS) POUR LES CAMPAGNES 2006 ET 2009 .....	260



FIGURE 85 – VARIATIONS TEMPORELLES DE LA SOMME DES CONCENTRATIONS (EXPRIMÉES EN MG KG <sup>-1</sup> P.S.) HAP PARENTS ET DE LEURS HOMOLOGUES ALKYLÉS (À GAUCHE) ET DES HÉTÉROCYCLES ET LEURS HOMOLOGUES ALKYLÉS (À DROITE).....	262
FIGURE 86 – EVOLUTIONS TEMPORELLES EXPONENTIELLES EN DEUX PHASES DES SOMMES DE HAP, C-HAP, S-HAP, C-S-HAP (EXPRIMÉES EN LOGARITHME) DANS LES MOULES DE LA STATION DE BATROUN ENTRE AOÛT 2006 ET AVRIL 2009 .....	263
FIGURE 87 – VARIATIONS DES VALEURS DES RAPPORTS DIAGNOSTIQUES (EXPRIMÉS SUR UNE ÉCHELLE LOGARITHMIQUE) DURANT LA PHASE I ENTRE AOÛT 2006 ET JUILLET 2007 DANS LES MOULES DE LA STATION DE BATROUN .....	264
FIGURE 88 – DISTRIBUTION SPATIALE DES CONCENTRATIONS DE HAP PARENTS ( $\Sigma$ HAP) ET ALKYLÉS ( $\Sigma$ C-HAP) EXPRIMÉES EN MG KG <sup>-1</sup> DE POIDS SEC POUR LES MOULES TRANSPLANTÉES (À GAUCHE) ET NATIVES (À DROITE) .....	268
FIGURE 89 – PHOTO SOUS-MARINE À JIYEH EN 2007 MONTRANT LE MÉLANGE FIOUL/SÉDIMENTS (À GAUCHE) ET RÉSIDUS DE FIOUL PRÉLEVÉS À BATROUN EN 2007 (À DROITE) .....	268
FIGURE 90 – FRACTION (EXPRIMÉE EN POURCENTAGE PAR RAPPORT AUX HAP TOTAUX) DES HAP DE FAIBLE POIDS MOLÉCULAIRE (FPM) ET DE HAUT POIDS MOLÉCULAIRE (HPM) POUR LES MOULES TRANSPLANTÉES (À GAUCHE) ET NATIVES (À DROITE) .....	269
FIGURE 91 – DISTRIBUTION SPATIALE DES RAPPORTS DE PH/ $\Sigma$ C-PH (À GAUCHE) ET DE D2/P2 (À DROITE) DANS LES MILIEUX : INTERTIDAL ET SUBTIDAL .....	269
FIGURE 92 – CARTE REPRÉSENTANT LA DISTRIBUTION GÉOGRAPHIQUE DE LA NAPPE DE FIOUL EN 2006 SUR LA BASE D'OBSERVATIONS VISUELLES .....	271
FIGURE 93 – DISTRIBUTION SPATIALE DANS LES MOULES INTERTIDALES PRÉLEVÉES EN 2006 ET EN 2009 DES CONCENTRATIONS DE HAP EXPRIMÉES EN MG KG <sup>-1</sup> D'ÉQUIVALENTS DE B[A]PY .....	273
FIGURE 94 – COMPARAISON DES FACTEURS D'ÉQUIVALENCE MUTAGÈNE DES HAP DE M/Z ÉGALE À 302 ET DU BENZO[A]PYRÈNE .....	274
FIGURE 95 – DISTRIBUTION SPATIALE DANS LES PRÉLÈVEMENTS DE MOULES DE 2009 DES CONCENTRATIONS DE $\Sigma$ HAP <sub>302</sub> ET B[A]PY EXPRIMÉS EN MG KG <sup>-1</sup> D'ÉQUIVALENTS MUTAGÈNES ....	275
FIGURE 96 – ANALYSEUR SEMI-AUTOMATIQUE DE MERCURE TOTAL AMA-254 (ALTEC).....	315
FIGURE 97 – BLOC CHAUFFANT DIGI PREP AVEC BOMBES EN TEFLON .....	318
FIGURE 98 – SPECTROMÈTRE D'ABSORPTION ATOMIQUE DE FLAMME (SAAF) À GAUCHE ET SPECTROMÈTRE DE MASSE COUPLÉ À UN PLASMA INDUCTIF (ICP-MS) THERMO ELEMENT X SERIES .....	319
FIGURE 99 – PROTOCOLE ANALYTIQUE UTILISÉ POUR L'ANALYSE DES CONTAMINANTS ORGANIQUES DANS LES SÉDIMENTS MARINS .....	321
FIGURE 100 – HOTTE ASPIRANTE SOUS LAQUELLE L'ENSEMBLE DES MANIPULATIONS EST EFFECTUÉ POUR ÉVITER TOUTE CONTAMINATION.....	322
FIGURE 101 – APPAREIL D'EXTRACTION ACCÉLÉRÉE PAR SOLVANT (ASE-DIONEX 200).....	323
FIGURE 102 – PROGRAMME DE NETTOYAGE DES CELLULES D'EXTRACTION PAR L'ASE 200 .....	323
FIGURE 103 – PROGRAMME D'EXTRACTION DES ÉCHANTILLONS PAR L'ASE 200.....	324
FIGURE 104 – COLONNES DE PURIFICATION SILICE/ALUMINE PENDANT L'OPÉRATION DE CLEANUP DES ÉCHANTILLONS .....	325
FIGURE 105 – ÉTAPE DE TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS PAR LE CUIVRE DONT LA FRACTION EN EXCÈS RESTE ROSE ALORS QUE LE CUIVRE NOIRCI CONSTITUE LA FRACTION QUI A RÉAGI AVEC LE SOUFRE .....	326
FIGURE 106 – APPAREIL DE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE AGILENT 7890 COUPLÉ À UN SPECTROMÈTRE DE MASSE AGILENT 5975C (CPG-MS) .....	327



# Liste des tableaux

TABLEAU 1 – INTERVALLES (1963 – 1998) DES BUDGETS D’EAU DOUCE, D’AZOTE, DE PHOSPHORE, DE SILICE DANS LE BASSIN LEVANTIN NORD ET SUD (D’APRÈS LUDWIG <i>ET AL.</i> 2009).....	43
TABLEAU 2 – VITESSES ET TAUX DE LA SÉDIMENTATION MOYENS DANS LA CAROTTE C1 CALCULÉS SELON LES MODÈLES CIC ET CRS.....	73
TABLEAU 3 – VITESSES ET TAUX DE SÉDIMENTATION DANS LA CAROTTE C1 AINSI QUE DANS UN ENSEMBLE DE SITES MÉDITERRANÉENS VARIÉS (CÔTIERS ET PROFONDS).....	74
TABLEAU 4 – POROSITÉ, MASSE CUMULÉE, CHRONOLOGIE ET RÉOLUTION TEMPORELLE DÉTERMINÉES DANS LA CAROTTE C1 ; PROFONDEUR CENTRALE DES COUCHES CORRIGÉE POUR L’ÉPAISSEUR DE LA LAME DE SCIE (0,63 MM).....	77
TABLEAU 5 – POURCENTAGES MASSIQUES DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL DANS LA CAROTTE C1 ET DANS LES SÉDIMENTS DE LA MÉDITERRANÉE DE L’EST ET DE L’OUEST.....	79
TABLEAU 6 – VALEURS TYPES POUR LES 3 SOURCES CONSIDÉRÉES DANS LE MODÈLE PROPOSÉ DANS C1 POUR QUANTIFIER LEURS CONTRIBUTIONS.....	86
TABLEAU 7 – INTERVALLES DES POURCENTAGES DE CONTRIBUTION DES DIFFÉRENTES SOURCES DE CARBONE ORGANIQUE, OBTENUS PAR LE MODÈLE POUR LA SURFACE ET LE BAS DE LA CAROTTE C1.....	86
TABLEAU 8 – COMPARAISON DES CONCENTRATIONS DE HG (MG.KG <sup>-1</sup> ) DANS LES SÉDIMENTS PRÉINDUSTRIELS DE LA MÉDITERRANÉE DE L’EST (ME) ET DE L’OUEST (MO).....	104
TABLEAU 9 – COMPARAISON DES CONCENTRATIONS DE HGT (MG KG <sup>-1</sup> ) DANS LES SÉDIMENTS DE SURFACE DE LA MÉDITERRANÉE DE L’EST ET DE L’OUEST.....	106
TABLEAU 10 – COMPARAISON DES FLUX CONTEMPORAINS ET PRÉINDUSTRIELS DE HGT EXPRIMÉS EN $\mu\text{G M}^{-2} \text{A}^{-1}$ DANS C1 ET DANS D’AUTRES SITES DU MONDE.....	108
TABLEAU 11 – COMPARAISON DES NIVEAUX DE PB (MG KG <sup>-1</sup> ) PRÉINDUSTRIELS ET NATURELS ET DE LEUR RATIO ISOTOPIQUE <sup>206</sup> PB/ <sup>207</sup> PB DANS LA MÉDITERRANÉE DE L’EST (ME) ET DE L’OUEST (MO) AVEC CEUX OBTENUS DANS LA CAROTTE C1.....	124
TABLEAU 12 – COMPARAISON DES NIVEAUX DE PB (MG KG <sup>-1</sup> ) CONTEMPORAINS ET DE LEUR RATIO ISOTOPIQUE <sup>206</sup> PB/ <sup>207</sup> PB DANS LA MÉDITERRANÉE DE L’EST (ME) ET DE L’OUEST (MO) AVEC CEUX OBTENUS DANS LA CAROTTE C1.....	125
TABLEAU 13 – FLUX DE PB CONTEMPORAINS ET PRÉINDUSTRIELS EXPRIMÉS EN $\mu\text{G M}^{-2} \text{A}^{-1}$ DANS LA CAROTTE C1 ET DANS DES SITES MÉDITERRANÉENS.....	126
TABLEAU 14 – INVENTAIRES DU PB EN EXCÈS (ANTHROPIQUE) EXPRIMÉS EN $\mu\text{G.CM}^{-2}$ CALCULÉS DANS C1 ET DANS DIVERS SITES DE MÉDITERRANÉE DE L’EST ET DE L’OUEST.....	129
TABLEAU 15 – SIGNATURES ISOTOPIQUES DU PB DANS DES ÉCHANTILLONS D’AÉROSOLS PROVENANT DE ZONES GÉOGRAPHIQUES DIVERSES ET DE SOURCES NATURELLES ET ANTHROPIQUE DE PB SUSCEPTIBLES D’AFFECTER LE BASSIN LEVANTIN.....	134
TABLEAU 16 – HAP PRÉDOMINANTS DANS DIVERSES SOURCES D’ÉMISSIONS ANTHROPIQUES (ADAPTÉ D’APRÈS MASCKET ET AL. 1984).....	140
TABLEAU 17 – FACTEURS D’ÉMISSION DE LA SOMME DE 8 HAP (PHE, ANT, FL, PY, CHR/TRIPH, B[A]ANT, B[B+K]F, B[A]PY) DE DIVERS TYPES DE COMBUSTIBLES ET DE PROCÉDÉS DE COMBUSTION.....	141
TABLEAU 18 – RÉGRESSIONS LINÉAIRES ENTRE HAP PARENTS ET HOMOLOGUES ALKYLÉS DANS LES DIFFÉRENTS HORIZONS DE LA CAROTTE C1.....	151
TABLEAU 19 – NIVEAUX PRÉINDUSTRIELS MESURÉS DANS DES CAROTTES SÉDIMENTAIRES MARINES ET LACUSTRES EXPRIMÉS EN CONCENTRATIONS ( $\mu\text{G KG}^{-1}$ P.S.) ET EN FLUX ANNUELS ( $\text{MG M}^{-2} \text{A}^{-1}$ ) DANS LA PRÉSENTE ÉTUDE AINSI QUE DANS D’AUTRES ZONES DE LA MÉDITERRANÉE ET DE L’HÉMISPHERE NORD EN GÉNÉRAL.....	153

TABLEAU 20 – CONCENTRATIONS DE LA SOMME DE HAP PARENTS ET ALKYLÉS DANS LES SÉDIMENTS DE SURFACES DES DIFFÉRENTES ZONES DE LA MÉDITERRANÉE ANALYSÉS AU COURS DE CETTE ÉTUDE .....	155
TABLEAU 21 – COMPARAISON DES CONCENTRATIONS CONTEMPORAINES (MG.KG <sup>-1</sup> ) DE HAP DANS LA CAROTTE SÉDIMENTAIRE C1 AVEC D'AUTRES RÉGIONS DU MONDE, EN PARTICULIER DANS LA MÉDITERRANÉE .....	156
TABLEAU 22 – COMPARAISON DES FLUX CONTEMPORAINS (MG M <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup> ) DE HAP DANS LA CAROTTE SÉDIMENTAIRE C1 AVEC D'AUTRES RÉGIONS DU MONDE .....	161
TABLEAU 23 – CONCENTRATIONS DE ΣDDTS ET DE P,P'-DDE (ENTRE PARENTHÈSES) EXPRIMÉES EN MG KG <sup>-1</sup> DANS LES SÉDIMENTS DES DIFFÉRENTS SITES DU BASSIN MÉDITERRANÉEN (EXTRAIT DE GOMEZ-GUTIERREZ ET AL. 2007) .....	176
TABLEAU 24 – INTERVALLES DE CONCENTRATIONS DE ΣDDTS (MG KG <sup>-1</sup> ) DANS LES SÉDIMENTS À UNE DISTANCE INFÉRIEURE À 10 KM DES CENTRES URBAINS IMPORTANTS DANS LE BASSIN MÉDITERRANÉEN ; DONNÉES ENTRE 1971 ET 2005 (EXTRAIT DE GOMEZ-GUTIERREZ ET AL. 2007) .....	177
TABLEAU 25 – CONCENTRATIONS DE P,P'-DDE (MG KG <sup>-1</sup> ) DANS LA COUCHE DE SURFACE DE C1 ET DE DIFFÉRENT SITES MÉDITERRANÉENS PLUS OU MOINS POLLUÉS .....	181
TABLEAU 26 – COMPARAISON DES FLUX CONTEMPORAINS DE DDT EXPRIMÉS EN µG M <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup> DANS C1 ET DANS D'AUTRES SITES DU MONDE.....	182
TABLEAU 27 – RÉCAPITULATIF DES CONCENTRATIONS ET DES FLUX DE PB, DE HG ET DE HAP TOTAUX....	186
TABLEAU 28 – NOMS, DATES ET COORDONNÉES GÉOGRAPHIQUES DES STATIONS DE PRÉLÈVEMENT, L'ASTÉRISQUE EST UTILISÉ POUR INDIQUER LES STATIONS DE MOUILLAGE EN 2007 .....	240
TABLEAU 29 – INDICE DE CONDITION (IC) DE L'ENSEMBLE DES LOTS DE MOULES INTERTIDALES ANALYSES: IC DÉTERMINÉS POUR LES ANNÉES 2006, 2007 ET 2009 POUR L'ENSEMBLE DES STATIONS (À GAUCHE) ET POUR LA STATION DE BATROUN POUR L'ENSEMBLE DES DATES DE PRÉLÈVEMENT (À DROITE).....	244
TABLEAU 30 – CONCENTRATIONS (EXPRIMÉES EN µG.KG <sup>-1</sup> P.S.) DES SOMMES DE HAP OBTENUES DANS LES MOULES DE LA CAMPAGNE DE PRÉLEVEMENT DE 2006.....	244
TABLEAU 31 – CONCENTRATIONS (EXPRIMÉES EN µG.KG <sup>-1</sup> P.S.) DES SOMMES DE HAP OBTENUES DANS LES MOULES DES CAMPAGNES DE PRÉLEVEMENT DE 2007 ET 2009 .....	255
TABLEAU 32 – POURCENTAGES DE DIMINUTION ENTRE LES CONCENTRATIONS INITIALES SUIVANT LA MARÉE NOIRE EN 2006 ET 3 ANS PLUS TARD POUR LES HAP PARENTS ET ALKYLÉS .....	257
TABLEAU 33 – ÉLÉMENTS DE CARACTÉRISATION DES CINÉTIQUE DES PHASES I ET II PRÉSENTÉS CI-HAUT OBTENUS PAR RÉGRESSION.....	263
TABLEAU 34 – INTERVALLES DE CONCENTRATIONS EXPRIMÉES EN MG KG <sup>-1</sup> ET RATIOS DIAGNOSTIQUES CARACTÉRISANT LES PHASES I ET II DE LA CINÉTIQUE DE DÉCROISSANCE DES HAP SUR LE SITE DE BATROUN.....	265
TABLEAU 35 – CONCENTRATIONS DANS LES 4 STATIONS DES SOMMES DE HAP PARENTS (ΣHAP) ET ALKYLÉS (ΣC-HAP) EXPRIMÉS EN MG KG <sup>-1</sup> DE POIDS SEC DES MOULES NATIVES (INTERTIDALES) ET TRANSPLANTÉES (EN CAGES).....	267
TABLEAU 36 – CONCENTRATIONS DE HAP EN MG KG <sup>-1</sup> (POIDS HUMIDE) D'ÉQUIVALENT TOXIQUE DE B[A]PY DANS LES MOULES INTERTIDALES ÉCHANTILLONNÉES EN 2006 ET 2009 SELON LA MÉTHODE DE L'USFDA (MÉTHODE MODIFIÉE DEBOLGER <i>ET AL.</i> 1996).....	273
TABLEAU 37 – CONCENTRATION MINIMALE MUTAGÈNE (CMM) (D'APRÈS DURANT <i>ET AL.</i> 1998.) ET FACTEUR D'ÉQUIVALENCE MUTAGÈNE (FEM) POUR LES HAP DE M/Z ÉGALE À 302 ET DU BENZO[A]PYRÈNE QUI SERT DE RÉFÉRENCE .....	274
TABLEAU 38 – CONCENTRATIONS (MG KG <sup>-1</sup> ) ÉQUIVALENT MUTAGÈNE/POIDS SEC) DU B[A]PY ET DE ΣHAP <sub>302</sub> DANS LES MOULES INTERTIDALES DES 9 STATIONS DE LA CAMPAGNE 2009 ET	

POURCENTAGE DE PARTICIPATION AU POTENTIEL MUTAGÈNE DE L'ENSEMBLE DES COMPOSÉS CONSIDÉRÉS .....	275
TABLEAU 39 – MOYENNES ET ÉCART-TYPES (% , POIDS SEC) DES VALEURS TROUVÉES ET DES VALEURS CERTIFIÉES DES ÉCHANTILLONS DE RÉFÉRENCE CERTIFIÉS MESS-3 .....	319
TABLEAU 40 – LISTE DES HAP, DÉRIVÉS ALKYLÉS ET HÉTÉROCYCLES SOUFRÉS ANALYSÉS.....	328
TABLEAU 41 – CONDITIONS OPÉRATOIRES UTILISÉES POUR L'ANALYSE DES HAP PAR CPG-SM.....	329
TABLEAU 42 – PARAMÈTRES OPÉRATOIRES SÉLECTIONNÉS POUR L'ACQUISITION SIM ; SONT PRÉSENTÉS LES 13 GROUPES D'IONS ET LES FENÊTRES DE TEMPS DE RÉTENTION POUR CHAQUE GROUPE ; LES TEMPS DE BALAYAGE « DWELL TIME » SONT DONNÉS POUR CHAQUE ION INDIVIDUEL. ....	331
TABLEAU 43 – CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES UTILISÉES POUR L'ANALYSE PAR CPG-ECD SUR DEUX COLONNES DE POLARITÉ DIFFÉRENTE .....	334



## Résumé

Ce travail de recherche porte sur l'étude de la contamination de la côte libanaise par les composés organiques (HAP, DDE) et par les éléments-trace métalliques (Hg, Pb principalement). Les travaux sur les compartiments sédimentaires et biologiques de la côte libanaise constituent deux parties aux problématiques et aux approches distinctes autour desquelles s'articule cette thèse. Dans la première partie, l'analyse d'une carotte sédimentaire C1 prélevée sur le plateau continental du Sud du Liban a permis de reconstituer l'historique de contamination dans le bassin Levantin. Les analyses de contaminants dans les sédiments de cette carotte combinés à la datation aux  $^{210}\text{Pb}$  et  $^{137}\text{Cs}$  ont permis d'obtenir un enregistrement fiable des variations des dépôts de mercure, de plomb et de HAP sur le plateau continental libanais, dans le bassin Levantin. Bien que les concentrations et les flux soient relativement faibles, une augmentation en deux phases des concentrations est mise en évidence par le profil sédimentaire de C1. La combustion du charbon est identifiée comme source principale de Pb, de Hg et de HAP dans le bassin Levantin entre la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle et la moitié du 20<sup>ème</sup> siècle. Les résultats des ratios isotopiques du Pb et des rapports diagnostiques de HAP appuient ce constat. Les archives sédimentaires dans la carotte C1 fournissent un signal du dépôt de contaminants à l'échelle globale probablement lié aux sources d'émissions atmosphériques en provenance d'Europe Centrale et de l'Est.

Dans la seconde partie, une étude de la contamination par les HAP du littoral libanais est menée suite à la marée noire résultant du conflit armé israélo-libanais en 2006. Une approche de biomonitoring sur trois ans utilisant l'espèce de moules invasives (*Brachidontes variabilis*) a été développée. Les résultats indiquent une décroissance progressive des concentrations de HAP dans l'écosystème intertidal du littoral libanais entre 2006 et 2009. La contamination par les HAP du fioul en zone subtidale en 2007 est nettement plus faible. Cependant la signature des HAP dans les tissus de moules prélevées trois ans après la marée noire indique toujours la présence des composés du fioul de Jiyeh. La contamination est particulièrement persistante dans certaines zones fortement touchées par la nappe de fioul en 2006. Il apparaît que l'état initial pré-marée noire n'a pas été atteint trois ans après la marée noire de Jiyeh. L'examen détaillé de l'évolution spatiale et temporelle de la contamination par les HAP de l'environnement intertidal est présenté dans ce volet de notre étude.

Mots-clés : Bassin Levantin, Méditerranée orientale, côte libanaise, hydrocarbures aromatiques polycycliques, éléments traces métalliques, archives sédimentaires, anthropisation, moules intertidales, *Brachidontes variabilis*, marée noire





## Abstract

This research aims at the study of the contamination of the Lebanese coast by PAHs, DDE, Hg and Pb. The research work is divided into two distinct parts concerning two environmental compartments (sedimentary and biological) and it addresses different questions and approaches. In the first part, the study of a dated sediment core raised from the continental shelf in southern Lebanese coast allowed reconstructing the contamination history in the Levantine basin. The contaminants' analysis as well as  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  datation allowed obtaining a reliable record of mercury, lead and PAHs sedimentary deposition in the Lebanese continental margin in the Levantine basin. Although concentrations and fluxes are relatively low, a two-phase increase of concentration is found using C1 core sedimentary profiles. Coal combustion was identified as the main source of Pb, Hg and PAHs in the Levantine basin between the mid 19<sup>th</sup> and the mid 20<sup>th</sup> century. Ratios of Pb stable isotopes and PAH diagnostic ratios support this assumption. The studied sedimentary archives provide also information on the deposition of contaminants on a global scale possibly related to atmospheric emissions mainly from Central and Eastern Europe.

In the second part of the thesis, the study of contamination by PAHs of the Lebanese coast was undertaken following an oil spill in the south of Lebanon, which occurred after the bombardment by the Israeli military of the electric power plant in Jiyeh in 2006. We have set-up a biomonitoring program with an invasive mussel species (*Brachidontes variabilis*) over a three-year study. Results indicate a progressive decrease of PAH concentrations in the intertidal ecosystem of the Lebanese coast. Contamination of the subtidal zone in 2007 by Jiyeh fuel oil was significantly lower. However, Jiyeh fuel oil signature was still detectable in mussel tissues even three years after the oil spill. Contamination was found to be particularly persistent in some of the highly oiled sites. It appears that pre-spill state was still not reached even three years following the oil spill. Detailed investigation of spatio-temporal changes of intertidal mussels contamination by PAH is also presented in this part of the thesis.

Keywords : Levantine Basin, Eastern Mediterranean, Lebanese coast, polycyclic aromatic hydrocarbons, trace metals, sedimentary archives, anthropization, intertidal mussels, *Brachidontes variabilis*, oil spill



## Introduction générale

La zone côtière qui se limite à 8 % de la surface des océans, se définit comme un milieu naturel socio-économique essentiel puisqu'elle recèle 85 % des ressources marines exploitées. Il s'agit d'une zone fragile aux interfaces terre/mer, côte/large, colonne d'eau/sédiments. Elle est soumise à la fois aux facteurs environnementaux naturels (forçage à petite et/ou à grande échelle) et aux fortes pressions anthropiques. Les zones littorales et les eaux marines côtières sont intensivement utilisées par l'homme (urbanisation, tourisme, activités portuaires et pêche). Ceci conduit à la dégradation des ressources marines et à la détérioration du milieu côtier de manière générale. Ce milieu, et plus largement, le milieu océanique, s'avère être un réceptacle pour de nombreux contaminants chimiques. Certains contaminants persistants ont intégré les cycles biogéochimiques marins naturels depuis plusieurs décennies.

Du latin « mare medi terra » qui signifie « mer au milieu des terres », la Méditerranée est une mer épicontinentale au carrefour de trois continents. Comme la mer Baltique, les mers « méditerranéennes » constituent des systèmes marins particulièrement vulnérables aux pressions anthropiques. Sur une échelle contemporaine, on note depuis les années 70, une augmentation de la population des pays méditerranéens de 14 % pour la rive Nord et de 101 % pour les rives Sud et Est. Le bassin Méditerranéen concentre actuellement 30 % du transport maritime mondial et 31 % du tourisme mondial (PlanBleu 2000; Courteau 2011). Ce bassin semi-fermé dont les masses d'eau mettent plus d'un siècle à se renouveler subit donc des pressions anthropiques toujours croissantes auxquelles s'ajoutent des bouleversements encore plus importants à venir, liés au changement climatique global. Par ailleurs, quand on évoque ce bassin, on parle plutôt « des Méditerranées ». Ce constat ressort dans la toponymie des différents bassins : mer d'Alboran, bassin Algéro-provencal, mer Tyrrhénienne, mer Adriatique, mer Ionienne, mer Égée et bassin Levantin. Il s'agit d'un espace géographique très fragmenté caractérisé par i) des conditions climatiques diversifiées, ii) des systèmes hydrographiques aux fonctionnements distincts, iii) des distributions démographiques contrastées, notamment entre rives du Nord Ouest et rives du Sud et Sud-Est, iv) des inégalités de développement socio-économiques entre pays limitrophes.

La Méditerranée est au cœur des recherches environnementales européennes depuis la création du plan d'action pour la Méditerranée (PAM) et de l'adoption de la convention de Barcelone, il y a plus de 30 ans (PlanBleu 2000). Les caractéristiques particulières des différents bassins de la Méditerranée empêchent toute généralisation. Ainsi, il s'avère nécessaire de les étudier comme des entités distinctes. Par ailleurs, malgré des progrès considérables, de fortes disparités persistent entre le Sud et le Nord concernant la couverture et le fonctionnement d'un réseau de surveillance pérenne de l'état écologique du milieu marin en Méditerranée. Le Liban se situe parmi les pays du bassin Est qui tentent récemment de combler le manque de données contemporaines et historiques sur leur littoral. Depuis 2003, deux thèses abordant des thématiques directement liées à l'environnement côtier libanais sont nées d'une collaboration entre le CNRS-Libanais et l'Ifremer (Nakhlé 2003; Abi-Ghanem 2008). La présente thèse

s'inscrit dans la continuité de ces travaux, dans le contexte de la convention cadre de coopération scientifique et technique CNRS-Liban/Ifremer ainsi que du programme Cedre « Coopération pour l'Évaluation et le Développement de la Recherche » franco-libanaise.

Dans la présente thèse intitulée « Étude de la contamination de la côte libanaise par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les éléments traces métalliques (ETM) : archives sédimentaires et biomonitoring suite à une marée noire », le travail entrepris répond aux objectifs suivants :

- caractériser le compartiment sédimentaire à la marge continentale de la côte libanaise, reconstruire l'historique de la contamination dans le bassin Levantin et évaluer le degré d'anthropisation de cette zone
- déterminer l'impact de la marée noire de Jiyeh, au Sud du Liban, en termes de contamination par les HAP du compartiment biologique et étudier l'évolution temporelle de cette contamination

Le travail de recherche concerne ainsi deux compartiments distincts : i) les sédiments carottés et recueillis à la marge continentale de la côte libanaise, véritables archives des apports et des processus sur une échelle temporelle étalée et ii) les moules intertidales *Brachidontes variabilis*, organismes filtreurs, intégrateurs de la pollution contemporaine et de ses fluctuations. Trois campagnes de prélèvements ont été effectuées conjointement par Ifremer et le Centre National des Sciences Marines (CNSM) au Liban en 2006, 2007 et 2009. Durant ces campagnes, des prélèvements de moules intertidales ont été effectués. Un suivi temporel a été réalisé par le CNSM sur une station à Batroun. Les prélèvements d'échantillons des moules couvrent la période entre 2006 et 2009. Le mouillage des moules *Brachidontes* en zones subtidale a été réalisé dans le cadre du programme MytiMed à bord du N/O Europe (Genavir/Ifremer). Ce programme vise le développement d'un réseau interrégional de surveillance de la qualité des eaux côtières par des bio-intégrateurs en Méditerranée orientale. Une carotte sédimentaire C1 a été recueillie à la marge du plateau continental libanais également lors d'une campagne MytiMed. Les moyens matériels et humains mobilisés ont été considérables pour la réalisation de la présente étude. Ces travaux ont exigé beaucoup de rigueur lors des phases d'échantillonnage, de transport et de traitement ultérieur afin de parvenir aux résultats escomptés.

Les résultats de cette étude sont présentés dans le manuscrit en deux volets correspondant aux deux thématiques traitées. La première partie présente l'étude de la carotte sédimentaire datée.

Dans cette partie nous examinons :

- Les niveaux en Hg, Pb, HAP et DDE et le degré d'anthropisation à la marge continentale du Liban ;
- L'évolution historique des niveaux de contaminants et de les tendances de dépôt sédimentaire sur plus de 300 ans dans la Méditerranée orientale en une comparaison avec d'autres zones au monde ;
- La représentativité de la colonne sédimentaire étudiée pour l'ensemble du bassin Levantin de la Méditerranée orientale.

Cette étude est soutenue par une recherche bibliographique conséquente menée au préalable. Après l'introduction et la présentation de la stratégie de l'étude, le cadre géographique est présenté, incluant les caractéristiques physiographiques et sédimentaires du bassin Levantin ainsi que les perturbations anthropiques à grande échelle qui l'influencent. Ensuite, un ensemble de sous-chapitres est consacré à l'examen des résultats obtenus permettant la caractérisation du contexte sédimentaire et géochimique de la carotte sédimentaire étudiée. Cette caractérisation se développe sur les trois sous-chapitres suivants : la caractérisation physico-chimique (montrant une granulométrie fine et incluant les profils de proxy et des carbonates), la géochronologie des dépôts marins (basée sur les analyses de radioéléments  $^{210}\text{Pb}$  et  $^{137}\text{Cs}$ ), et la caractérisation de la matière organique (incluant des analyses isotopiques interprétées en termes de source autochtone/allochtone). Les paramètres auxiliaires nous permettent ainsi une caractérisation de la matrice lithogénique et organique de la colonne sédimentaire, de la dynamique sédimentaire et des processus susceptibles d'affecter la stratification et la distribution des contaminants (le dépôt et les processus post-dépositionnels).

Enfin, les quatre derniers sous-chapitres sont consacrés aux contaminants étudiés (Hg, Pb, HAP, DDE) et sont présentés globalement sur un même schéma : un aperçu des connaissances sur le contaminant en Méditerranée suivi par la présentation des résultats d'analyse sur la carotte C1 du bassin Levantin. Ces derniers comprennent : i) un examen des profils sédimentaires, ii) une discussion sur les concentrations contemporaines et préindustrielles, iii) une quantification des flux dépositionnels et des tendances temporelles et, iv) une discussion autour des sources (s'appuyant surtout sur les rapports isotopiques du plomb et les rapports diagnostiques de HAP) et leur évolution avec le temps. La présentation inclut également un aspect comparatif avec des données d'autres zones, notamment celles de la Méditerranée occidentale.

La deuxième partie expose l'étude de la contamination de la côte libanaise par les HAP suite à la marée noire de Jiyeh en 2006. Nous nous penchons sur les points suivants :

- Détermination de l'ampleur spatiale de la contamination par les HAP des milieux intertidal et subtidal de la côte libanaise ;
- Évaluation de la contribution des HAP appartenant à l'empreinte du fioul de Jiyeh par rapport aux HAP d'origine chronique ;
- Étude de la portée temporelle de cette contamination et de l'évolution des concentrations et des signatures des HAP sur les sites étudiés entre 2006 et 2009.

Après une brève introduction, sont présentées : les caractéristiques du déversement pétrolier sur les côtes libanaises, suivies par une présentation de la stratégie de l'étude et de la méthodologie. Les choix concernant l'espèce étudiée (*Brachidontes variabilis*) et les composés analysés (HAP) sont argumentés dans ce paragraphe. Les résultats de cette étude sont exposés dans les paragraphes suivants:

- i) l'évolution spatiale et temporelle de la contamination des moules intertidales sur les neuf stations de la côte libanaise au cours des trois campagnes ; cet examen inclut aussi bien l'évolution des niveaux que les changements des signatures chimiques des HAP;
- ii) un suivi temporel de trois ans sur une station sélectionnée pour sa contamination initiale modérée ; ce suivi permet de décrire la cinétique de décroissance environnementale des HAP sur ce site ;
- iii) une étude comparative entre le milieu intertidal et la colonne d'eau du milieu subtidal ; les interprétations dans cette partie intègrent les résultats d'autres équipes de recherche ayant travaillé également sur la contamination par les HAP des huîtres du milieu subtidal le long de la côte libanaise après la marée noire de Jiyeh;
- iv) une approche qui touche à un aspect sanitaire de cette contamination pétrolière par la présentation des concentrations et leur évolution en termes d'équivalents toxiques et d'équivalents mutagènes.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse ont pu être valorisés par des présentations orales dans le cadre des congrès internationaux (CIESM, Venise 2010, CIEM, Nantes 2010 et ISPAC, Münster 2011). Au terme de ces années de recherche, un premier article scientifique a été soumis à « Environmental Science and Technology » et a été accepté : « Historical records of Hg, Pb and PAH deposition in a dated sediment core from the Eastern Mediterranean » et un second est en cours de préparation en vue d'une soumission à « Marine Pollution Bulletin » : « Contamination of the Lebanese coast by polycyclic aromatic hydrocarbons after Jiyeh oil spill in 2006: three years study ». Une contribution a été apportée à une troisième publication intitulée « The fate of river organic carbon in coastal areas: a study in the Rhone River delta using multiple isotopic ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{14}\text{C}$ ) and organic tracers » actuellement acceptée dans *Geochimica and Cosmochimica Acta* et résultant d'une collaboration avec une équipe multidisciplinaire (Cathalot *et. al*).

---

**Partie I – Archives sédimentaires dans le bassin  
Levantin : biogéochimie et historique  
de l’anthropisation**

---





## Introduction

Les contaminants atmosphériques tels que le mercure (Hg), le plomb (Pb) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont des sources naturelles et anthropiques diverses dans l'environnement marin (Wakeham *et al.* 1980; Nriagu et Pacyna 1988; UNEP 2005). La présence naturelle du plomb et du mercure dans les roches et les émissions de ces métaux et des HAP par les activités des volcans et les feux de forêts se traduisent par la détection de ces contaminants à des niveaux très faibles dans les sédiments millénaires (Weiss *et al.* 1999; Le Roux *et al.* 2003; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011). Ces niveaux sont qualifiés de niveaux naturels ou de fonds géochimiques.

Diverses activités humaines (combustion de biomasse et de fiouls fossiles, incinération de déchets et activités minières et industrielles) ont perturbé des cycles biogéochimiques de ces éléments et de ces composés dans l'environnement, particulièrement depuis le début de la première révolution industrielle (Fernandez *et al.* 2000; Schneider *et al.* 2001; Lamborg *et al.* 2002; Gallon *et al.* 2003; Lima *et al.* 2003; Fitzgerald *et al.* 2007). Leurs niveaux ont sensiblement augmenté dans l'atmosphère et dans les océans à l'échelle globale. L'effet d'anthropisation a pu être démontré jusque dans les zones reculées, mettant en évidence un transport atmosphérique des métaux et des composés organiques sur de longues distances (Laflamme et Hites 1978; Fitzgerald *et al.* 1998; Fernandez *et al.* 2000; Lamborg *et al.* 2002). Les activités liées à l'exploitation du pétrole (le trafic maritime et les activités de forage offshore) constituent également une source particulière de HAP dans les systèmes marins (Youngblood et Blumer 1975).

Les archives sédimentaires marines et lacustres ainsi que la glace et les tourbières ombrotrophes ont servi à étudier les historiques de la contamination et à déterminer les tendances temporelles (Hites *et al.* 1977; Weiss *et al.* 1999; Fernandez *et al.* 2000; Schneider *et al.* 2001; Lamborg *et al.* 2002; Lima *et al.* 2003; Gallon *et al.* 2005; Shotyk *et al.* 2005; Martin *et al.* 2009; Angelidis *et al.* 2011; Heimbürger *et al.* 2012). Le Pb, le Hg et les HAP s'avèrent être des traceurs de l'anthropisation dans les archives sédimentaires des milieux naturels et particulièrement des milieux marins.

Cependant, de telles archives requièrent des conditions spécifiques pour être valides (Azoury *et al.* soumis). D'une part, on recherche des sites où le dépôt se fait sous faible énergie, où la sédimentation est stable et la stratification bien préservée. La période couverte par l'archive sédimentaire doit à la fois être suffisante pour définir des niveaux préindustriels afin d'évaluer l'amplitude de l'anthropisation et avoir une résolution temporelle permettant de lisser les variations à court terme pour obtenir des tendances historiques représentatives. D'autre part, l'influence de la bioturbation et des processus de diagénèse précoce susceptibles d'affecter la mobilité des contaminants dans la colonne sédimentaire doit rester négligeable pour obtenir des enregistrements sédimentaires fiables (Gobeil *et al.* 1995; Ferrand *et al.* 1999; Di Lauro *et al.* 2004; Gallon *et al.* 2005; Miralles *et al.* 2006). Ces conditions sont rarement accomplies dans

leur ensemble. Pour cette raison, il y a relativement peu de données sur l'historique sédimentaire de la contamination.

Une des questions traitées par cette recherche est l'identification et la quantification des sources des contaminants en milieu marin côtier. Ces connaissances permettent de mieux comprendre les bilans et les voies de transport à grandes échelles des contaminants. Ces études apportent également des éléments de réponses pour juger l'efficacité des mesures visant à restreindre la contamination chimique et ses impacts dans l'environnement.

Les différents gisements de Pb possèdent des signatures isotopiques distinctes. En effet, la composition isotopique du plomb diffère entre les diverses sources naturelles et anthropiques et permet une discrimination de ces sources en fonction de leurs origines géographiques à partir des mesures effectuées dans le milieu récepteur (Ferrand *et al.* 1999; Bollhofer et Rosman 2001; Roussiez *et al.* 2005; Miralles *et al.* 2006 ; Gallon *et al.* 2003 ; Gobeil *et al.* 1995). La détermination des signatures isotopiques du Pb est un outil puissant depuis deux décennies de recherche environnementale.

Les HAP couvrent une large gamme de propriétés physiques et chimiques et ont ainsi des modes de transport divers et des comportements spécifiques dans l'environnement et dans la colonne sédimentaire (Karickhoff 1981; McGroddy *et al.* 1996; Dachs *et al.* 2002). Ces composés d'origine naturelle et anthropique ont également de nombreuses signatures chimiques dans l'environnement qu'il convient de résoudre pour mieux comprendre cette contamination (Benner *et al.* 1995; Budzinski *et al.* 1997; Yunker *et al.* 2002; Lima *et al.* 2005). Leur caractère ubiquiste, le lien direct avec les divers processus de combustion et l'utilisation des énergies fossiles au monde, rendent cette étude de la contamination de l'environnement par les HAP encore plus importante. Récemment, les études sur les HAP touchent également à des questions plus fondamentales, concernant par exemple le bilan du carbone organique à l'échelle globale ou encore le changement climatique. On recherche ainsi la répartition de la matière organique fossile, en utilisant les techniques qui s'appuient sur le radiocarbone et sur les analyses d'autres traceurs, tel que le carbone suie (Gustafsson et Gschwend 1997; Cathalot soumis ).

Peu de données existent sur la distribution des contaminants sédimentaires en Méditerranée orientale. Les études sont souvent menées en zones côtières et sont focalisées sur les « points chauds ». En ce qui concerne la côte libanaise, les études menées jusqu'à présent sont limitées aux sédiments de surface en zones côtières (Shiber 1980; Nakhle 2003; Nassif 2004) ou à des carottes sédimentaires courtes et non datées (Abi-Ghanem 2008). Il existe donc un sérieux manque de données au niveau local et régional. De telles données, dans diverses zones géographiques, associées à des conditions sédimentaires appropriées, sont essentielles pour élargir les connaissances sur les niveaux de références des contaminants et sur leurs bilans globaux.

Le travail exposé dans ce volet de la thèse a pour objet l'étude d'une carotte sédimentaire prélevée à la marge du plateau continental du bassin Levantin en Méditerranée orientale. Pour

retracer et comprendre les changements historiques liés à l'anthropisation, nous nous intéressons en particulier aux profils sédimentaires datés de Hg, Pb, HAP et DDE. Plus largement l'investigation de la carotte C1 permet de caractériser la zone d'étude en termes de dynamique et de d'évolution géochimique du dépôt sédimentaire dans le bassin Levantin.

Nous nous penchons d'abord sur les caractéristiques physico-chimiques (granulométrie, porosité, traceurs clastiques et redox) et biologiques (carbonates, cadmium, et paramètres liés à la matière organique : CO, NT,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , C/N) de la carotte C1 associés à la matrice lithogénique et à la matière organique qui forment cette colonne sédimentaire. Cette partie est très riche en informations concernant le dépôt des sédiments et les processus affectant ce dépôt ou se produisant dans la phase post-dépositionnelle. Généralement, les processus diagénétiques s'avèrent être des facteurs-clé affectant la distribution des contaminants.

Une bonne stratification des sédiments est également démontrée dans la colonne sédimentaire étudiée. Nous déterminons le taux de sédimentation et nous utilisons un modèle de datation mixte basé sur les mesures de  $^{210}\text{Pb}$  et validé par le profil de  $^{137}\text{Cs}$ . C'est en s'appuyant sur cette datation qu'est reconstitué l'historique de la contamination par le Pb, le Hg, les HAP et le p,p'-DDE dans le bassin Levantin.

La dynamique de la contamination dans notre site d'étude est appréciée par la quantification des concentrations et des flux des différents contaminants. Ces données nous permettent également de fournir des tendances temporelles pour tous les contaminants étudiés. Enfin, nous déterminons les niveaux préindustriels et estimons les facteurs d'enrichissement du Pb, du Hg et des HAP dans la carotte C1. Nous nous intéressons également à l'identification des sources des divers contaminants et à leur évolution temporelle en s'appuyant d'une part sur les ratios isotopiques du plomb ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ), d'autre part sur la composition et les ratios isomériques de HAP dans la carotte C1. Ces résultats sont confrontés à des données obtenues en Méditerranée ou dans d'autres régions du monde afin de situer notre zone d'étude à l'échelle régionale et mondiale.



# 1. Stratégie de l’étude et méthodologie

## 1.1. Prélèvement des carottes sédimentaires

### 1.1.1. Site de prélèvement

Les carottes sédimentaires homologues C1 et C2 ont été prélevées à bord de N/O l’Europe (Genavir/Ifremer) en Juillet 2007. Le prélèvement a eu lieu à l’extrême Est du bassin Levantin ( $33^{\circ}26'37.3''N$  et  $35^{\circ}08'21.1''E$ ) à 300 m de profondeur. Le site de prélèvement se trouve sur plateau continental, dans la partie sud de la côte libanaise, à une latitude légèrement au nord de Tyr (Sour).

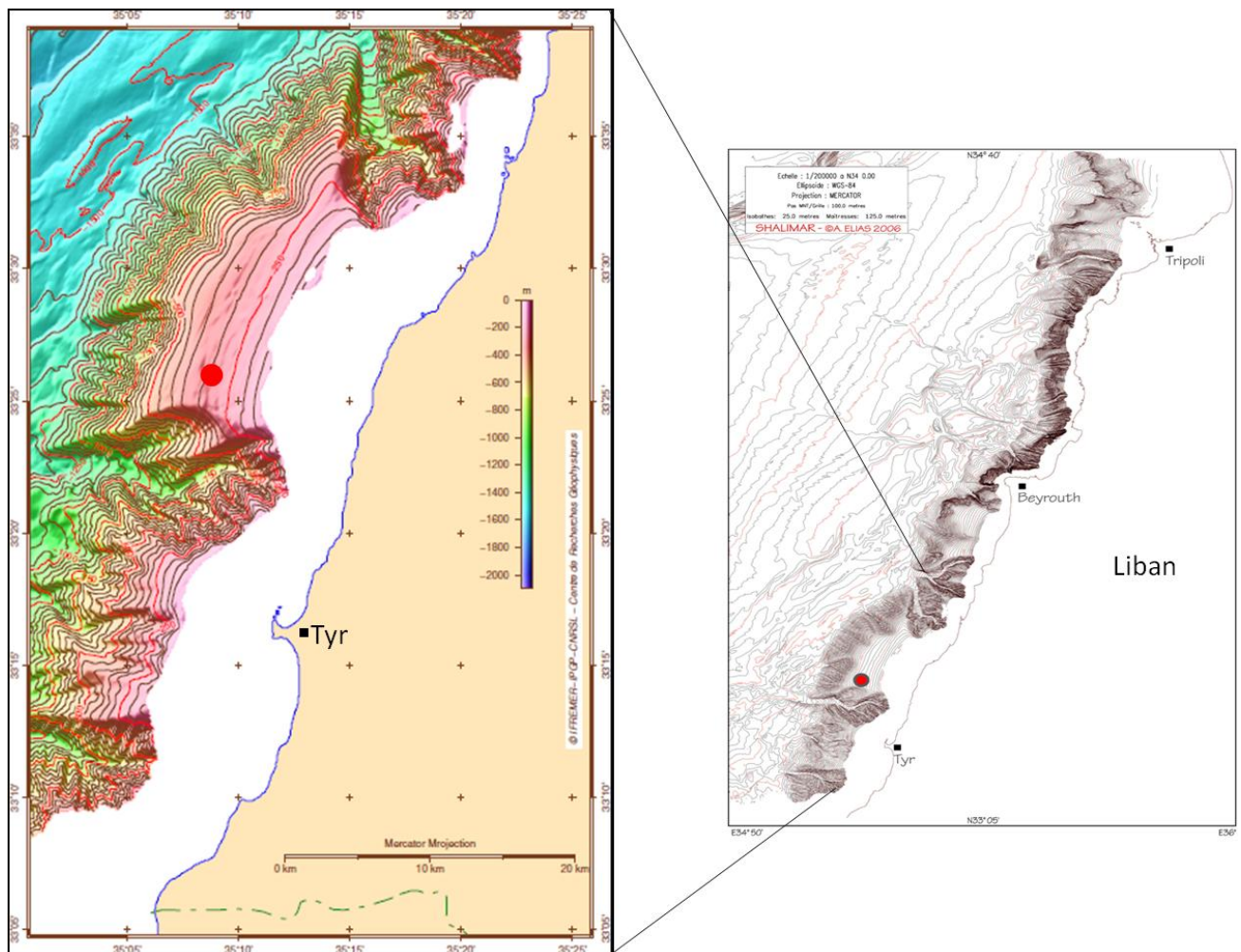


Figure 1 – Site de prélèvement des carottes sédimentaire localisé à l’extrême Est du bassin Levantin, sur le plateau continental du sud du Liban (d’après Elias 2006, campagne SHALIMAR)

Ce site a été choisi loin des canyons et se situe sur une zone où le plateau continental, généralement très étroit, est un peu plus étalé. La carte bathymétrique (Figure 1) fournie par le CNRS-L-Centre de Recherches Géophysiques/Ifremer-IPGP montre que cette zone, où la pente débute à l’isobathe 500 m, se trouve entre deux canyons où des pentes abruptes très proches du

littoral commencent vers l’isobathe 250 m. La zone d’étude est soumise à des courants marins dominants en direction Nord. D’après Krom *et al.* 1999a, cette zone serait soumise à des apports sédimentaires conséquents du Nil et les dépôts sédimentaires des fleuves locaux sont supposés relativement faibles (cf. par.2.2). Les caractéristiques du site de prélèvement suggèrent un transport et un dépôt sédimentaire à faible énergie et un effet « entonnoir » réduit. Ces conditions permettent d’obtenir des sédiments relativement bien stratifiés et préservés ayant une faible sédimentation et donc susceptibles de couvrir un large intervalle temporel. Ceci suppose également un découpage très fin afin d’avoir une bonne résolution temporelle, nécessaire pour une bonne qualité des enregistrements sédimentaires.

### 1.1.2. Échantillonnage et transport

L’échantillonnage a été effectué par simple gravité à l’aide d’un carottier en acier inoxydable (Gemax; Figure 2) muni de deux tubes de 80 cm de long et de 10 cm de diamètre. Une fois récupérées, les carottes sédimentaires ont été maintenues en position verticale et congelées à  $-40^{\circ}\text{C}$  et transportées au LBCO-Ifremer à Nantes.



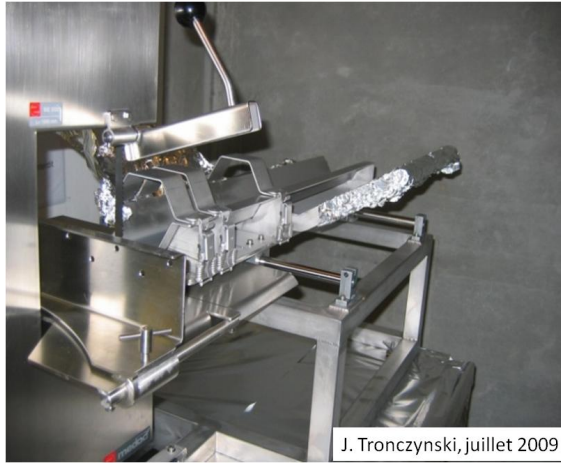
Figure 2 – Carottier Gemax utilisé pour le prélèvement des carottes C1 et C2 sur le plateau continental libanais

## 1.2. Préparation et analyse des échantillons de sédiments

### 1.2.1. Découpage des carottes C1 et C2

Les carottes sédimentaires ont été extrudées des tubes en acier par chauffage doux de la surface latérale. L’opération a eu lieu en chambre froide à  $-5^{\circ}\text{C}$  de sorte que les carottes sédimentaires extraites restent congelées pendant le découpage. Le découpage est effectué en condition propre à l’aide d’une scie à ruban avec lame à dents de carbure montée sur une table en inox (conçue par le LBCO/Ifremer) munie d’un système coulissant. L’ensemble a été conçu en

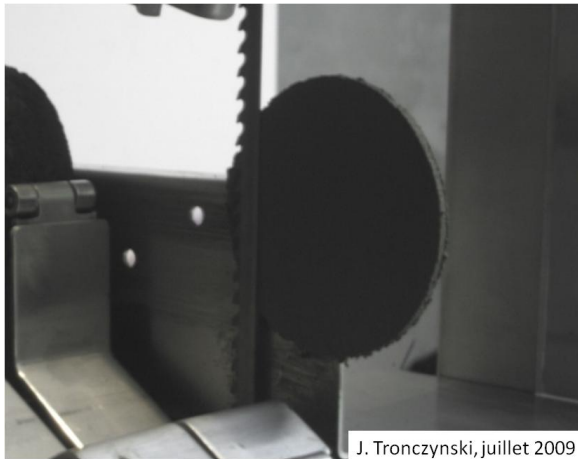
évitant l'utilisation de graisse et le montage a été nettoyé à l'eau Milli-Q-UV et au méthanol de qualité Pestipur. La lame à dents de carbures placée sur la scie est de 0,63 mm d'épaisseur.



a



b



c



d

Figure 3 – Photos du laboratoire et du matériel de découpage. Dans le panneau du haut sont représentés le système scie/ table en acier inox (a) et la chambre froide où est effectué le découpage (b) ; dans le panneau du bas sont représentés le découpage d'un horizon de C1 (c) et le conditionnement des sédiments découpés (d).

Les carottes sédimentaires ont été découpées en tranches de 0,5 cm d'épaisseurs dans les 20 premiers centimètres puis, en tranches de 1 cm d'épaisseur entre la profondeur de 20 cm et le fond. La longueur de la carotte a été mesurée toutes les 10 tranches pour effectuer une évaluation de la perte de sédiment due à l'épaisseur de la lame. Le matériel et la lame de la scie ont été régulièrement nettoyés au méthanol. Les tranches découpées sont ensuite conditionnées dans des bocaux en verre calcinés à 450°C. Au préalable, une aliquote est échantillonnée pour la mesure de la porosité. Les sédiments ont été congelés à -20 °C puis lyophilisés. Une aliquote destinée aux analyses granulométriques a été prélevée. Les échantillons ont été tamisés à 2 mm (de rares particules ont été retenues dans le tamis) et les sédiments tamisés ont été broyés au mortier en agathe. Chaque échantillon homogénéisé a été séparé en aliquotes destinées aux

analyses élémentaires (C, H, N), aux mesures des radioéléments, aux analyses des éléments métalliques et des isotopes stables de Pb et aux analyses des contaminants organiques.

### 1.2.2. Bilan des observations visuelles

L’examen visuel de la carotte C1 tout au long du découpage a permis d’identifier un lithofaciès homogène de boue de couleur brun clair (Figure 4). Cette caractéristique suggère un apport continu de particules fines (en partie en provenance du Nil d’après Krom *et al.* 1999a).



Figure 4 – Tranche de sédiments obtenue lors du découpage de la carotte sédimentaire C1

L’examen de la surface de la carotte C1 montre une absence d’organismes vivants et même de squelettes mis à part quelques microfragments de coquilles. L’absence de macrofaune indique une faible bioturbation à la surface. Nous n’avons pas observé de couches de sédiments de couleur noire et aucune odeur de gaz soufré n’a pu être détectée, même dans le fond de la carotte, ce qui suggère une dégradation anoxique de la matière organique très limitée ou inexistante. De plus, le sable et les débris plus grossiers en provenance du littoral sont quasi absents. Les coupes transversales (Figure 4) montrent bien un aspect lisse, fin et homogène.

### 1.2.3. Analyse des radionucléides et datation de la carotte

Les mesures des radioéléments ont été réalisées sur des aliquotes (près de 3g) d’horizons de sédiments sélectionnés de la carotte C1 par Dr. S. Schmidt de l’université Bordeaux I (UMR 5805 EPOC). Les analyses de  $^{210}\text{Pb}$  (46,5 Kev), le  $^{226}\text{Ra}$  (351 Kev) et le  $^{137}\text{Cs}$  (661 Kev) se font par comptage gamma direct utilisant un détecteur germanium (Canberra, Ge volume 280 cm<sup>3</sup>). Le détecteur est optimisé pour réduire le bruit et son efficacité est déterminée par analyses de standards IAEA standards (RGU-1, RGTh-1; SOIL-6) (Schmidt *et al.* 2009). La fraction de



$^{210}\text{Pb}$  supporté est mesurée par son précurseur de la chaîne de radioactivité, le  $^{226}\text{Ra}$ . Le  $^{210}\text{Pb}$  en excès est calculé pour chaque horizon analysé par soustraction de l'activité du  $^{226}\text{Ra}$  de l'activité du  $^{210}\text{Pb}$  total. Les erreurs de comptage du  $^{210}\text{Pb}$  et du  $^{226}\text{Ra}$  et par suite du  $^{210}\text{Pb}$  en excès varient entre 4,6 et 23%. L'erreur est plus importante dans les horizons les plus profonds. La masse des sédiments a été corrigée pour le contenu en sel en supposant une salinité de 38 g/l dans l'eau interstitielle.

#### 1.2.4. Analyse de la composition élémentaire (C, N) et détermination de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{15}\text{N}$

##### 1.2.4.1. Principe

Cette analyse repose sur le principe de la combustion éclair à haute température (1800 °C) de la matière organique sous courant d'oxygène. Cela assure une conversion instantanée et quantitative de l'échantillon et de ses composés élémentaires en gaz de combustion. Dans l'analyseur, les gaz primaires de combustion de la matière organique sont entraînés par l'hélium (gaz vecteur) et passent au travers des catalyseurs (oxydation/réduction) pour former à la sortie du four de combustion les gaz  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{SO}_2$ . Les gaz ainsi obtenus, sont alors séparés par une colonne de chromatographie et détectés par conductibilité thermique (catharomètre).

##### 1.2.4.2. Préparation des échantillons, analyses et calculs

Les mesures du carbone total et organique, de l'azote et du  $^{13}\text{C}$  et du  $^{15}\text{N}$  ont été réalisées sur les sédiments de la carotte C1 au sein du laboratoire de l'UMR 6250 « Littoral, Environnement et Société » de La Rochelle et au LBCO/IFREMER. Le dosage du carbone organique est mené sur une faible quantité (25 à 50 mg) de l'échantillon de sédiment réservé à cette analyse. Les échantillons sont séchés à l'étuve (60 °C). Trois réplicats de 1 à 2 mg sont prélevés et pesés dans des capsules d'argent sur une microbalance électronique. Avant l'analyse du carbone organique, les échantillons de sédiments sont décarbonatés. La décarbonatation est réalisée par application directe de HCL 0,5N et séchage à l'étuve. L'opération est répétée jusqu'à ce que l'effervescence cesse. Les capsules d'argent sont ensuite refermées et prêtes pour l'analyse du carbone organique. Les échantillons destinés à l'analyse du carbone total et l'azote sont préparés en triplicatas dans des capsules en étain et ne sont pas soumis au traitement acide. Une attention particulière est consacrée à la propreté du matériel utilisé puisque les quantités analysées sont très faibles et sont susceptibles d'être contaminées par des particules ambiantes. La précision analytique est de 1% (n = 10) pour le carbone et l'azote.

Le ratio atomique de Corg/Ntot est calculé en convertissant les masses en masses molaires. Le carbone inorganique (CI) est calculé par soustraction du carbone organique (CO) du carbone total et l'estimation du pourcentage de carbonate est obtenue comme suit :

$$\% \text{CaCO}_3 = \% \text{CI} * 100 / 12$$

Les mesures de  $\delta^{13}\text{C}$  et de  $\delta^{15}\text{N}$  ont été effectuées de manière simultanée avec l'analyse du carbone et de l'azote total par couplage d'un spectromètre de masse (Delta V Advantage de marque Thermo Scientific) à l'analyseur élémentaire (Flash EA 1112 également de marque Thermo Scientific). L'appareillage est calibré avec différents standards de l'IAEA ; pour le  $^{13}\text{C}$  (USGS 24, NBS 21, IAEA 600 et IAEA-CH-6) et pour le  $^{15}\text{N}$  (IAEA 600, IAEA-N-1, IAEA-N-2, IAEA-NO-3). La précision des mesures (écart-type sur 10 échantillons de standards consécutifs et de même masse) est  $< 0.15$  pm. L'étalon standard Vienna PeeDee Bilemnite (VPDE) et de l'azote atmosphérique sont utilisés pour calculer les ratios isotopiques de carbone et d'azote exprimés par la notation standard, à savoir la déviation en ‰ par rapport à ces standards. Le calcul se fait comme suit :

$$\delta X = [(R_{\text{éch}}/R_{\text{stand}}) - 1] \times 1000 \text{ ‰}$$

### 1.2.5. Analyse granulométrique

Les mesures ont été réalisées par le Pôle analytique des Eaux – Laboratoire d'analyse Brest Océan par diffraction laser (faisceau laser de 750 nm) avec un appareil Beckman-Coulter LS-200. Après homogénéisation manuelle d'un échantillon de sédiment lyophilisé et mise en suspension d'une quantité nécessaire à l'analyse dans de l'eau distillée, la mesure par diffraction laser de la granulométrie de 0 à 125  $\mu\text{m}$  s'effectue par voie humide, en présence d'ultrasons. Les résultats sont exprimés en % volume/volume de chacune des classes granulométriques suivantes :  $< 2 \mu\text{m}$ , 2 – 10, 10 – 25, 25 – 63, 63 – 125  $\mu\text{m}$

### 1.2.6. Teneur en eau des sédiments

Cette mesure est réalisée sur le sédiment conservé dans un pilulier fermé à une température d'environ 4°C le plus rapidement possible pour éviter les pertes par évaporation (Tronczyński *et al.* 2005). La détermination se fait par pesée d'un échantillon de sédiment humide ( $m_H$ ) et après séchage de cet échantillon à 105°C ( $m_S$ ). La teneur en eau ( $T_{\text{eau}}$ ) est calculée par la différence des masses pesées et est exprimée en % :

$$T_{\text{eau}} = \frac{(m_H - m_S) \times 100}{m_H}$$

### 1.2.7. Analyse des contaminants organiques et métalliques

Ces analyses sont effectuées aux laboratoires LBCO (Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Organiques) et LBCM (Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Métalliques) à l'Ifremer à Nantes. Les descriptions détaillées de ces techniques et les données de contrôle de qualité sont présentées en annexe I.

## 2. Le bassin Levantin : cadre géographique de l'étude

### 2.1. Contexte physiographique et hydrographique

#### 2.1.1. Situation géographique, bathymétrie et climat

Le bassin Levantin est le sous-bassin qui se situe le plus à l'Est de la Méditerranée. Il s'agit d'un bassin semi-fermé. Il est bordé au Sud par le plateau continental du Nord de la Lybie et de l'Égypte, à l'Est par les plateaux continentaux de la Palestine, d'Israël, du Liban et de la Syrie, et, au Nord, par la Turquie. Les îles de l'arc hellénique délimitent également ses frontières avec la mer Ionienne et la mer Égée. La Méditerranée de l'Est communique cependant avec d'autres masses d'eau par des détroits ; avec la partie occidentale de la Méditerranée par le détroit de Sicile, avec la mer Noire par le détroit des Dardanelles et avec la mer Rouge par le canal de Suez depuis 1869. Le bassin Levantin est le plus étiré de la Méditerranée. Il se caractérise par une étroitesse des plateaux continentaux à l'exception du delta du Nil (Figure 5). Au niveau de la côte libanaise, Elias *et al.* 2007 ont noté la présence d'une isobathe de 100 m située à 8 ou 10 km du rivage du Liban-Sud, et à plus de 20 km à l'extrême-Nord du pays. Une pente abrupte sépare les isobathes de 100 et de 200 m délimitant ainsi le plateau continental.

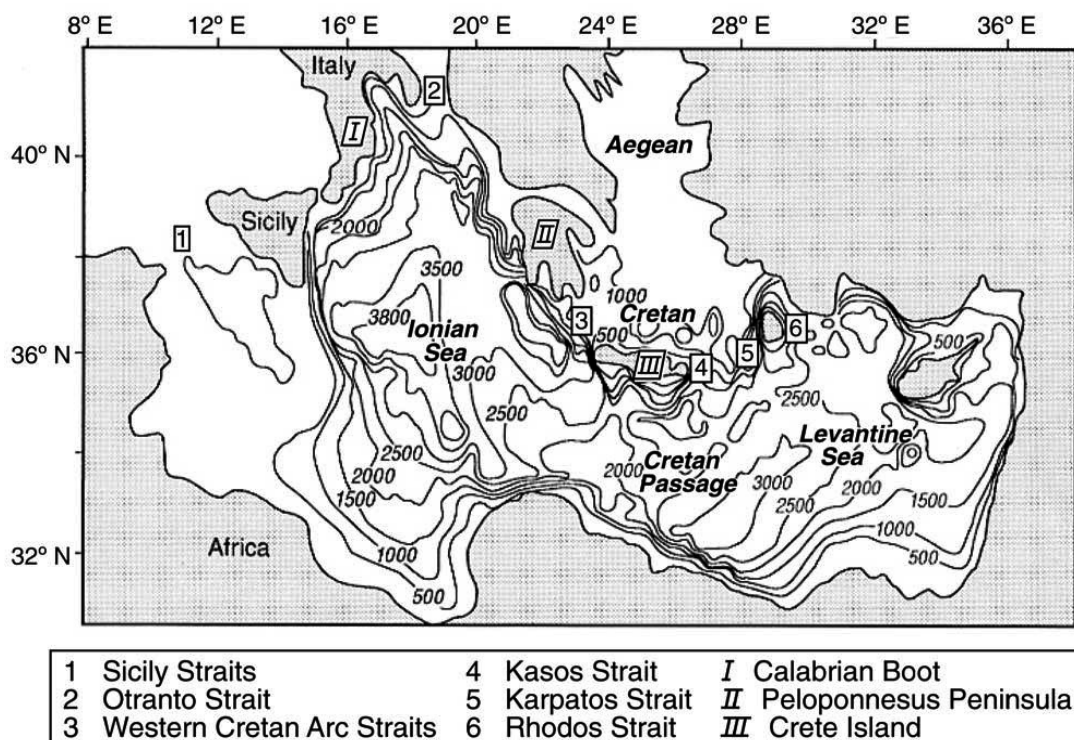


Figure 5 – Configuration et bathymétrie du bassin oriental de la Méditerranée. Les noms des sous-bassins et des détroits sont donnés (Malanotte-Rizzoli *et al.* 2003)

La Méditerranée est caractérisée par des températures chaudes, des hivers pluvieux et des étés secs. Le contraste de pluviométrie été/hiver augmente vers le Sud et vers l'Est (Ludwig *et al.*

2009). Le bassin Levantin est entouré par une zone au climat aride, ce qui a pour conséquences des apports fluviaux réduits et une salinité supérieure au reste de la Méditerranée (Galil et Zenetos ; Allenbach 2004; Weber *et al.* 2004). D'ailleurs un gradient ascendant de températures et de salinité est noté entre le détroit de Gibraltar et le bassin Levantin. Les températures moyennes à la surface de ce dernier sont de 16°C et 26 °C pour les périodes hivernales et estivales et la salinité est de 39 ‰ (Malanotte-Rizzoli et Emereev 1998; UNEP 2010b). Ses côtes sont largement peuplées ; la densité de population la plus élevée en Méditerranée (> 20 000 hab./km<sup>2</sup>) est enregistrée dans le Delta du Nil (Ludwig *et al.* 2009). Des panaches d'eaux usées provenant de métropoles côtières sont les témoins de l'expansion démographique dans ces villes au cours des dernières décennies. Projets d'urbanisation continus, activités industrielles et agricoles ont généré des eaux usées souvent rejetées dans la Méditerranée sans traitement au moins jusqu'en 2010 (ex. Égypte, Palestine, Liban, Israël) (Weber *et al.* 2004; UNEP 2010b).

### 2.1.2. Eaux oligotrophes du bassin Levantin

Cette région de la Méditerranée est également réputée pour ses eaux ultra-oligotrophes (Berman *et al.* 1984; Krom *et al.* 1993; Krom *et al.* 2005). Les taux de productivité primaires sont près de trois fois inférieurs à celles de la Méditerranée du Nord-Ouest (Turley 1999). Quelques concentrations côtières élevées en chlorophylle-a sont observées de façon continue entre le Delta du Nil et la côte turque selon les images de ChlaseaWIFS (Weber *et al.* 2004) mais ne s'étendent pas plus au large. Le plateau continental étroit est une des causes physiques de cette caractéristique puisqu'il réduit le recyclage nutritionnel (Berman *et al.* 1984). La pauvreté en nutriments dans le bassin Est de la Méditerranée est également due à la circulation anti-estuarienne Ouest-Est qui transporte les nutriments des eaux profondes vers l'Atlantique Nord (Herut *et al.* 2000). En fait, le bassin Est est plutôt considéré comme une source de nutriments pour le bassin Ouest puisque la dynamique physique du premier est en faveur d'un tel transfert (De Madron *et al.* 2011). Enfin, la stratification thermique accrue en Méditerranée orientale empêche la remontée des nutriments (De Madron *et al.* 2011).

Quatre masses d'eau sont identifiées dans le bassin Levantin : les eaux de surface levantines, les eaux de l'Atlantique, les eaux intermédiaires levantines et les eaux profondes (Hecht *et al.* 1988). Les propriétés des deux premières varient avec les saisons. Les 100 m d'eau de surface sont bien mélangés en hiver et montrent une stratification pendant le restant de l'année restreignant la couche de mélange à 25 m (Herut *et al.* 2000). Les eaux profondes de la Méditerranée de l'Est possèdent un rapport nitrate : phosphate particulièrement fort (~ 28 : 1) conduisant à une productivité primaire limitée par le phosphore (Krom *et al.* 1991). En été les concentrations de phosphates en zone euphotique sont inférieures à la limite de détection (Krom *et al.* 1993). Les apports en nutriments au bassin Levantin ont subi des variations plus ou moins importantes au cours des dernières décennies coïncidant avec une diminution des précipitations et une augmentation de la température dans la région (Ludwig *et al.* 2009). Ces

variations des budgets en eau douce et en nutriments dans les parties Nord et Sud du bassin Levantin entre les années 1963 et 1998 sont exposées dans le Tableau 1.

Tableau 1 – Intervalles (1963 – 1998) des budgets d'eau douce, d'azote, de phosphore, de silice dans le bassin Levantin Nord et Sud (d'après Ludwig *et al.* 2009)

	Bassin Levantin Nord	Bassin Levantin Sud
<b>Eau douce*</b>	24 – 20	34 – 16
<b>N (<math>10^3 \text{ t a}^{-1}</math>)</b>	12 – 42	16 – 78
<b>P (<math>10^3 \text{ t a}^{-1}</math>)</b>	5,9 – 3,7	1,2 – 3,6
<b>Si (<math>10^3 \text{ t a}^{-1}</math>)</b>	103 – 11	75 – 79

\*Moyennes 1960 – 1969 et 1991 – 2000

Les apports de poussières sahariennes sont également responsables de dépôts de nutriments dans le bassin Levantin (Herut *et al.* 1999; Migon *et al.* 2001; Guieu *et al.* 2002). En effet, les principaux apports d'azote et de phosphore au bassin oriental sont atmosphériques et majoritairement transportés par les poussières sahariennes ; ils comptent pour 60 – 70 % et 30 – 50 % de l'azote (N) et du phosphore (P) biodisponible, respectivement (Krom *et al.* 2004). Carbo *et al.* 2005 suggèrent que des apports en P dans le bassin Levantin sont en augmentation, possiblement à cause d'une augmentation des fréquences et des durées des tempêtes sahariennes au cours des dernières décennies coïncidant avec une sécheresse à long terme dans la zone du Sahel (Goudie et Middleton 2001; Markaki *et al.* 2003; Ganor *et al.* 2010). Cette augmentation, contrairement à celle de l'azote, déjà en excès, est susceptible de promouvoir la productivité primaire (Carbo *et al.* 2005).

Malgré la sévère pauvreté du bassin Est en ce qui concerne les nutriments et la matière organique, des “points chauds” sont toutefois identifiés. En effet, des cas d'eutrophication ont été localement notés pendant les 20 dernières années dans des aires telles que les zones portuaires au Liban ou en Égypte ou des zones côtières adjacentes aux grandes villes en Turquie et en Israël et dans le Delta du Nil (Turley 1999; UNEP 2010b).

### 2.1.3. Circulation marine

La circulation de la Méditerranée est déterminée par les échanges d'eau et de chaleur avec l'atmosphère et les échanges d'eau et de sel avec les autres bassins communicants. En effet, la circulation thermohaline à l'échelle du bassin méditerranéen est contrôlée par le vent et par les budgets négatifs de température et d'eau douce (UNEP 2010b).

Les conditions climatiques en Méditerranée sont telles que l'évaporation est en excès par rapport aux précipitations et aux apports riverains (Millot et Taupier-Letage 2005). Les eaux de l'Atlantique étant les moins denses, elles constituent la circulation de surface qui décrit un circuit dans le sens cyclonique le long des pentes continentales dans l'ensemble des bassins de la Méditerranée (De Madron *et al.* 2011). Dans le bassin Est, elles longent les côtes libyennes et égyptiennes puis tournent brusquement vers le Nord longeant les côtes palestiniennes, israéliennes, libanaises et syriennes et bifurquent pour longer la Turquie en direction du bassin Ouest (Figure 6). Lors de leur transit, leur salinité augmente fortement en raison de la forte

évaporation par rapport aux faibles apports d’eau douce par les précipitations ou les fleuves. Le refroidissement qui se produit en plus dans la partie Nord de la Méditerranée en hiver augmente leur densité ce qui provoque leur coulage vers les profondeurs (Millot et Taupier-Letage 2005).

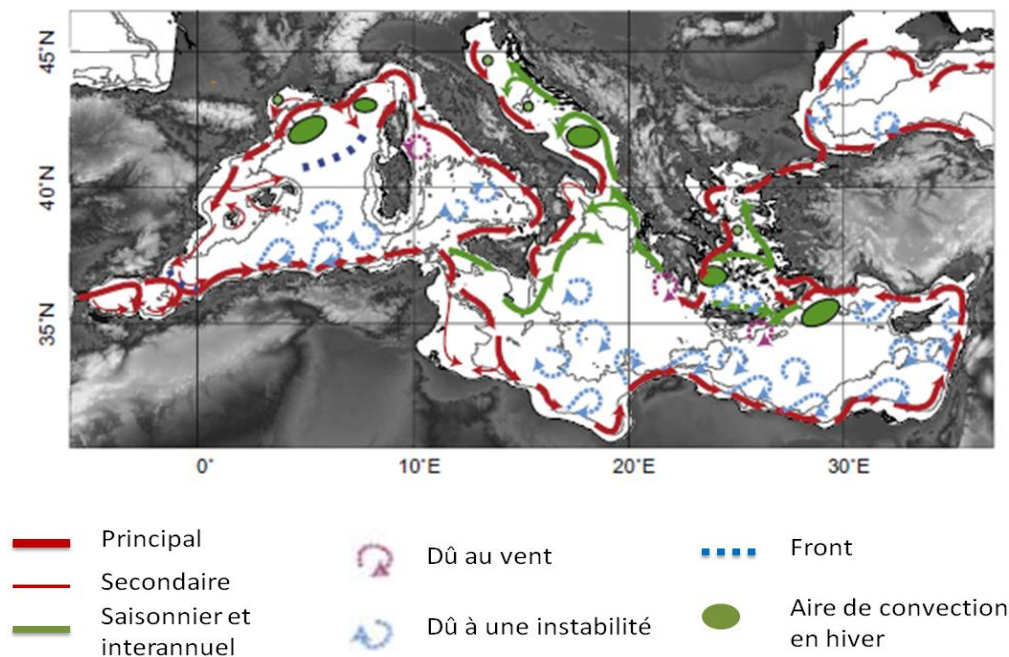


Figure 6 – Circulation des eaux de surfaces (d’après De Madron et al. 2011, figure redessinée d’après Millot et Taupier-Letage 2005)

Les variations interannuelles et saisonnières influencent largement les dynamiques locales des courants côtiers (UNEP 2010b; De Madron *et al.* 2011). La topographie peut également créer des caractéristiques particulières à chaque zone côtière. Sur la côte israélienne et libanaise, le courant géostrophique en direction du Nord est prédominant (Rosentraub 1995). Il est particulièrement fort en été et en hiver (jusqu’à  $40 \text{ cm s}^{-1}$ ). En revanche, en automne et au printemps, il est plus faible et alterne de direction (Rosentraub 1995). Sur la côte libanaise en particulier, des études font état de courants faibles alternant de direction sous l’effet du vent et de la topographie locale, ce qui affecte la dispersion de matières en suspension (SOGREAH 1965; Goedicke 1973; Nakhlé 2003; Nassif 2004). Dans le reste du bassin levantin, plusieurs tourbillons récurrents sont observés à cause du vent (ex. Ierapetra et Pelops) et de la bathymétrie (les tourbillons au dessus du mont sous-marin Ératosthène). Ces tourbillons sont dans le sens anticyclonique et favorisent une stratification contrairement aux tourbillons au sens anti-horaire (De Madron *et al.* 2011). La réponse rapide ( $< 10$  ans) des propriétés des eaux profondes de la Méditerranée de l’Ouest aux changements survenus dans le bassin Est vers le début des années 1990 montre l’instabilité de la circulation thermohaline et les interactions à court terme entre les deux bassins (De Madron *et al.* 2011).

### 2.1.4. Circulation des masses d'air

Les voies de transports principales de particules dans la région méditerranéenne sont présentées dans la Figure 7 extraite de Kallos *et al.* 2007.

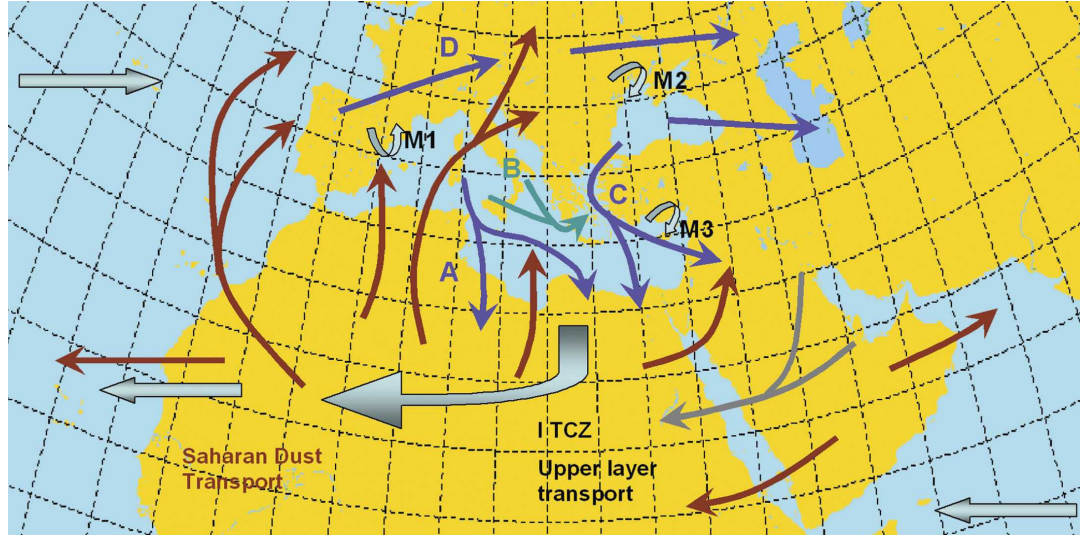


Figure 7 – Voies caractéristiques des transports de masses d'air dans la région euro-méditerranéenne, les flèches bleues et vertes (A, B, C, D) indiquent le transport de polluants ; les flèches grises concernent le transport de polluants dans une couche plus haute et les flèches M1, M2, M3 correspondent à une recirculation thermique; les flèches rouge-marron indiquent le transport des poussières sahariennes

Il y apparaît clairement que les masses d'air en provenance d'Europe traversent de longues distances pour atteindre la Méditerranée orientale, le Moyen-Orient et l'Afrique du Nord (voies A, B, C) (Katsoulis et Whelpdale 1990; Luria *et al.* 1996; Millan *et al.* 1997; Tov *et al.* 1997; Gangoiiti *et al.* 2001; Kallos *et al.* 2007) et ce durant toutes les saisons affectant la qualité de l'air des zones concernées. L'échelle temporelle de ces voies de transport est de 2 à 3 jours.

En ce qui concerne le transport des polluants, l'étude des masses d'air montre, surtout durant les périodes chaudes, une dynamique orientée de l'Europe de l'Est, où les émissions sont moins régulées que le reste de l'Europe, vers le Moyen-Orient et l'Afrique du Nord en passant par la mer Adriatique (Kallos *et al.* 2007). D'autre part, des poussières sahariennes passent fréquemment au-dessus de la Méditerranée orientale en automne et au printemps (Ganor et Mamane 1982; Kocak *et al.* 2004) transportées par des cyclones (Goudie et Middleton 2001). On note qu'au large du Liban et d'Israël, les vents sont très faibles ( $4 - 5,5 \text{ m s}^{-1}$  d'après GEOSTAT entre 1986 – 1989, ERS-1 entre 1992 – 1995 et TOPEX entre 1993 et 1997 dans Barale 2003) et ont une direction dominante SO et NO (du large vers les terres) (Weber *et al.* 2004).

## 2.2. Contexte sédimentaire : importance des apports du Nil

L'apport hydrique majoritaire du Nil au bassin Levantin est incontestable ( $> 20.10^9 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$ ) (Ludwig *et al.* 2009) mais il convient de noter aussi que la majorité de cette eau est perdue par

infiltration, par utilisation pour des activités humaines et par évaporation et ces pertes sont difficilement appréciables (Nixon 2003). À certaines périodes, l'apport d'eau douce du Nil crée tout de même des bandes de moindre salinité remontant jusqu'à la latitude de Sour (Tyr), au Sud du Liban (Weber *et al.* 2004).

Les contributeurs majoritaires d'apports sédimentaires au bassin Levantin ont été présentés dans de nombreuses publications (Krom *et al.* 1999a; Krom *et al.* 1999b; Weldeab *et al.* 2002; Box *et al.* 2011). Parmi les outils employés pour caractériser les sources se trouvent les ratios isotopiques stables du strontium, le néodymium, les ratios des éléments majeurs (tels que Ti/Al, Fe/Al) et la composition des argiles. Deux sources majeures de sédiments ont été définies pour la Méditerranée orientale : les apports du Nil et les poussières sahariennes (Krom *et al.* 1999a; Weldeab *et al.* 2002). Un modèle à deux composantes appliqué sur les sédiments décarbonatés a permis d'estimer les contributions de chacune des sources (Krom *et al.* 1999b). La Figure 8 illustre bien le modèle et montre des gradients décroissants Est-Ouest et Sud-Nord pour l'empreinte des sédiments du Nil en Méditerranée orientale. D'après ce modèle, 60 – 80 % et 20 – 40 % des sédiments de la côte libanaise proviennent du Nil et des poussières sahariennes respectivement (Krom *et al.* 1999b).

Les deux affluents du Nil ont leurs sources en Afrique de l'Est ; le Nil Blanc prend naissance au Lac Victoria et le Nil Bleu draine les plateaux d'Éthiopie (Box *et al.* 2011). Dans une publication plus récente, Box *et al.* 2011 proposent un modèle à trois sources (Nil Blanc, Nil Bleu et poussières sahariennes) pour caractériser l'origine de l'apport sédimentaire en Méditerranée orientale. Dans les sédiments récents du Nord et du Sud du bassin Levantin, le flux de sédiments le plus important a été attribué au Nil Blanc, suivi du Nil Bleu et des poussières sahariennes (Box *et al.* 2011). Ces sources sont plus ou moins affectées par des perturbations climatiques et anthropiques. D'une part, les poussières sahariennes sont influencées par les variations climatiques et inversement, l'intensité des poussières pourrait affecter le climat. Bien que des flux minimaux de poussières aient été notés pour des périodes d'intensité solaire maximale (Box *et al.* 2011), l'effet des poussières sahariennes sur le réchauffement climatique global reste controversé (Guieu *et al.* 2002). D'autre part, des changements de latitude, de période ou d'intensité des pluies causées par la mousson ont également d'importantes répercussions sur la Méditerranée orientale ; elles affectent sévèrement le volume d'eau et de sédiments apportés par le Nil (Turley 1999; Box *et al.* 2011). Ces pluies arrosent annuellement les plateaux éthiopiens drainés par le Nil Bleu.



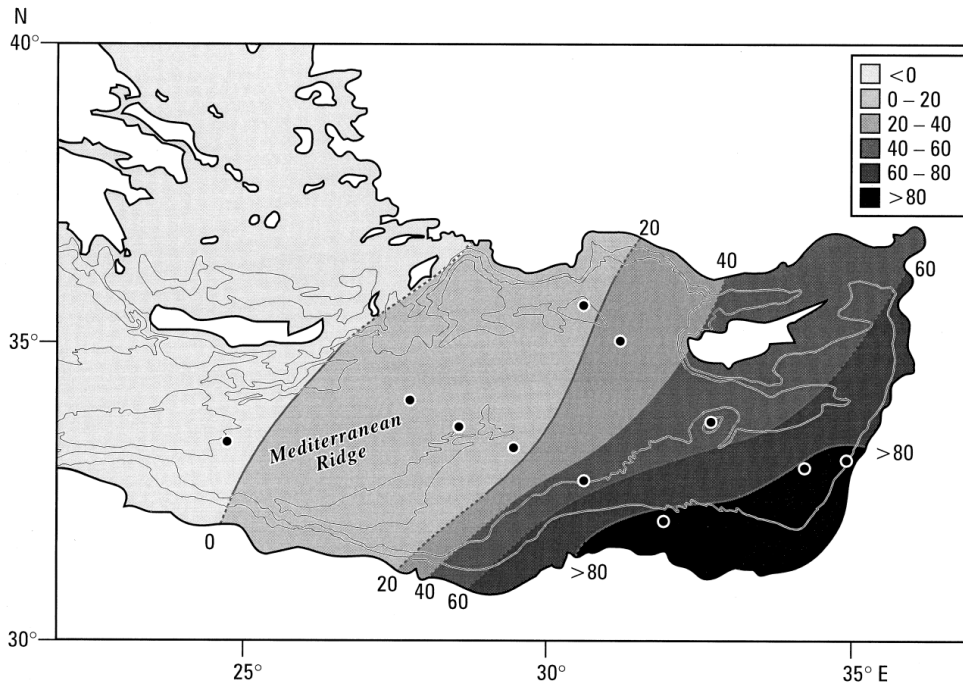


Figure 8 – Pourcentage des apports de particules du Nil dans le bassin Levantin d'après Krom et al. 1999a (modèle basé sur le ratio isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )

Actuellement, et plus généralement en périodes arides, le Nil Bleu et l'Atbara (un affluent du Nil) sont les sources principales de sédiments déposés dans le delta du Nil (> 90%) (Foucault et Stanley 1989; Stanley et Wingerath 1996). En revanche, sur les côtes israéliennes, Box *et al.* 2011 notent que la proportion de sédiments en provenance du Nil Blanc est plus importante et cela à cause des différences dans les dynamiques de dépôt des deux sources de sédiments. Le Nil Blanc prend sa source dans la région tropicale de l'Afrique de l'Est où la pluviométrie et la couverture végétale sont relativement constantes, protégeant le sol de l'érosion. À l'inverse, la région subtropicale où le Nil Bleu prend sa source est soumise aux cycles de la mousson et se caractérise par une faible couverture végétale, ce qui favorise le phénomène d'érosion lors des épisodes de pluie intenses. Les sédiments de roches métamorphiques en provenance des régions tropicales traversent les marécages qui retiennent la fraction grossière et laissent filtrer les particules fines vers le bassin Levantin. Quant aux sédiments provenant des roches basaltiques des plateaux éthiopiens, ils arrivent au delta du Nil où ils s'accumulent, faisant parvenir beaucoup moins de particules vers la Méditerranée (Box *et al.* 2011). Durant les 500 dernières années, les sédiments de la côte israélienne révèlent une augmentation de la contribution du Nil Blanc par rapport à celles du Nil Bleu et des poussières sahariennes.

Il convient de noter que l'alimentation exclusive des systèmes sédimentaires côtiers au Nord d'Israël par le Nil reste controversée. Des études, basées sur la caractérisation chimique et minéralogique des argiles, suggèrent une contribution significative des cours d'eau locaux et des phénomènes d'érosion aux apports de sédiments vers les plateaux continentaux d'Israël et du Liban (Sandler et Herut 2000; Marriner *et al.* 2011). Selon ces études l'influence du Nil au Nord de Tel Aviv serait moindre et la contribution des fleuves locaux pourrait atteindre les 50 % sur les côtes (Sandler et Herut 2000). Dans le cadre de notre étude, il semble que l'apport du

fleuve local le plus proche, le Litani (flux d’eau annuel  $920.10^6 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$  ; Saad *et al.* 2006), ne soit pas assez conséquent pour constituer la source prédominante de sédiments au site de prélèvement, situé en marge du plateau continental.

### 2.3. Pressions anthropiques : le barrage d’Assouan et le canal de Suez

Tel que cité précédemment, des épisodes paléoclimatiques peuvent affecter l’équilibre hydro-sédimentaire du bassin Levantin mais des perturbations d’ordre anthropique peuvent masquer les variations naturelles ou s’y superposer. Dans les interprétations concernant les siècles derniers, cet aspect est prédominant (Sousa *et al.* 2006). Étant donné l’importance du Nil dans le budget hydro-sédimentaire de la Méditerranée orientale, la construction du grand barrage d’Assouan sur le Nil en 1964 a induit de nombreux changements :

- L’eau de crue du Nil et les sédiments résultants des précipitations intenses sur les plateaux éthiopiens sont retenus par le Lac Nasser (Krom *et al.* 1999b). Le déversement des eaux d’inondations du Nil a été réduit de 90 % en 1965 (Nixon 2003). Le flux annuel des eaux du fleuve dans la Méditerranée est passé de  $85.10^9 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$  à moins de  $60.10^9 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$  et les sédiments de  $178.10^6 \text{ t}$  à  $50 - 60.10^6 \text{ t}$  (Chen *et al.* 2010). L’une des conséquences de la réduction de l’eau douce est l’augmentation de la salinité qui est passée de 37 ‰ à 39,5 ‰ sur les côtes égyptiennes (Oren 1970) ;
- Le delta du Nil a subi une érosion depuis la mise en place du barrage à cause du déséquilibre dans le régime sédimentaire. Le taux d’érosion a été évalué à  $20 \text{ m a}^{-1}$  selon Box *et al.* 2011. Selon un rapport de l’UNEP, la Diamietta et la Rosetta auraient perdu 3 km entre 1968 et 2009 et 1,5 km entre 1965 et 2008, respectivement, suggérant un taux supérieur à celui calculé par Box *et al.* 2011 ;
- Les sédiments du delta du Nil et du plateau continental montrent non seulement un changement quantitatif des apports sédimentaires mais également un changement textural et minéralogique (Weldeab *et al.* 2002) ;
- Un abattement significatif des nutriments particuliers et dissous s’en est suivi et s’est traduit par une baisse dramatique de la production primaire et des bancs de poissons (ex. une réduction de 80 % des pêches de sardines sur les côtes égyptiennes) (Nixon 2003; Nixon 2004). Cependant, Nixon 2003 rapporte un retour à la normale pour beaucoup d’espèces à partir des années 80. Ce renversement de situation serait dû aux apports importants de nutriments via les eaux usées agricoles et urbaines. En effet, l’utilisation de fertilisants dans le delta a augmenté depuis que le Nil a arrêté d’inonder cette zone. La Figure 9 montre les variations de la consommation de fertilisants nitrates et phosphates entre 1960 et 2000. Tandis que les fertilisants nitrates augmentent continuellement, les composés phosphates connaissent un maximum entre la moitié et la fin des années 80 ;

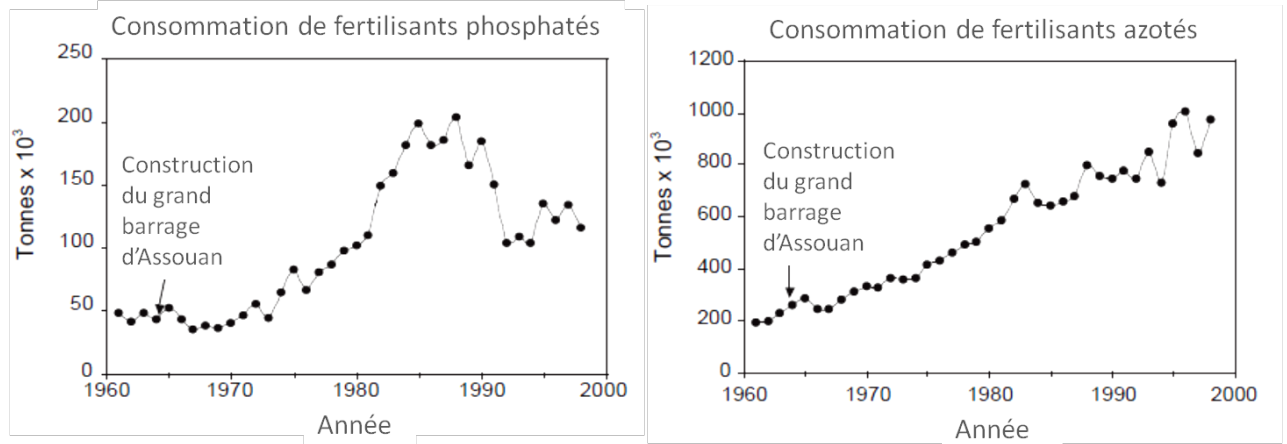


Figure 9 – Consommation annuelle de fertilisants en Égypte exprimée en tonnes. $10^3$   $P_2O_6$  et en tonnes. $10^3$  N (Nixon 2003)

- De plus, la population des grandes villes telles que le Caire et Alexandrie a augmenté de 6 à 8 fois entre 1930 et 2000. Les habitudes de consommations de la société égyptienne ont changé et les travaux de raccordements aux égouts ont été effectués entre 1981 et 1998 de sorte que la quantité d'eaux usées déversées dans la mer a été dramatiquement multipliée. L'ensemble de ces facteurs a permis de compenser largement les apports en nutriments de la période précédant la mise en place du barrage. Nixon 2004 évalue les apports annuels d'azote dissous et de phosphore total à la Méditerranée à  $7.10^3$  –  $11.10^3$  t et  $7.10^3$  t, respectivement avant 1964, et à  $16.10^3$  t et  $108.10^3$  t après 1964 (uniquement à partir des eaux usées) ;
- Enfin, les flux de silice estimés des périodes pré- et post-barrage suggèrent une diminution de 90% des apports. Ces apports ne sont pas remplacés et cela pourrait expliquer la diminution significative notée pour les diatomées au début des années 80 (Dowidar 1984) ;
- L'anthropisation traduite par des projets à grande échelle avait commencé longtemps avant la mise en place du barrage d'Assouan. L'ouverture du Canal de Suez en 1869 reliant le bassin Est de la Méditerranée à la mer Rouge a eu pour conséquences l'augmentation de la salinité, de la température et de l'évaporation dans le bassin Levantin. Depuis la mise en place du canal de Suez, les eaux de l'Océan Indien pénètrent par la mer Rouge en Méditerranée orientale à travers le canal de Suez. Le sens du passage s'inverse uniquement pendant une certaine période de l'année et cela avec une amplitude largement plus faible. Le barrage d'Assouan a réduit cette inversion puisque les inondations du Nil diminuant la salinité du bassin Levantin coïncidaient avec cette inversion du courant durant l'été (Galil et Zenetos ). Le canal de Suez initialement de 8 m de profondeur et de 65 à 98 m de largeur a été également élargi à 345 m et approfondi à 20,5 m. D'autres pressions anthropiques ont aussi fragilisé les écosystèmes littoraux et la faune et flore locales. L'ensemble de ces facteurs a permis la migration des espèces érythréennes et indo-pacifiques vers la Méditerranée, migration auquel le terme lessepsienne est communément associé. L'espèce *Brachidontes variabilis* ou *pharaonis* est une des espèces lessepsiennes qui a proliféré sur toutes les côtes du bassin Levantin ([www.ciesm.org/atlas](http://www.ciesm.org/atlas) ), voire jusqu'aux côtes italiennes. Près de 300 autres espèces (mollusques, décapodes, crustacées, polychètes, poissons et algues) ont

envahi la Méditerranée de l'Est et particulièrement, le bassin Levantin. Dans l'hypothèse d'une future augmentation de température dans le bassin Est de la Méditerranée due au réchauffement climatique, il est prévu que ces espèces invasives tropicales soient susceptibles de prendre encore plus de terrain sur les espèces natives (Galil et Zenetos ).

### 3. Caractérisation physico-chimique de la colonne sédimentaire C1

Le régime hydrosédimentaire et la caractérisation du dépôt sédimentaire sont appréciés par l'examen d'un nombre de paramètres physiques et biogéochimiques de la colonne sédimentaire dans la carotte C1. Les résultats de l'analyse de paramètres auxiliaires notamment les paramètres biogéochimiques informent sur la provenance des sédiments ainsi que les conditions qui règnent au moment de leur dépôt. Dans le paragraphe qui suit, nombreux paramètres physico-chimiques et biologiques sont exposés. Parmi eux, la distribution granulométrique qui affecte largement celle des contaminants organiques et métalliques et la porosité, donnée indispensable au calcul du taux de sédimentation et des flux de contaminants. Les caractéristiques chimiques prises en compte comprennent les traceurs clastiques qui peuvent indiquer la provenance des sédiments et des marqueurs rédox qui relatent l'historique des changements à l'interface eau/sédiments. Ces paramètres sont essentiels pour caractériser le site d'étude et pour évaluer les changements biogéochimiques subis au cours du temps ou, du moins, pour conduire à une meilleure interprétation des résultats concernant la contamination de ces sédiments.

#### 3.1. Examen de la granulométrie

L'analyse de la distribution des sédiments selon leurs classes de taille ( $< 2$ ,  $2 - 10$ ,  $10 - 25$ ,  $25 - 63 \mu\text{m}$ ) a été effectuée par diffraction laser (cf. annexe I). L'intérêt de cette analyse réside dans le fait que les contaminants organiques et métalliques ont des affinités pour les particules fines (inférieures à  $63 \mu\text{m}$ ) dont le rapport surface/volume est élevé (Karickhoff *et al.* 1979). Une variation de granulométrie peut ainsi influencer les concentrations en contaminants sans pour autant que le phénomène soit d'ordre anthropique. À partir de cette constatation, la normalisation des contaminants dans les sédiments par rapport à la granulométrie a été proposée pour une meilleure comparabilité des résultats.

Les sédiments de la carotte C1 ont été tamisés seulement par une maille grossière de  $2000 \mu\text{m}$  pour éviter la présence de gros débris. Cependant, ces sédiments sont entièrement dans la fraction des argiles et limons ( $< 63 \mu\text{m}$ ) tout le long de la carotte selon la classification de DiToro 2001. Lors du découpage, nous avons observé un lithofaciès homogène avec des microfragments de coquilles extrêmement rares (cf. Figure 10).

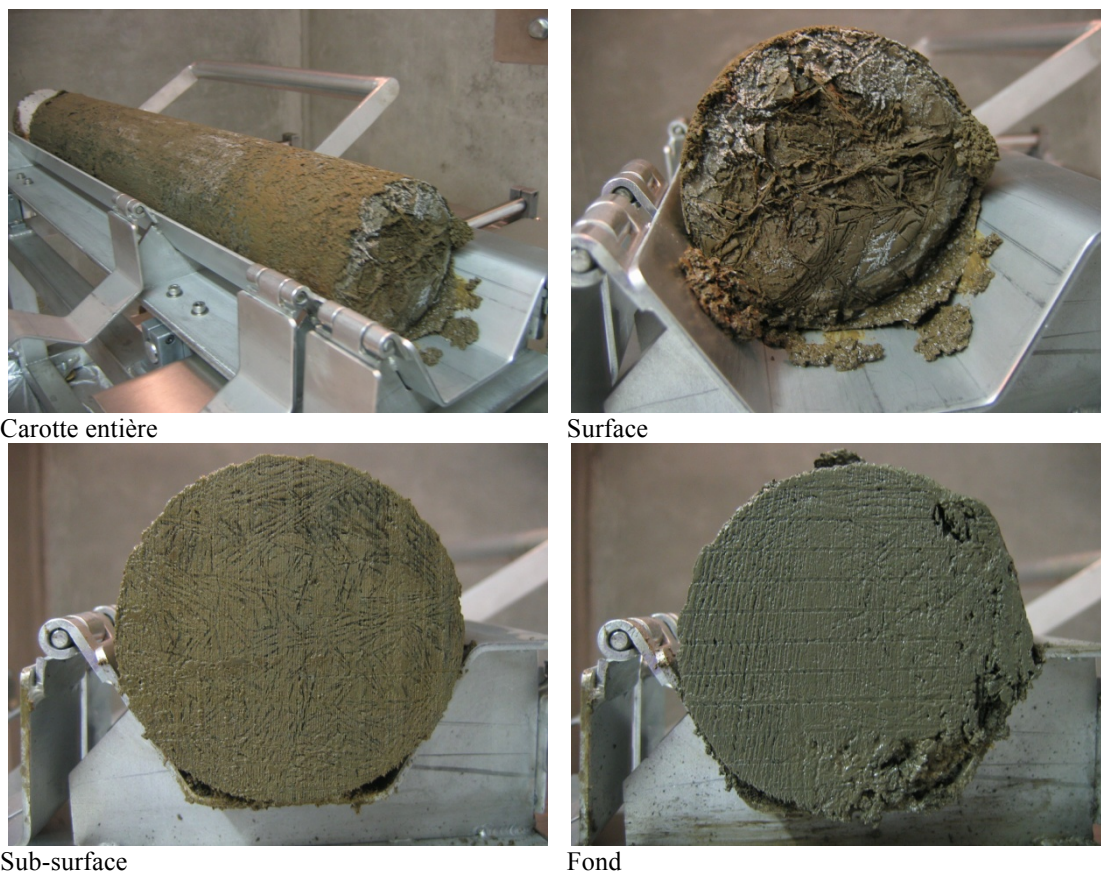


Figure 10 – Photographies (par J. Tronczynski, 2009) de la carotte C1 lors de l’opération de découpage. En haut, sont représentées les photos de la carotte entière congelée et de la surface ; en bas, sont représentées les coupes transversales en sub-surface et au fond. Le découpage a été effectué en chambre froide à  $-5^{\circ}\text{C}$ .

Le profil représentant les pourcentages des différentes classes de taille des particules dans la carotte C1 (Figure 11) montre très peu de variations de granulométrie excepté dans les cinq premiers centimètres et à 19,5 cm de profondeur. Sur l’ensemble de la colonne sédimentaire 98,4 %  $\pm$  1,2 des particules ont des tailles inférieures à 25  $\mu\text{m}$  et l’abondance de la fraction la plus fine ( $< 2 \mu\text{m}$ ) varie entre 27 et 42 % sur l’ensemble des horizons analysés. Selon la classification de Shepard (Shepard 1954), la vase argilo-limoneuse est prédominante dans cette colonne sédimentaire. La contribution massive de la classe «  $< 2 \mu\text{m}$  » qui représente les argiles (DiToro 2001) reflète un dépôt dans des conditions de faible énergie (Flemming 2000) et une advection latérale réduite. S’ajoutant à l’absence de macrofaune, cette distribution granulométrique suggère une bonne préservation de la stratigraphie, garantissant une datation fiable pour les différents horizons. Enfin, étant donné l’homogénéité de la colonne sédimentaire, le biais associé à la taille des particules est extrêmement faible entre les horizons et l’appréciation de l’évolution de la contamination s’en trouve plus simplifiée.

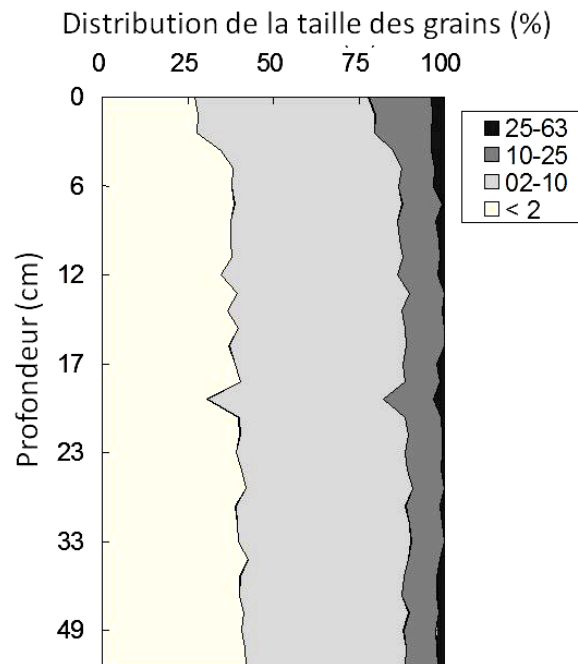


Figure 11 – Distribution par classe de taille des grains dans les sédiments de la carotte C1 exprimée en pourcentage (v/v)

### 3.2. Variations de la porosité

La porosité ( $\emptyset$ ) d'un sédiment est la fraction du volume occupé par l'eau dans le sédiment calculé comme suit:

$$\emptyset = \frac{m_{eau}/\rho_{eau}}{m_{eau}/\rho_{eau} + m_{sed}/\rho_{sed}} = \frac{v_{eau}}{v_{eau} + v_{sed}}$$

Où  $m$ ,  $v$ ,  $\rho$  sont respectivement la masse (g), le volume ( $\text{cm}^3$ ) et la masse volumique ( $\text{g cm}^{-3}$ ). La porosité n'a donc pas d'unité et varie entre 0 et 1. La mesure précise du volume occupé par l'eau d'un sédiment humide et les sédiments secs étant difficile à réaliser, on détermine la masse d'eau et de sédiment selon la méthode exposée dans l'annexe I et on calcule la porosité en utilisant une masse volumique égale à  $1 \text{ g cm}^{-3}$  pour l'eau et à  $2,6 \text{ g cm}^{-3}$  pour le sédiment. Dans d'autres études menées dans le cadre de travaux de modélisation de la diagenèse, une densité similaire égale à  $2,65 \text{ g cm}^{-3}$  a été choisie pour caractériser les sédiments en Méditerranée orientale (Reed *et al.* 2011).

Le profil de la porosité en fonction de la profondeur (Figure 12) montre des valeurs qui varient peu (0,72 – 0,80), ce qui rappelle l'homogénéité de la taille du grain et reflète une compaction faible. Ces valeurs sont par ailleurs comparables à ce qui est typiquement trouvé dans les sédiments profonds de la Méditerranée orientale (0,7) (Slomp *et al.* 2002; Reed *et al.* 2011). Ce profil montre une légère diminution de la porosité jusqu'à la profondeur de 34 cm puis une réaugmentation assez atypique de près de 10 % entre 35 cm et le fond de la carotte. La structure

du sédiment, à savoir le degré d’espacement et d’hydratation, étant lié à la composition de ces derniers, il est possible que cet aspect du profil de la porosité dans le fond de la carotte soit lié à un léger changement dans l’assemblage sédimentaire (Avnimelech *et al.* 2001). Toutefois, ceci n’affecte pas de façon significative le calcul du taux de sédimentation traité dans le paragraphe 4.5.

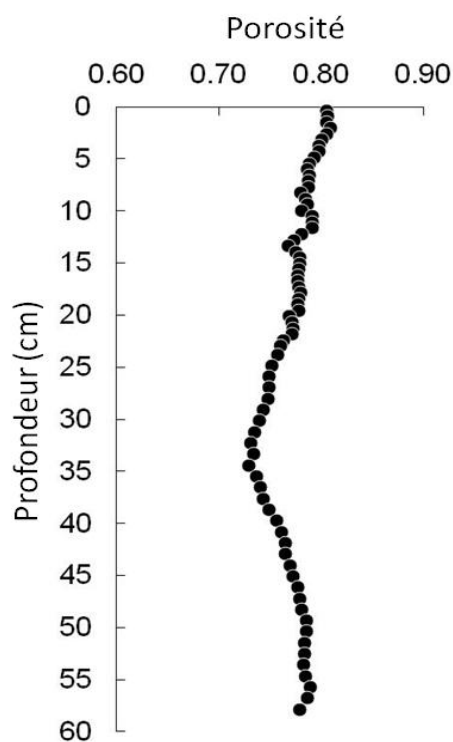


Figure 12 – Profil de la porosité en fonction de la profondeur des sédiments de la carotte C1

### 3.3. Proxy d’apports clastiques et de productivité primaire et traceurs rédox

Les profils des éléments majeurs (fer, manganèse, aluminium) et du lithium (Figure 13 et Figure 14) fournissent des informations sur de potentiels changements d’apports clastiques et d’éventuelles évolutions de la composition chimique dans la colonne sédimentaire. L’aluminium (Al), le lithium (Li), le fer (Fe) et le manganèse (Mn) varient respectivement dans les intervalles suivants : 7,2 – 9,7 %, 42,5 – 61,9 mg kg<sup>-1</sup>, 6,2 – 7,4 % et 810,5 – 7161,3 mg kg<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont largement supérieures à celles rapportées par Abi-Ghanem 2008 pour des sites plus littoraux de la côte libanaise (Akkar, Dora, Selaata). De ce fait, il est raisonnable de considérer une autre origine d’apport sédimentaire à notre site d’étude. En fait, le ratio Fe/Al témoigne de l’assemblage distinct entre les deux sites. Il varie dans l’intervalle 1,10 – 2,42 pour les sédiments littoraux (Abi-Ghanem 2008) et 0,75 – 0,82 dans la carotte C1, ce qui semble se rapprocher de la fourchette de valeurs trouvées dans le bassin Levantin (0,52 – 1,02) (Krom *et al.* 1999a), voire plus à l’Ouest du bassin oriental (0,58) (Angelidis *et al.* 2011). Par ailleurs, les valeurs du ratio



Fe/Al se situent entre les valeurs-type représentant les sédiments du Nil (1,2) et les poussières sahariennes (0,4) calculées par Krom *et al.* 1999a. Bien qu'une étude plus poussée utilisant les isotopes de strontium ou de néodymium n'ait pas été réalisée sur la carotte C1, une contribution considérable des apports du Nil vers la zone d'étude est clairement suggérée par nos résultats en accord avec Krom *et al.* 1999a. En tenant compte de la distance à la côte libanaise et le faible débit des systèmes riverains locaux, la contribution locale continentale semble effectivement négligeable sur le site de carottage C1. On peut conclure raisonnablement, à partir de la composition lithogénique, que la carotte sédimentaire C1 est bien représentative du bassin Levantin. L'intérêt de l'exploitation de ce prélèvement unique s'en trouve ainsi renforcé.

### 3.3.1. Distribution des traceurs clastiques

L'aluminium et le lithium sont des éléments d'origine clastique aux propriétés conservatives qui permettent de caractériser les apports continentaux (Aloupi et Angelidis 2001b). Al est un élément majeur des aluminosilicates (argiles fines) auxquels la majorité des éléments-trace métalliques (ETM) se lient (Aloupi et Angelidis 2001a). Le Li, quant à lui, est également d'origine naturelle et il est structurellement lié à des particules fines telles que les micas primaires, les minéraux ferromagnésiens et les minéraux argileux secondaires (Loring et Rantala 1992). Les profils de ces deux éléments (Figure 13) présentent une tendance à la diminution vers la surface qui débute à une profondeur de 45 cm et montrent une plus grande variabilité en dessous de ce niveau. Une dilution par les carbonates peut, entre autres expliquer ces tendances. Une corrélation négative significative entre la teneur en carbonate et en Al ( $r^2 = 0,78$  ;  $p < 0,05$ ) étaye cette hypothèse. En raison de leurs caractéristiques, Al et Li sont typiquement utilisés pour effectuer des normalisations des concentrations d'ETM par rapport aux variations de granulométrie et de minéralogie respectivement.

Cependant, une faible corrélation entre les métaux analysés et les éléments normalisateurs dans le fond de la carotte sédimentaire C1 (partie non soumise à des apports anthropiques conséquents) n'encourage pas le recours à une telle normalisation. De plus, l'analyse granulométrique démontre l'homogénéité de la taille des particules dans la colonne sédimentaire. Cela rend l'application d'une normalisation, à priori, non fondée et susceptible d'introduire un biais inutile pour l'examen de nos résultats (Mackenzie 2003). D'autre part, une corrélation plutôt modérée entre l'Al et la fraction des aluminosilicates ( $< 2 \mu\text{m}$ ) reflèterait éventuellement une contribution de composants colloïdaux aux sédiments de la carotte C1. Plus de 10 % de la variabilité de l'aluminium dans la fraction même des argiles a été expliquée de cette manière dans la zone méditerranéenne (Kersten et Smedes 2002). En outre, des composants aux capacités d'adsorption élevées tels que les oxyhydroxydes de Fe et de Mn et la matière organique peuvent être associés aux argiles. Contrairement à ces dernières, ils sont soumis à des altérations post-dépositionnelles susceptibles d'affecter la distribution des métaux (Kersten et Smedes 2002). Ceci peut être la raison pour laquelle la minéralogie n'explique que partiellement les variations de métaux dans C1.

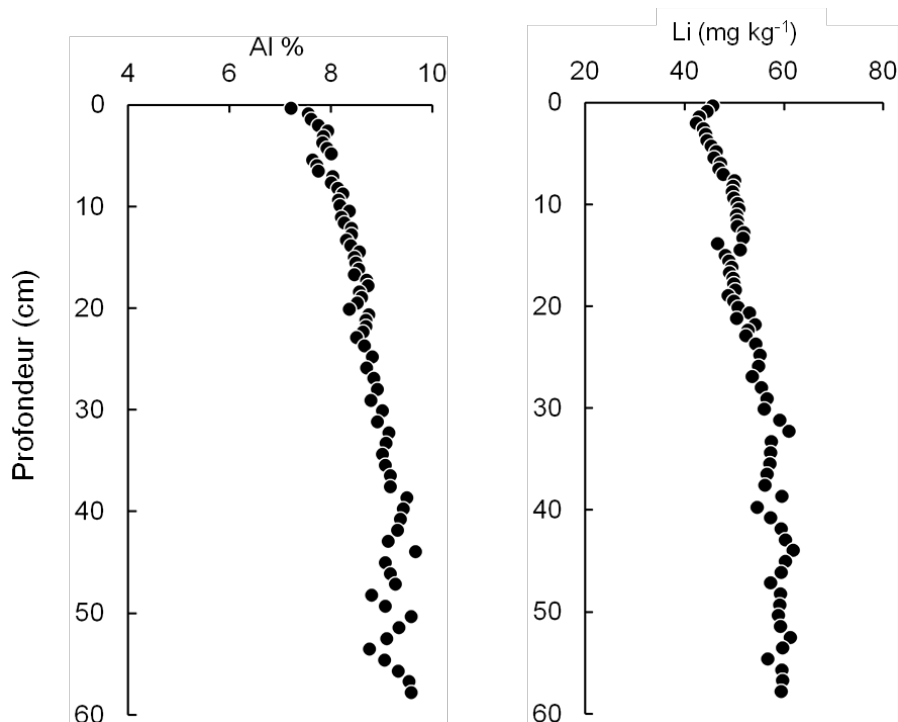


Figure 13 – Profils en fonction de la profondeur des concentrations des traceurs clastiques Al, Li exprimées en % massique et en  $\text{mg kg}^{-1}$  du poids sec du sédiment de la carotte C1

### 3.3.2. Distribution des traceurs rédox

Généralement, les conditions rédox prédominantes dans le sédiment peuvent être inférées par l'utilisation d'une combinaison de métaux sensibles aux changements du potentiel rédox (Fe et Mn, etc.). Leur distribution dans la colonne sédimentaire est liée au flux de carbone organique (CO) qui, à son tour, contrôle la quantité d'oxygène dans la colonne d'eau et dans les sédiments (Keil *et al.* 1994). Les profils de Mn et de Fe (Figure 14) montrent des enrichissements en surface et en subsurface, respectivement. Ces augmentations résultent probablement de la mobilisation diagenétique des oxyhydroxydes de Fe et de Mn en milieu réducteur et leur re-précipitation sous conditions oxiques dans les sédiments de surface (Calvert et Pedersen 1993; Piper 1994). Cela met en évidence l'existence d'un flux de carbone organique labile et d'une dégradation de ce dernier en milieu suboxique/anoxique dans la carotte C1, sans lesquels il ne serait pas possible d'observer de tels pics de surface. Néanmoins, un enrichissement beaucoup plus important est observé pour le manganèse qui se trouve majoritairement sous forme d'oxyhydroxydes alors que le fer est principalement lié à la matrice silicatée (Mackenzie 2003). Quant au décalage entre les deux pics de concentrations de Fe et de Mn, il est simplement lié à la différence de potentiel rédox nécessaire pour réduire chacun de ces éléments, classiquement observée dans les sédiments marins (Froelich *et al.* 1979).

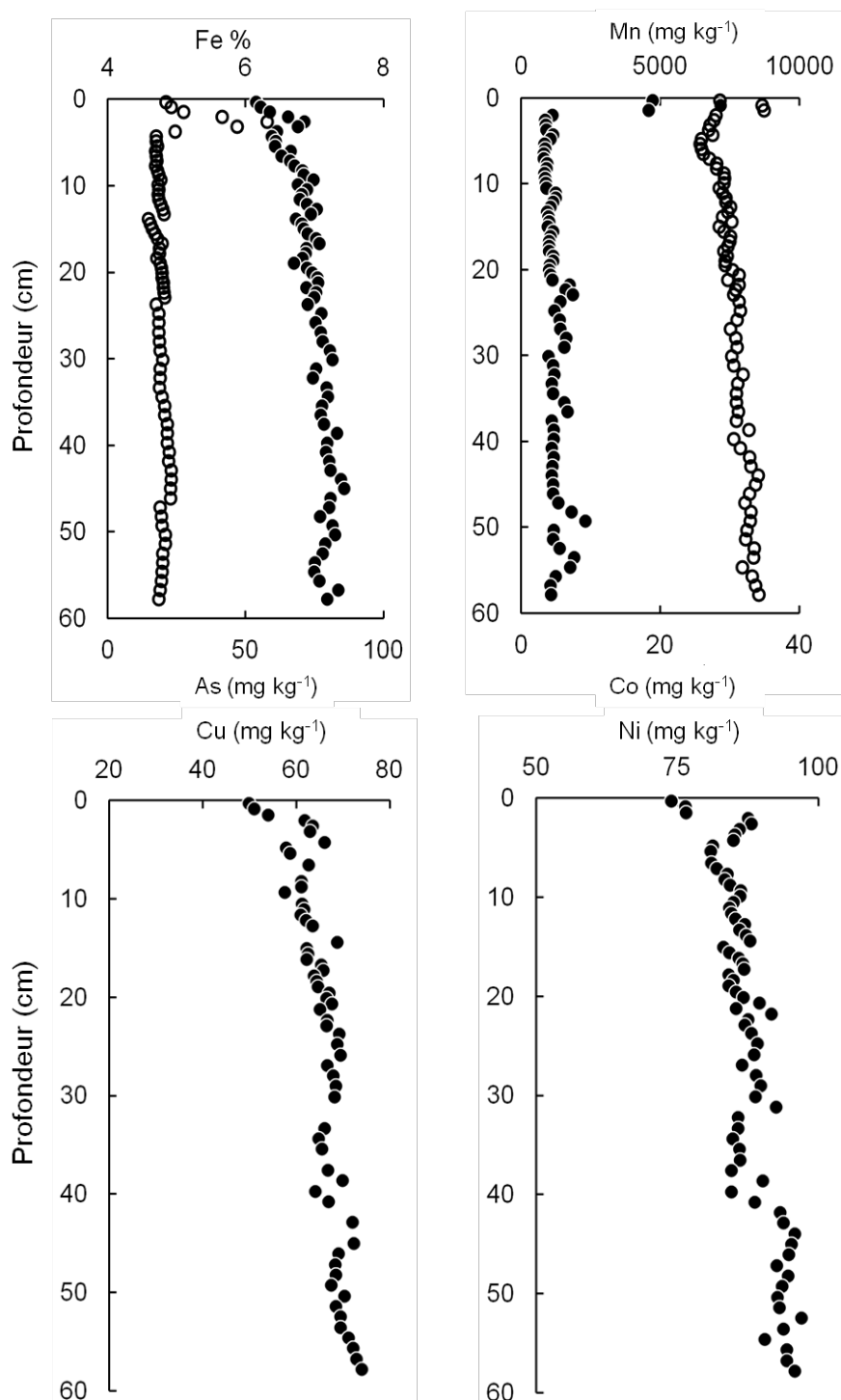


Figure 14 – Profils en fonction de la profondeur des concentrations de Fe et de Mn ainsi que des métaux typiquement associés à leurs cycles (As, Co, Ni, Cu) exprimées en mg kg<sup>-1</sup> du poids sec du sédiment de la carotte C1, les cercles pleins représentent les éléments indiqués en haut des figures et les cercles vides représentent les éléments indiqués en bas des figures

La profondeur à laquelle se trouvent ces pics de Fe et de Mn indique une pénétration de l'oxygène d'au plus 4 cm dans les sédiments contemporains de C1, une valeur faible par rapport à la fourchette rapportée en zones profondes dans les deux bassins de la Méditerranée (6 – 10 cm) (Van Santvoort *et al.* 2002; Ogrinc *et al.* 2007), mais comparable à celle trouvée dans le

Canyon de Foix à 671 m de profondeur, en Méditerranée occidentale (Giresse *et al.* 2001). Étant donné la différence de profondeur entre les deux sites, un apport plus modeste en carbone organique vers le site de C1 ou une ventilation plus importante pourrait expliquer une pénétration d'oxygène aussi importante dans un site aussi peu profond (300 m). Dans ce contexte, il convient de rappeler que les concentrations contemporaines d'oxygène dans les eaux profondes de la Méditerranée orientale varient entre 170 et 200  $\mu\text{mol l}^{-1}$  (Van Santvoort *et al.* 1996). En outre, la Méditerranée orientale est connue pour son oligotrophie (De Madron *et al.* 2011, Turley 1999) donc un faible flux de carbone organique vers les sédiments est attendu.

Par ailleurs, le profil du Mn exhibe plusieurs pics en profondeur possiblement générés par des fluctuations des conditions rédox liés aux variations de flux de carbone organique ou de concentration d'oxygène (Katsev *et al.* 2006). Ces variations sont couramment rapportées dans les sédiments des plateaux continentaux (Gobeil *et al.* 1997). Selon Katsev *et al.* 2006, ces pics n'indiquent pas nécessairement la position de la barrière rédox à des périodes données mais bien une diagenèse « non-stationnaire » sur une petite échelle de temps conduisant à des migrations verticales successives de la barrière rédox.

### 3.3.3. Distribution des éléments-trace associés aux oxyhydroxydes de Fe et de Mn : As, Co, Ni, Cu

Le cobalt (Co), l'arsenic (As), le cuivre (Cu) et le nickel (Ni) varient respectivement dans les intervalles suivants : 25,7 – 34,9 %, 14,8 – 210,8  $\text{mg kg}^{-1}$ , 50,0 – 65,3% et 74,0 – 87,5  $\text{mg kg}^{-1}$  le long de la carotte C1. La distribution des éléments qui s'adsorbent sur les oxyhydroxydes ou co-précipitent avec eux est influencée par la dissolution /précipitation de ces composés. C'est le cas du cobalt et de l'arsenic qui miment respectivement le Mn et le Fe en surface de C1. Par ailleurs, le contrôle de la mobilité de l'arsenic par les hydroxydes de Fe (Devitre *et al.* 1991) pourrait expliquer les concentrations d'As supérieures à la valeur moyenne trouvée dans la croûte terrestre (Li et Schoonmaker 2003). D'autres métaux sont généralement affectés par les « pompes » créées par les oxyhydroxydes de Fe et surtout de Mn (Jarvis *et al.* 2001), tels que le Cu et le Ni. Toutefois, on observe dans le cas de la carotte C1 des pics de Cu et Ni beaucoup plus aplatis et moins prononcés que ceux du Co et de l'As, ce qui obscurcit la visualisation de la relation du Cu et Ni avec les oxyhydroxydes de Fe et de Mn. Globalement, la distribution de l'ensemble de ces éléments atteste bien du processus de réduction des oxyhydroxydes de fer et de manganèse et l'oxydation concomitante de la matière organique en profondeur.

### 3.3.4. Distribution des paramètres associés au plancton carbonaté : Cd et $\text{CaCO}_3$

#### 3.3.4.1. Cadmium

Les niveaux du cadmium sont en général faibles le long de la carotte C1 (0,06 – 0,12  $\text{mg kg}^{-1}$ ), de l'ordre de grandeur de la concentration moyenne dans la croûte terrestre (0,1  $\text{mg kg}^{-1}$ ) (Li et

Schoonmaker 2003). Le profil du Cd présente une augmentation vers la surface qui commence à la base de la colonne sédimentaire (Figure 15). La distribution du cadmium peut être interprétée en termes d'apports anthropiques ou d'association au cycle du soufre selon que l'enrichissement s'observe vers la surface ou vers le fond, respectivement. Bien que les apports anthropiques ne puissent pas être exclus à partir d'une certaine profondeur, ils ne peuvent pas expliquer le début de cette tendance dans le fond de la carotte sédimentaire C1 dont les dépôts sont antérieurs à l'ère industrielle. D'autre part, la formation de CdS dans les sédiments suboxiques s'opère même en présence de sulfure à l'état de traces non détectables à l'odorat ou même par l'analyse chimique (Rosenthal *et al.* 1995). L'absence d'enrichissement authigénique en profondeur suggère une action microbienne modérée sur la matière organique dont la réactivité serait trop faible pour solliciter les sulfates comme accepteurs d'électrons. En effet, la réduction des sulfates ne survient que suite à l'épuisement de l'O<sub>2</sub>, des oxyhydroxydes de Fe et de Mn et les nitrates (Mackenzie 2003). Ces deux pistes d'interprétations ne semblent donc pas expliquer la distribution du Cd dans C1.

Il y a des raisons de penser que les variations de concentrations de Cd pourraient refléter des changements à long terme de la productivité primaire dans les eaux de surface oligotrophes. En effet, le Cd est impliqué dans le cycle biologique du plancton (Morford *et al.* 2008; Addison *et al.* 2012). Par exemple, dans les sédiments du bassin de Cariaco, 86 % du Cd est d'origine biogénique (Piper et Dean 2002). En outre, il a été démontré que les profils du Cd dans la colonne d'eau suggèrent qu'il se comporte comme un nutriment, le phosphate (Piper 1994). Il est prélevé par la masse planctonique (Piper 1994) et atteint les sédiments profonds avec la portion exportée qui survit à la dégradation. Pour cette raison, en milieu océanique, le Cd peut être considéré comme un indicateur semi-quantitatif pour les apports biogéniques (Friedl et Pedersen ; Addison *et al.* 2012).

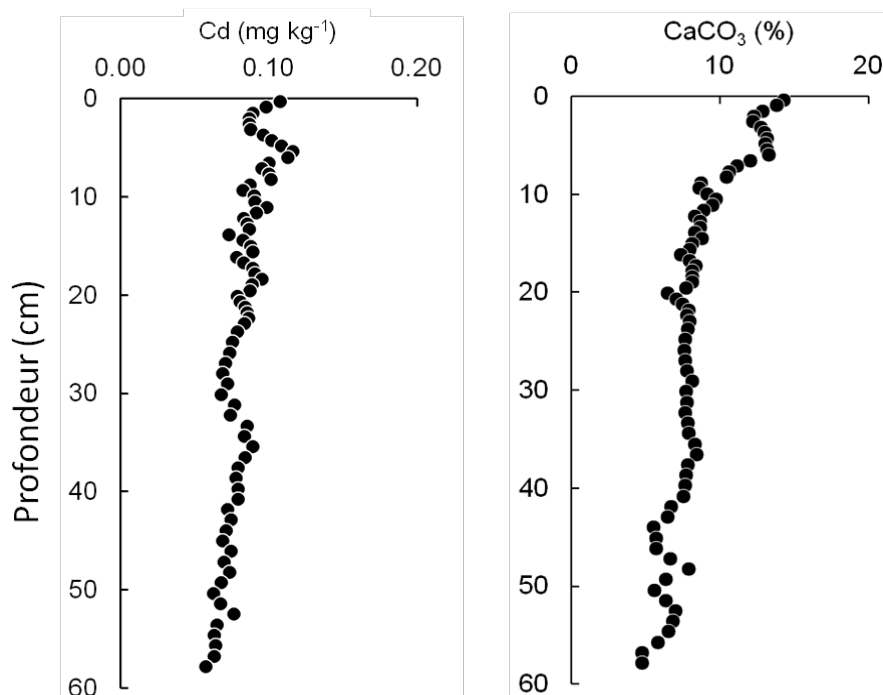


Figure 15 – Profils en fonction de la profondeur des concentrations en Cd et de la teneur en carbonates exprimées respectivement en  $\text{mg kg}^{-1}$  et en % massique du poids sec du sédiment de la carotte C1

Dans le cas de C1, les concentrations de Cd et la teneur en carbonates étant fortement corrélées, nous pensons qu’une interprétation en termes d’apports biogéniques autochtones (planctonique) est tout à fait plausible. Il semblerait que ces derniers se soient accentués vers la surface. L’examen davantage développé des apports biogéniques est traité plus loin (cf. par.5).

### 3.3.4.2. Carbonates

La teneur en carbonates a été estimée indirectement en utilisant la teneur en carbone inorganique (CI) et en supposant qu’il s’agissait exclusivement de carbonate de calcium. Le calcul s’est fait selon l’équation suivante :

$$\%CaCO_3 = \%CI \times 100/12 \text{ (Giresse } et al. \text{ 2001; Addison } et al. \text{ 2012).}$$

La teneur en carbonates dans C1 est faible (4 – 14%) en comparaison avec celles des pentes continentales en Méditerranée du Nord Ouest (22 – 30%) (Giresse *et al.* 2001) et avec celles des sédiments côtiers du Liban (46 – 51 %) dans la région de Akkar (Abi-Ghanem 2008). Ces derniers sont sous l’influence de bassins versants carbonatés. En effet, les roches carbonatées atteignent le littoral libanais et font partie de la grande plate-forme de carbonates qui prédomine sur l’Est du bassin méditerranéen.

Le profil des teneurs en carbonates (Figure 15) montre une tendance générale à l’augmentation. Dans les cinq premiers centimètres, il n’y a pas de tendance précise mais deux augmentations nettes peuvent être distinguées dans les intervalles 5 – 9 cm et entre 36 – 44 cm. La teneur en

carbonates est négativement corrélée aux indicateurs clastiques, soutenant ainsi un apport marin biogénique de carbonates et non un apport d'origine rocheuse continentale.

Dans les zones peu profondes le  $\text{CaCO}_3$  peut constituer un estimateur pour la productivité primaire puisqu'il subit peu de dissolution avant le dépôt (McDonald 1997; Mackenzie 2003). La couche oxisque est le lieu de dégradation microbienne intensive de la MO et peut influencer considérablement la dissolution des carbonates. Le  $\text{CO}_2$  libéré lors de l'oxydation abaisse le pH et conduit à la dissolution des carbonates mais, uniquement si la dégradation est suffisamment importante pour provoquer une sous-saturation de l'eau interstitielle en  $\text{CaCO}_3$  (Mackenzie 2003). En outre, plus le processus d'oxydation de la MO se produit à proximité de l'interface eau/sédiment, plus le ratio dissolution  $\text{CaCO}_3$ /oxydation de la MO est faible (Mackenzie 2003). Dans C1, la couche oxisque et les réactions métaboliques qui s'y produisent se trouvent dans une couche fine, ce qui limite la dissolution de  $\text{CaCO}_3$ . Les carbonates constituent, dans le cadre de cette étude, un proxy fiable pour la productivité mais, uniquement en assumant une relation conservative entre la productivité totale et celles des espèces calciques. L'étude quantitative de la production primaire dépasse l'objectif de cette étude et nous nous contenterons d'apprécier les changements de productivité via l'amplitude de variation des carbonates en fonction du temps.

Les teneurs en  $\text{CaCO}_3$  et en carbone organique ne sont pas corrélées, ce qui suggère un biais de préservation qui se traduit par ce découplage (Addison *et al.* 2012). D'une part, le carbone organique peut être affecté par des apports de matériel biogénique réfractaire d'origine terrigène. D'autre part, un changement d'assemblage planctonique pourrait être consistant avec cette absence de corrélation observée. Un large panel de pressions naturelles et anthropiques peuvent influencer un bassin semi-fermé tel que la Méditerranée et converger vers un changement quantitatif ou qualitatif de la communauté planctonique. Ces pressions sont autant globales que régionales et même locales. Citons parmi elles :

- Le réchauffement de l'eau de surface en Méditerranée et la stratification qui s'en est suivie peut causer un déclin des diatomées qui ont besoin du mélange turbulent pour survivre (Castaneda *et al.* 2011; De Madron *et al.* 2011). En outre, les expérimentations MEDIMEER démontrent une augmentation générale de la production primaire avec l'augmentation de la température (De Madron *et al.* 2011).
- Une augmentation de la radiation solaire a été rapportée dans la période suivant le « Petit Âge de Glace » qui a pris fin au début du XX<sup>ème</sup> siècle (Incarbona *et al.* 2010). Parmi les réponses à ce phénomène, le déclin de l'activité microbienne affaiblie par les rayons UV et/ou l'augmentation de l'activité planctonique conduisent à un export plus important de la production primaire vers les sédiments (De Madron *et al.* 2011).
- Des changements climatiques sur une échelle temporelle étendue ainsi que des changements anthropiques et une haute fréquence d'évènements extrêmes plus récents ont changé le bilan d'eau douce et causé une augmentation de la salinité dans la Méditerranée, particulièrement dans le bassin Est (De Madron *et al.* 2011). Une hausse de la productivité primaire a été constatée en réponse à ces changements en Méditerranée du Nord Ouest (MNO) par exemple

et cela, en contradiction avec les modèles de prédiction. Une réponse similaire serait donc possible en Méditerranée orientale.

- Depuis les années 1960, une augmentation rapide du CO<sub>2</sub> atmosphérique a été enregistrée à l'échelle globale (Noaa ; Shinryokan 2011). Les conséquences de cette augmentation sont sujettes à controverse. D'une part, des études prévoient une acidification des océans et une dissolution des squelettes carbonatés de certaines espèces ; d'autre part, l'étude d'Iglesias-Rodriguez et al. 2008, entre autres, souligne une augmentation d'espèces carbonatées. L'IPCC suggère une réponse espèce-spécifique comme explication à ces divergences (Shinryokan 2011).
- Enfin, à l'échelle strictement locale, une série de changements ont pu affecter la communauté planctonique. L'ouverture du canal de Suez en 1870 et les opérations d'élargissement qui ont suivi ont permis la migration d'espèces lessepsiennes qui n'ont pas eu d'obstacles écologiques puisque le bassin Levantin est oligotrophique (Galil 2008). De plus, tout comme la mise en place du barrage sur le Danube, l'édification du barrage d'Assouan sur le Nil a pu avoir pour conséquence la diminution des apports en silicates causant un « shift » de l'assemblage planctonique vers une proportion plus réduite de diatomées dont le squelette est silicaté (Turley 1999). Suite à l'installation du barrage d'Assouan en 1965, un déclin des apports en nutriments a également conduit à une chute notable de la productivité sur la côte égyptienne. Selon Nixon 2003, la situation s'est inversée dans les années 80. Une augmentation dramatique de l'urbanisation et de l'activité agricole a accompagnée l'explosion démographique au cours des dernières décennies dans le bassin du Nil et les eaux usées riches en nitrates et en phosphates qui en ont résulté auraient largement compensé la perte de nutriments occasionnée par le barrage, 15 ans auparavant. Ce scénario proposé par Nixon 2003 expliquerait l'aspect du profil de carbonates dans les cinq premiers centimètres ainsi que celui de Cd, du  $\delta^{13}\text{C}$  et du  $\delta^{15}\text{N}$  (cf. par. 5).

L'ensemble de ces événements et phénomènes ont pu participer plus ou moins, individuellement ou combinés, aux variations de la productivité primaire. Ainsi, diverses interprétations pourraient expliquer le profil des carbonates dans C1 mais également ceux des paramètres caractérisant la matière organique et celui du Cd qui semble intimement lié à la productivité primaire.

### 3.4. Analyse en composantes principales

L'analyse statistique de résultats en composantes principales est une méthode multifactorielle qui permet de présenter les interrelations entre différents facteurs analysés de manière synthétique en les regroupant selon des composantes principales latentes. La représentation en biplot, ayant deux dimensions, permet de visualiser facilement ces interrelations dans le plan considéré et même d'y projeter les individus analysés.

Les résultats de l'analyse en composante principale (ACP StatGraphics) appliquée sur l'ensemble des métaux analysés dans la carotte C1 ainsi que la teneur en carbonates sont exposés



dans la Figure 16. Le biplot présenté dans cette figure intègre les composantes CP<sub>1</sub> et CP<sub>2</sub> qui expliquent statistiquement 80 % de la dispersion des points représentant la carotte C1.

La composante CP<sub>1</sub> explique 65 % des résultats et comprend une contribution positive de Li, Al, Ni, Fe, Cu et une contribution négative de Hg, Pb, Cd et des carbonates. Par conséquent, elle oppose les éléments corrélés aux traceurs clastiques qui sont d'origine lithogénique et dont la distribution verticale est irrégulière à des éléments qui montrent un enrichissement vers la surface ainsi qu'aux carbonates. Le Pb et le Hg semblent bien corrélés dans ce plan. Il apparaîtra dans le calcul des corrélations une relation très forte entre les carbonates et le Cd bien que celle-ci ne soit pas aussi saillante dans le graphique que celle entre Hg et Pb.

Quant à la composante CP<sub>2</sub>, elle explique 15 % des résultats et comprend une contribution positive importante de Mn et Co et une contribution négative du Cd. Elle semble donc traduire les phénomènes de surface associés à la mobilisation diagénétique des oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Le fer n'y contribue pas puisque c'est le fer total qui a été déterminé dans la C1 et non le fer réactif. La majeure partie du fer total étant liée à la matrice cristalline, l'effet de surface est tamponné.

L'arsenic contribue faiblement aux composantes CP<sub>1</sub> et CP<sub>2</sub> mais il représente la majeure contribution positive de la CP<sub>3</sub>. Celle-ci n'est pas représentée dans ce biplot à deux dimensions mais elle explique tout de même 11 % de la dispersion des points et mérite d'être prise en compte.

La projection des différentes couches de la carotte C1 sur le plan CP<sub>1</sub>-CP<sub>2</sub> montre une distribution des couches situées en dessous de 6,5 cm selon la CP<sub>1</sub>. Quant aux couches superficielles, elles sont dispersées orthogonalement à CP<sub>1</sub>, suivant CP<sub>2</sub>, ce qui corrobore parfaitement avec des processus de mobilisation des oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Ces processus sont ainsi isolés des phénomènes d'enrichissement à long terme du mercure et du plomb.

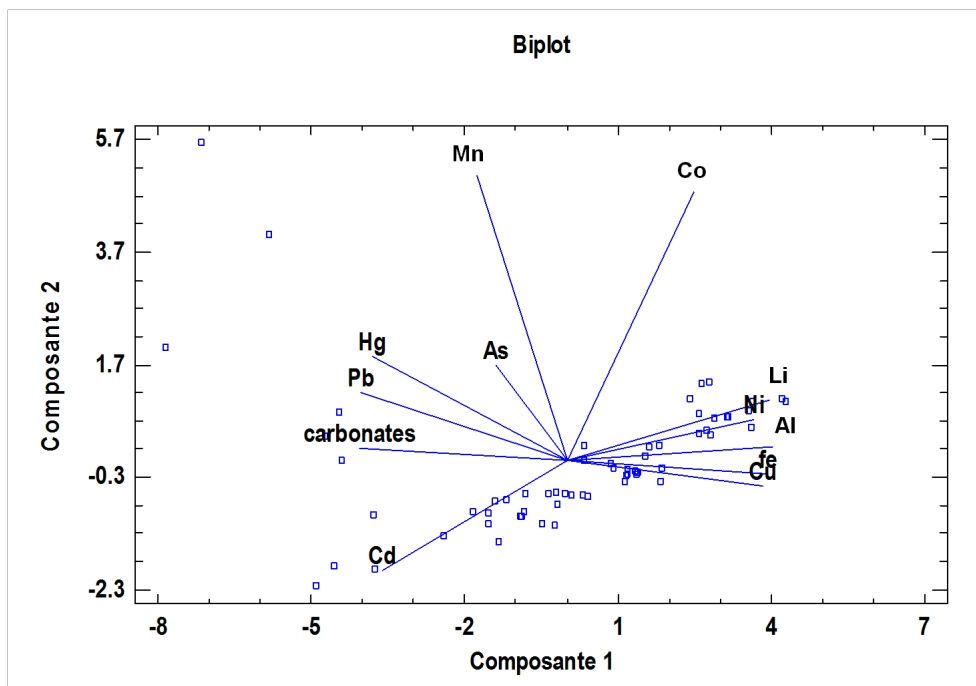


Figure 16 – Biplot du plan CP<sub>1</sub> (65 %) –CP<sub>2</sub> (15 %) schématisant les résultats de l'analyse en composante principale (ACP) réalisée sur les concentrations de métaux et de carbonates des échantillons de sédiments de la carotte C1

On retient de ces résultats que l'ensemble des niveaux de C1 est dominé par de la vase argilo-limoneuse de granulométrie quasi homogène sur toute la longueur, permettant de s'affranchir de l'effet de taille du grain sur la distribution des contaminants qui seront examinés dans la partie qui suit. La porosité et les proxies clastiques qui varient peu montrent également une homogénéité de la composition des sédiments le long de C1 et suggèrent une faible influence locale. Les traceurs redox montrent un enrichissement en sub-surface lié à la dégradation modérée de la MO en profondeur. Il s'agit là d'un facteur à prendre en considération lors de l'interprétation des distributions des contaminants métalliques. Néanmoins, l'ACP montre l'indépendance des phénomènes de surface des oxyhydroxydes de Fe et de Mn et l'enrichissement en Hg et Pb. La première composante principale oppose également de manière claire les métaux d'origine clastique et les métaux enrichis par des apports, à priori, anthropiques. En nous appuyant sur les conclusions de cette partie, munis des données supplémentaires essentielles à cette analyse, nous présentons l'investigation sur les contaminants métalliques. Nous aborderons cette thématique suite à un examen approfondi de la chronologie et de la dynamique du dépôt sédimentaire dans la carotte C1.

## 4. Géochronologie des dépôts marins dans la carotte sédimentaire C1

L'étude géochronologique de la carotte sédimentaire C1 dans le bassin Levantin a été réalisée en utilisant les isotopes du plomb  $^{210}\text{Pb}$  (radioélément naturel provenant de la désintégration de  $^{238}\text{U}$ ) et du césium  $^{137}\text{Cs}$  (utilisé comme marqueur radioactif anthropique). L'échelle de temps considérée est d'environ 150 ans (San Miguel *et al.* 2004). Ces radioéléments nous ont permis d'effectuer la datation de la carotte C1 et d'estimer les taux d'accumulation des sédiments dans le bassin Levantin. Ce travail a été réalisé en collaboration avec le docteur S. Schmidt de l'université Bordeaux I, UMR CNRS 5805 EPOC – environnements et paléoenvironnements océaniques et continentaux.

Après une brève introduction sur les bases de la recherche géochronologique avec le  $^{210}\text{Pb}$  et le  $^{137}\text{Cs}$  et sur les modèles mathématiques utilisés, nous examinons les profils des radioéléments et les résultats de l'étude de la dynamique sédimentaire et de la datation des sédiments dans le bassin Levantin. Ces résultats géochronologiques nous serviront ensuite pour explorer l'historique de la contamination du bassin Levantin par des contaminants métalliques et organiques.

### 4.1. Principe de l'approche de la dynamique sédimentaire par les radioéléments

#### 4.1.1. Origines du $^{210}\text{Pb}$

Le  $^{210}\text{Pb}$  est un isotope radioactif naturel qui provient de la chaîne de désintégration du  $^{238}\text{U}$  et possède une période  $T_{1/2} = 22,26$  ans (Ivanovich et harmon 1992). Il est issu de la désintégration du  $^{226}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 1620$  ans) et du  $^{222}\text{Rn}$  ( $T_{1/2} = 3,82$  jours), les deux isotopes intermédiaires dans la chaîne de  $^{238}\text{U}$ . Contrairement au  $^{137}\text{Cs}$  qui provient exclusivement des retombées atmosphériques puisqu'il s'agit d'un radioélément artificiel, dans les sédiments marins et lacustres, le  $^{210}\text{Pb}$  total peut être séparé en deux fractions principales (Figure 17).

La première fraction est d'origine autochtone, c'est le plomb formé *in situ* par la désintégration du  $^{226}\text{Ra}$  et se présente généralement en équilibre séculaire avec ses isotopes ascendants (Cochran et Buessler 1990). Cette fraction est ainsi assimilée dans le sédiment marin au plomb dit « supporté ». La seconde composante est atmosphérique ; elle provient du plomb formé dans l'atmosphère par la désintégration du  $^{222}\text{Rn}$  (Turekian *et al.* 1977). Le  $^{222}\text{Rn}$  possède les propriétés des gaz rares, inertes. Il est produit dans la lithosphère et émis dans l'atmosphère à partir des roches et des sols superficiels (Sanchez-Cabeza *et al.* 1999; Masque *et al.* 2003). Dans l'atmosphère le  $^{222}\text{Rn}$  se désintègre rapidement en  $^{210}\text{Pb}$  par l'intermédiaire d'isotopes de très courtes périodes (Turekian *et al.* 1977). Le plomb atmosphérique montre une grande affinité avec les aérosols et se dépose à la surface de la terre *via* les retombées sèches et humides (Sanchez-

Cabeza *et al.* 1999). Le temps de résidence du  $^{210}\text{Pb}$  dans l’atmosphère varie de quelques jours à quelques semaines, ce qui en fait un bon traceur du dépôt atmosphérique à l’échelle globale. Dans les sédiments marins, cette seconde fraction du plomb est assimilée à la fraction dite « en excès » ( $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ) par rapport au plomb supporté, formé *in situ*.

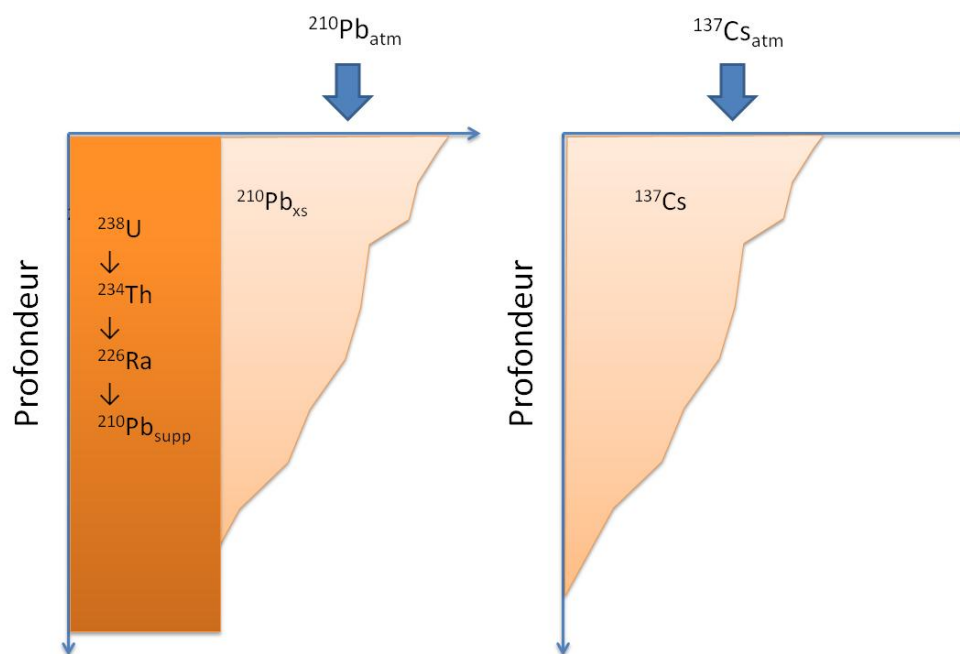


Figure 17 – Schéma illustrant la provenance des radioéléments présents dans la colonne sédimentaire ; pour le  $^{210}\text{Pb}$ , La fraction produite *in situ* est dite « supportée » et les apports atmosphériques sont dits « en excès » tandis que pour le  $^{137}\text{Cs}$ , la provenance est uniquement atmosphérique (d’après Schmidt colloque PNEC, 2007)

L’activité du plomb en excès déposé et enfoui dans le sédiment décroît avec le temps selon la relation désintégration radioactive avec une période de 22,3 ans (Sanchez-Cabeza *et al.* 1999; Masque *et al.* 2003). Ainsi, dans certaines conditions environnementales, la mesure de l’activité du plomb en excès dans la colonne sédimentaire permet de chronométrer l’accroissement du dépôt sédimentaire. En pratique, on mesure l’activité totale du  $^{210}\text{Pb}$  (en  $\text{mBq g}^{-1}$  de poids sec). En postulant un équilibre séculaire, l’activité du plomb supporté est estimée *via* la détermination du  $^{226}\text{Ra}$  ou d’un autre de ses isotopes ascendants ( $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ...). On détermine le plomb en excès ( $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ) par la soustraction à partir du plomb total de la fraction supportée (déterminée par un de ses isotopes ascendants), selon la relation :

$$^{210}\text{Pb}_{\text{xs}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{tot}} - ^{226}\text{Ra}$$

#### 4.1.2. Origine du $^{137}\text{Cs}$

Contrairement au  $^{210}\text{Pb}$  dont l'origine est naturelle, le  $^{137}\text{Cs}$  est d'origine anthropique. Il a été émis dans l'environnement lors des essais des armes thermonucléaires réalisés en haute atmosphère surtout au cours des années 1950 et 1960 (UNSCEAR 1982). Après le traité multilatéral d'interdiction partielle des essais nucléaires (Royaume-Uni, Union Soviétique et États-Unis) de 1963, les émissions de  $^{137}\text{Cs}$  ont décliné rapidement (Ritchie et McHenry 1990). Par ailleurs le  $^{137}\text{Cs}$  est émis également lors de rejets accidentels des installations nucléaires. Lors de l'accident de la centrale nucléaire de Tchernobyl en 1986, une grande quantité de  $^{137}\text{Cs}$  a été émise dans l'atmosphère et déposée sur la surface du globe à une grande échelle. En particulier, l'inventaire de  $^{137}\text{Cs}$  en Méditerranée s'en est trouvé significativement augmenté (Papucci *et al.* 1996; Molero et Vidal-Quadras 1999). Le  $^{137}\text{Cs}$  ayant une période de 30,2 ans est ainsi couramment utilisé comme traceur et géochronomètre dans les milieux marins, lacustres et estuariens (Robbins 1978; Santschi *et al.* 1983). Dans une colonne sédimentaire, il fournit des repères chronologiques et permet, le cas échéant, d'estimer la vitesse de sédimentation. En pratique, on trace le profil du  $^{137}\text{Cs}$  dans une carotte sédimentaire et on détermine les profondeurs clés correspondant aux dates de références : 1952 – le début des essais thermonucléaires à grande échelle, 1963 – le pic associé à un maximum d'émissions, 1986 – l'accident de Tchernobyl (Sanchez-Cabeza *et al.* 1999).

Le  $^{210}\text{Pb}$  et  $^{137}\text{Cs}$  ont été abondamment utilisés conjointement dans les milieux marins et lacustres pour déterminer la dynamique (surtout vitesse et taux de sédimentation) et la géochronologie du dépôt sédimentaire (Robbins 1978; Sanchez-Cabeza *et al.* 1999; San Miguel *et al.* 2004). Dans notre étude, les deux radio-isotopes ont été utilisés : le  $^{210}\text{Pb}$  pour dater et pour déterminer la dynamique sédimentaire et le  $^{137}\text{Cs}$  pour trouver les repères chronologiques permettant de valider la datation au  $^{210}\text{Pb}$ . Ci-après, nous exposons brièvement le fondement des modèles géochronologiques utilisés.

## 4.2. Estimation de la vitesse et du taux de sédimentation et datation au plomb-210

Le développement d'un modèle approprié pour estimer la sédimentation et pour dater une carotte sédimentaire marine à partir du profil de l'activité en  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ , demande une compréhension des processus par lesquels le plomb-210 est produit dans l'environnement et une bonne connaissance des processus physiques concernant la formation de la colonne sédimentaire, ainsi que des processus de remaniement physique et biologique des sédiments superficiels. La méthode de base de la datation au plomb-210 a été établie par Goldberg 1963. Sur cette base les nombreux modèles ont été ensuite proposés (Robbins et Edgington 1975; Robbins *et al.* 1977; Appleby et Oldfield 1978). Il convient de noter que les applications chronologiques sont valables pour la datation d'une centaine d'années, soit environ cinq fois la période du  $^{210}\text{Pb}$  (Sanchez-Cabeza *et al.* 1999; Masque *et al.* 2003). De plus, l'ensemble de ces modèles dits « simples » ou « non-biodiffusifs » est établi sous les hypothèses de certaines conditions environnementales :

- une sédimentation continue et ordonnée dans le temps ;
- pas de mobilité post-dépositionnelle du radioélément (diffusion moléculaire) dans le sédiment ni de mélange mécanique (redistribution biologique ou physique des sédiments) ;
- un flux initial constant à l'interface eau /sédiment.

Pour estimer la sédimentation il faut prendre en compte le tassement/compaction des sédiments, lors de la formation de la colonne sédimentaire. Ce processus influence la quantité de particules solides accumulées sur chaque couche de la colonne sédimentaire (DiToro 2001). La relation entre la vitesse de sédimentation (accroissement de la colonne sédimentaire), exprimée en  $\text{cm a}^{-1}$ , et le taux d'accumulation de sédiments, exprimé en  $\text{g cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ , n'est donc pas directe. Ces deux grandeurs sont liées par la porosité des sédiments. Les phénomènes d'érosion, de dépôt et de resuspension des sédiments de surface, induits par les courants marins, influencent également l'accumulation des sédiments *via* leur redistribution latérale (Bloesch 1995). Enfin, le profil du  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  dans la carotte sédimentaire peut être perturbé par le remaniement des structures sédimentaires dû au mélange biologique (bioturbation) (Osaki *et al.* 1997). La prise en compte de ces processus dans le modèle de datation est souvent négligée. Lorsque la colonne sédimentaire est composée d'une couche mélangée en surface et d'une couche sous-jacente non-mélangée on utilise des modèles mathématiques plus complexes, dits « bio-diffusifs » (Christensen 1982; Boudreau 1986; Fuller *et al.* 1999).

Il apparaît ainsi que la modélisation géochronologique pose des problèmes de complexités diverses. La datation par le  $^{210}\text{Pb}$  peut être compliquée par des paramètres difficiles à appréhender (bioturbation, resuspension et remaniement physiques de sédiments). Dans la suite de ce paragraphe, nous présentons sommairement quelques bases des modèles simples non-diffusifs de la datation au plomb-210. Pour un développement plus complet de cette problématique, on doit se référer aux ouvrages et publications de références (Robbins 1978; Appleby et Oldfield 1992; Ivanovich et harmon 1992).

### 4.3. Modèles géochronologiques

Il existe plusieurs modèles pour déterminer la vitesse ou le taux de sédimentation et l'âge des sédiments, mais tous se basent sur la loi de désintégration radioactive du  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  avec le temps qui se traduit par l'équation suivante :

$$C_x = C_0 e^{-\lambda t} \quad \text{Eq. 1}$$

Où  $C_0$  (en  $\text{mBq g}^{-1}$  de poids sec) est l'activité initiale du radionucléide en excès dans le sédiment au temps  $t_0$ ,  $C_x$  (en  $\text{mBq g}^{-1}$  poids sec) l'activité du radionucléide en excès dans des sédiments d'âge  $t$ , et  $\lambda$  la constante de désintégration du radionucléide (en  $\text{temps}^{-1}$ ).

Suivant l'hypothèse considérée pour le système sédimentaire étudié, la datation d'une carotte sédimentaire au plomb-210 est possible avec les modèles simples proposés ci-dessous. Le choix de l'un de ces modèles repose donc sur la connaissance des facteurs environnementaux qui

contrôlent l'accumulation du plomb et sur une bonne évaluation des profils en  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  du site étudié.

#### 4.3.1. Modèle CFCS (Constant Flux and Constant Sedimentation)

Il s'agit d'un modèle simple dit «à flux et sédimentation constants» proposé d'abord par Goldberg 1963 puis, appliqué par Robbins *et al.* 1977. L'activité du radioélément est d'abord déterminée à chaque niveau. Puis, une relation entre la vitesse de sédimentation et la décroissance du  $^{210}\text{Pb}$  est déterminée. L'introduction de la vitesse de sédimentation  $\omega = x/t$  exprimée en  $\text{cm a}^{-1}$  dans l'Eq. 1 et une transformation logarithmique permet d'obtenir l'Eq. 2.

Une représentation graphique en fonction de la profondeur  $x$  permet d'obtenir une droite de pente  $|\lambda/\omega|$ . La constante de désintégration du  $^{210}\text{Pb}$  étant connue ( $\lambda = 0,03114 \text{ a}^{-1}$ ), il est possible d'obtenir la vitesse de sédimentation moyenne et par suite, l'âge de chaque couche de sédiments.

$$\ln C_x = \ln C_0 - \frac{\lambda}{\omega} x \quad \text{Eq.2}$$

Dans le but de s'affranchir du phénomène de tassement des sédiments et des variations de porosité qui en découlent, on utilise  $m$ , la masse sèche cumulée par unité d'aire en  $\text{g cm}^{-2}$  au lieu de la profondeur  $x$  et le taux de sédimentation  $r$  exprimé en  $\text{g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$  au lieu de la vitesse de sédimentation  $\omega$  avec  $r = m/t$ . Un raisonnement analogue à celui présenté ci-dessus permet de déduire le taux de sédimentation moyen en utilisant la pente de la droite obtenue par la représentation graphique de  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  en fonction de la masse sèche cumulée avec une échelle logarithmique.

#### 4.3.2. Modèle CRS (Constant Rate of Supply)

D'abord utilisé dans des sédiments lacustres par Appleby et Oldfield 1978, ce modèle est actuellement largement utilisé même en milieu marin. Le modèle CRS se fonde sur l'hypothèse d'un flux constant de  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  mais d'un taux de sédimentation variable. Par suite, il utilise l'inventaire de  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  (en  $\text{mBq cm}^{-2}$ ) de l'ensemble de la colonne sédimentaire que l'on calcule selon l'Eq. 3. Ensuite, l'âge des sédiments de chaque couche est déduit selon l'Eq. 4.

$$A_x = \int_t^{\infty} F e^{-\lambda t} dt = A_0 e^{-\lambda t} \quad \text{Eq. 3}$$

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_0}{A_x} \quad \text{Eq. 4}$$

où  $A_0$  est l'inventaire du  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  (en  $\text{mBq cm}^{-2}$ ) sur l'ensemble de la colonne sédimentaire avec  $A_0 = F/\lambda$ ,  $A_x$  est l'inventaire du  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  (en  $\text{mBq cm}^{-2}$ ) intégré entre la couche située à la profondeur  $x$  et le fond de la carotte sédimentaire,  $F$  est le flux constant du  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  (en  $\text{mBq cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ) et  $\lambda$ , la constante de désintégration du  $^{210}\text{Pb}$  ( $0,03114 \text{ a}^{-1}$ ).

On détermine le taux de sédimentation  $r$  (en  $\text{g cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) pour un horizon de la colonne sédimentaire à la profondeur  $x$  (en cm) selon la suite d'équations qui suivent.

Le flux de  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  à la surface est :

$$F = C_0 r \quad \text{Eq. 5}$$

La désintégration radioactive donne la relation entre les activités du  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  en surface ( $C_0$ ) et au niveau  $x$ ,  $C_x$  :

$$C_0 = C_x e^{\lambda t} \quad \text{Eq. 6}$$

À partir de l'Eq. 3 et en utilisant  $A_0 = F / \lambda$  on obtient:

$$F = A_0 \lambda = A_x e^{\lambda t} \lambda \quad \text{Eq. 7}$$

Dans cette équation, on substitue  $F$  et  $C_0$  grâce aux Eq. 5 et Eq. 6 respectivement et cela nous conduit au taux de sédimentation  $r$ :

$$r = \frac{A_x \lambda}{C_x} \quad \text{Eq. 8}$$

#### 4.3.3. Modèle CIC (Constant Initial Concentration)

Selon Robbins et Edgington 1975, le modèle CIC se base sur l'hypothèse d'une concentration initiale constante de  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  dans chaque couche de sédiment. En suivant le même raisonnement que pour le modèle CRS, on calcule l'âge pour chaque horizon en utilisant les équations :

$$C_x = C_0 e^{-\lambda t} \quad \text{Eq. 9}$$

et

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{C_0}{C_x} \quad \text{Eq. 10}$$

où  $C_0$  (en  $\text{mBq g}^{-1}$ ) est l'activité du  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  en surface,  $C_x$  (en  $\text{mBq g}^{-1}$ ) l'activité du  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  dans l'horizon  $x$ , et  $\lambda$  la constante de désintégration du  $^{210}\text{Pb}$  ( $0,03114 \text{ a}^{-1}$ ).

#### 4.4. Estimation du transport latéral

Dans certains systèmes sédimentaires, un taux de sédimentation plus élevé que le taux d'accumulation moyen de la région peut s'expliquer par des apports latéraux de sédiment (Elderfield 2004). En effet, des apports sédimentaires peuvent résulter de phénomènes d'érosion, de dépôt et de redistribution. Des études de la dynamique sédimentaire des Grands Lacs nord-américains mettent bien en évidence ces phénomènes et proposent une correction du taux de sédimentation par le « Focusing Factor » (FF) (Wong *et al.* 1995; Simcik *et al.* 1996; Schneider *et al.* 2001). Le *FF* est le ratio entre un flux de  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  mesuré et le flux de  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  attendu représentant le dépôt régional:



$$FF = \frac{C_0 r}{A_{atm} \lambda} \quad \text{Eq. 11}$$

où  $C_0$  est l'activité en  $^{210}\text{Pb}_{xs}$  déterminée à la surface du sédiment (en  $\text{mBq g}^{-1}$ ),  $r$  le taux de sédimentation (en  $\text{g cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ),  $A_{atm}$  l'inventaire du dépôt atmosphérique régional en  $^{210}\text{Pb}_{xs}$  (en  $\text{mBq cm}^{-2}$ ), et  $\lambda$  est la constante de désintégration du  $^{210}\text{Pb}$  ( $0,03114 \text{a}^{-1}$ ). Le calcul du FF suppose donc une bonne connaissance des conditions de dépôt pour la région étudiée et du taux moyen des retombées atmosphériques en  $^{210}\text{Pb}$ .

#### 4.5. Dynamique sédimentaire et datation de la carotte C1

L'activité du plomb-210 en excès a été obtenue dans les couches sélectionnées entre la surface et environ 25 cm de profondeur en retranchant l'activité de  $^{226}\text{Ra}$  de l'activité du  $^{210}\text{Pb}$  total dans chacune des couches analysées. La masse de sédiments cumulés  $m$  (en  $\text{g cm}^{-2}$ ) pour chaque horizon a été calculée à partir de la porosité (cf. par. 3.2), de la masse volumique du sédiment et de l'épaisseur de la couche selon la formule suivante :

$$m = \sum \rho_{sed}^i \times (1 - \Phi) h^i$$

où  $\rho_{sed}^i$  est la masse volumique du sédiment en  $\text{g cm}^{-3}$ ,  $\Phi$  est la porosité, et  $h^i$  l'épaisseur de la couche considérée en cm.

L'activité du plomb en excès dans la carotte C1 montre un profil extrêmement régulier et décroît globalement de façon exponentielle de la surface vers le fond de la carotte (Figure 18). La couche superficielle montre une activité en  $^{210}\text{Pb}$  nettement plus forte. Cette couche exhibe une surface de sédiment irrégulière (cf. Figure 10) et représente possiblement les sédiments superficiels non-consolidés. En effet, pour ce premier horizon, nous avons obtenu, lors du découpage, une tranche incomplète, épaisse de 0,5 cm maximum. En profondeur, le profil tend asymptotiquement vers l'activité limite (l'activité totale se rapproche du plomb supporté). On note également une très faible irrégularité du  $^{210}\text{Pb}_{xs}$  à 4,8 cm de profondeur. Les profils de l'activité du plomb en excès sont représentés en fonction de la profondeur et de la masse cumulée de sédiments dans la carotte C1 dans la Figure 18.

Généralement, le graphique représentant  $\ln ^{210}\text{Pb}_{xs}$  en fonction de la profondeur ou de la masse cumulée montre une droite qui traduit la décroissance exponentielle du plomb-210 en excès. La pente est égale à  $\lambda/\omega$  ou  $\lambda/r$  selon que l'on représente la profondeur ou la masse cumulée, respectivement, sur l'axe des ordonnées. La régression linéaire fournit les valeurs des pentes permettant de déterminer soit la vitesse de sédimentation ( $w$  en  $\text{cm a}^{-1}$ ) soit le taux de sédimentation ( $r$  en  $\text{g cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) moyens. Le calcul du taux de sédimentation et l'expression des résultats en fonction de la masse de sédiment cumulé permettent de s'affranchir des variations de porosité dues au tassement des sédiments.

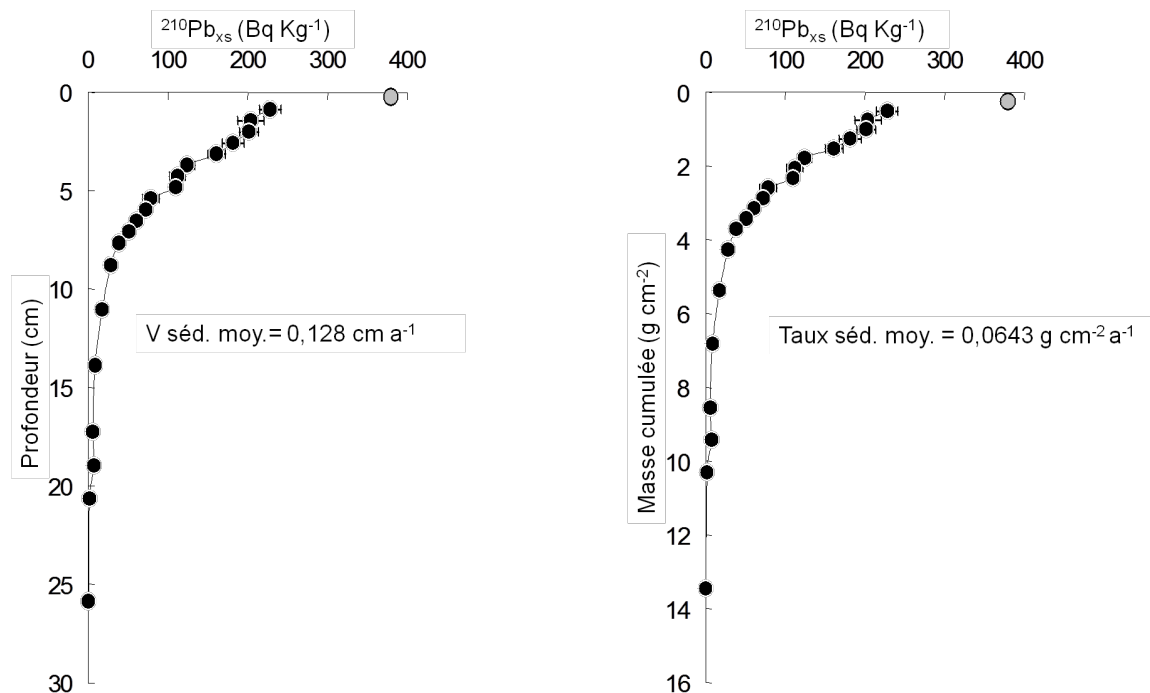


Figure 18 – Profils de l’activité du  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  exprimée en  $\text{Bq kg}^{-1}$  dans les sédiments de la carotte C1 en fonction de la profondeur (en cm) et de la masse de sédiments cumulés (en  $\text{g cm}^{-2}$ ); la vitesse de sédimentation (en  $\text{cm a}^{-1}$ ) et le taux de sédimentation (en  $\text{g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ) moyens sont calculés par le modèle CIC

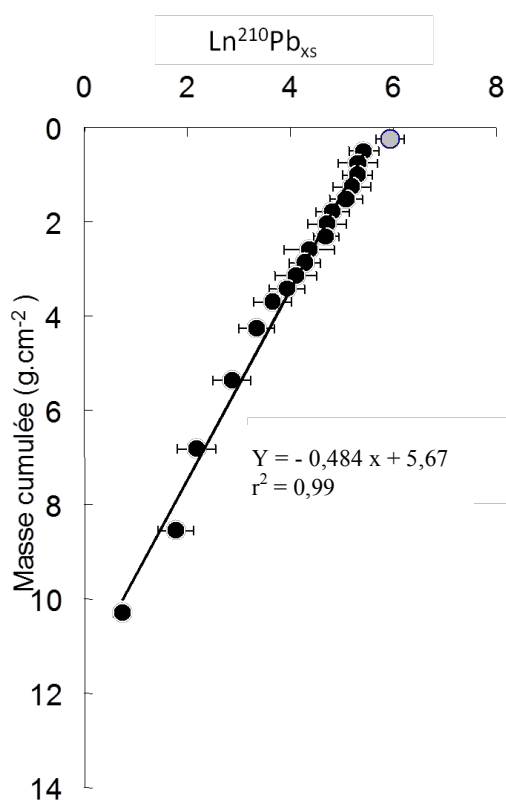


Figure 19 – Profil du  $\text{Ln}^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  en fonction de la masse cumulée du sédiment en  $\text{g cm}^{-2}$

Le profil du plomb-210 dans la carotte C1 fournit le plus fort argument en faveur d'une sédimentation calme et relativement constante sur notre site d'étude. Ce profil suggère également une absence totale d'une couche de mélange dans les premiers horizons de surface de la carotte C1. Par ailleurs, des variations liées à la lithologie des sédiments (cf. par. 3) et l'association préférentielle du  $^{210}\text{Pb}$  à la fraction argileux-limoneuse sont certainement négligeables au vu de la composition granulométrique homogène sur toute la longueur de la carotte C1. Ces résultats, ainsi que l'examen visuel de la carotte, témoignent d'une bonne conservation de la colonne stratigraphique et d'un dépôt sédimentaire continu et régulier dans la zone d'étude située dans le bassin Levantin.

Les modèles simples non-diffusifs s'avèrent appropriés pour l'estimation de la dynamique sédimentaire et de la datation de la carotte C1. Les vitesses et les taux de sédimentation calculés par les différents modèles sont en effet très proches (Tableau 2). Étant donné le régime sédimentaire très stable, on obtient les valeurs similaires pour les modèles CFCS et CRS /CIC et pour des calculs avec et sans correction de la compaction. Les taux de sédimentation moyens de  $0,0643$  et  $0,0647 \text{ g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$  et les vitesses de sédimentation moyennes comprises entre  $0,128$  et  $0,122 \text{ cm an}^{-1}$  sont calculés par les modèles CIC et CRS respectivement (Tableau 2).

Tableau 2 – Vitesses et taux de la sédimentation moyens dans la carotte C1 calculés selon les modèles CIC et CRS

	Vitesse de sédimentation		Taux de sédimentation	
	( $\text{cm a}^{-1}$ )	+/-	( $\text{g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ )	+/-
CIC	0,128	0,003	0,0643	0,0017
CRS	0,122	0,010	0,0647	0,0053

De telles dynamiques de dépôts sédimentaires sont comparables à celles rencontrées habituellement en Méditerranée orientale pour des intervalles de profondeurs similaires (Tableau 3). Les vitesses de sédimentation mesurées sur les côtes voisines israéliennes ( $0,130$  ; Schilman *et al.* 2001a) et syriennes ( $0,110 - 0,870$  ; Othman *et al.* 2000) sont en concordance avec celles de C1. Les vitesses et taux de sédimentation qui décrivent les milieux côtiers de la Méditerranée occidentale sont également dans les mêmes intervalles de variation ( $0,070 < V \text{ séd} < 0,250$ ) et ( $0,052 < \text{Taux séd} < 0,246$ ) sauf pour certaines zones de dépôts telles que le Canyon de Foix (Sanchez-Cabeza *et al.* 1999), le delta du Rhône (Radakovitch *et al.* 1999) et des zones littorales de faibles profondeurs (Alvisi et Frigani 1996) où les apports sédimentaires piégés sont particulièrement importants. En revanche, les vitesses et taux de sédimentation enregistrés en mer ouverte sont significativement plus faibles, parfois de plus d'un ordre de grandeur (Van Santvoort *et al.* 2002; Miralles *et al.* 2005; Angelidis *et al.* 2011). La dynamique de sédimentation dans C1 est donc moyenne et correspond bien à des environnements semblables dans le reste de la Méditerranée.

Tableau 3 – Vitesses et taux de sédimentation dans la carotte C1 ainsi que dans un ensemble de sites méditerranéens variés (côtiers et profonds)

	Site	Profondeur (m)	Vitesse de sédimentation (cm a <sup>-1</sup> )	Taux de sédimentation (g cm <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> )	Référence
<b>Environnements côtiers</b>					
	Liban, marge continentale (CIC)	300	0,128 ± 0,003	0,064 ± 0,002	Cette étude
	Israël, côte Sud ***	470 – 670	0,130		Schilman <i>et al.</i> 2001a
<b>ME</b>	Israël, côte Nord	3 – 6	0,500 – 0,600		Krom <i>et al.</i> 1994
	Syrie, côte	70 – 1100	0,110 – 0,870		Othman <i>et al.</i> 2000
	Barcelone, plateau continental	–	0,070 – 0,170	0,062 – 0,246	Sanchez-Cabeza <i>et al.</i> 1999
	Barcelone, pente	–	0,113 – 0,250	0,086 – 0,215	Sanchez-Cabeza <i>et al.</i> 1999
	Canyon de Foix	–	0,150 – 0,580	0,150 – 0,510	Sanchez-Cabeza <i>et al.</i> 1999
<b>MO</b>	Golfe du Lion, canyon **	600 – 1000	0,128 ± 0,013	0,105 ± 0,012	Miralles <i>et al.</i> 2005
	Golfe du Lion, pente ouverte **	600 – 1000	0,122 ± 0,055	0,078 ± 0,025	Miralles <i>et al.</i> 2005
	Delta du Rhône *	<100	0, 210 – 0,650		Radakovitch <i>et al.</i> 1999
	Mer des Baléares, canyon	1200	0,082 ± 0,030	0,056 ± 0,010	Masque 1999
	Mer des Baléares, pente ouverte	600	0,085 ± 0,004	0,068 ± 0,003	Masque 1999
	Mer d'Albores (marge continentale)	654 – 2065	–	0,052 – 0,182	Masque <i>et al.</i> 2003
	Mer Adriatique, côte	75 – 214m	0,030 – 1,420	0,030 – 1,390	Alvisi et Frigani 1996
<b>Environnements profonds</b>					
<b>ME</b>	Mer ouverte *	2800	0,006 – 0,017		Angelidis <i>et al.</i> 2011
	Mer ouverte	2161 – 3308	0,003 – 0,005		Van Santvoort <i>et al.</i> 2002
<b>MO</b>	Mer ouverte*	2850	0,023 – 0,024	0,022 – 0,0225	Angelidis <i>et al.</i> 2011
	Mer profonde **	>2000	0,026 ± 0,013	0,022 ± 0,010	Miralles <i>et al.</i> 2005

\* valeur maximale, \*\*moyenne de plusieurs carottes, \*\*\* datation au <sup>14</sup>C

La datation de la carotte C1 a été effectuée en appliquant les différents modèles (CFCS, CIC, et CRS). L'enveloppe des âges fournie par les trois modèles est sensiblement la même et la chronologie du dépôt sédimentaire est quasiment identique dans la partie supérieure de la carotte. Les résultats obtenus par le modèle CIC (avec et sans correction de tassement) et CRS sont présentés dans le Tableau 3. Néanmoins, en dessous de 1850 environ, la chronologie du dépôt sédimentaire établie avec le modèle CRS s'écarte rapidement du modèle à taux constant. L'écart est déjà d'environ 35 ans à 26 cm de profondeur de la carotte. La datation des couches âgées de plus de 120 ans correspond à l'extrême limite de la validation de la méthode de datation au <sup>210</sup>Pb. L'erreur de la datation au-dessous de 1880 est en effet beaucoup plus importante. Par ailleurs, si

un nombre d'études a bien démontré la validité de la datation au  $^{210}\text{Pb}$  (Appleby et Oldfield 1978; Robbins 1978; Dominik *et al.* 1981), il s'avère également que le modèle CRS est plus précis sur les 80 dernières années (Radakovitch *et al.* 1999). Pour mener à bien le choix de la datation de nos séquences sédimentaires dans la carotte C1 et la valider, nous comparons les données radio-chronologiques et les repères stratigraphiques fournis par le profil de  $^{137}\text{Cs}$  (Figure 20).

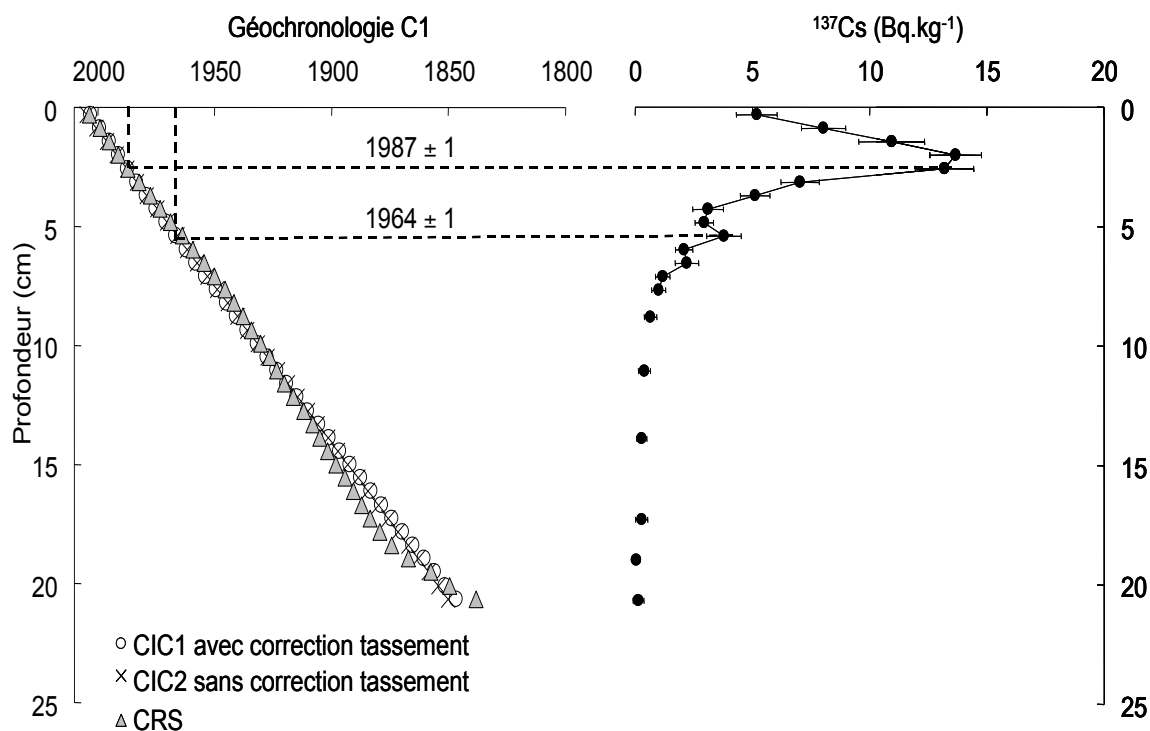


Figure 20 – Datation de différents horizons comparée avec les repères stratigraphiques fournis par le profil du  $^{137}\text{Cs}$  en fonction de la profondeur de la carotte C1

Le profil de  $^{137}\text{Cs}$  fournit les mesures indépendantes reflétant l'historique des retombées atmosphériques dans le bassin Levantin. On note le pic plus important de l'activité en  $^{137}\text{Cs}$  à une profondeur entre 2,0 et 2,6 cm. À la base de ce pic, la date de 1987  $\pm$  1 est cohérente avec les retombées atmosphériques de césium après l'accident de Tchernobyl de 1986. Suite à ce désastre, les dépôts atmosphériques de  $^{137}\text{Cs}$  dans l'hémisphère Nord ont été bien documentés, principalement en Europe (Michel 1999; San Miguel *et al.* 2004), mais également dans les sites plus éloignés au Japon et aux États-Unis (Aoyama 1995; Lima *et al.* 2003). Les eaux de la Méditerranée orientale ont été également marquées par ces retombées atmosphériques (Papucci *et al.* 1996; Garcia-Orellana *et al.* 2009), ainsi que les sols en Syrie (Al-Masri 2006). Un pic de césium-137 aussi bien défini dans la carotte C1 constitue un repère essentiel des apports atmosphériques en provenance de l'Europe de l'Est dans le bassin Levantin et la datation de cette couche de sédiment coïncide bien avec l'accident de Tchernobyl. Le profil de  $^{137}\text{Cs}$  en C1 révèle également un pic plus faible à une profondeur de 5,4 cm, chronologiquement situé entre 1967 et 1964  $\pm$  1. Ceci concorde avec la période des émissions maximales de césium-137 dans l'environnement rejetées lors des essais d'armes thermonucléaires réalisés en haute atmosphère.

Enfin, le début de l'augmentation de l'activité de  $^{137}\text{Cs}$  dans la carotte C1 se situe entre 1946 et 1954, dates qui correspondent à l'intensification des essais nucléaires.

L'estimation de la vitesse de sédimentation dans la carotte C1 calculée pour les deux premiers pics du  $^{137}\text{Cs}$  est de 0,124 et 0,123  $\text{cm a}^{-1}$ , respectivement. Ces valeurs sont cohérentes avec les vitesses moyennes obtenues par les modèles CIC et CRS (Tableau 2). Le profil du  $^{137}\text{Cs}$  permet ainsi une validation et un ajustement stratigraphique de la datation effectuée au  $^{210}\text{Pb}$ . Dans la suite du présent manuscrit, nous choisirons d'utiliser un modèle mixte CRS/CIC. La chronologie fournie par le modèle CRS est utilisée pour les sédiments plus récents (jusqu'en 1930), tandis que le modèle à flux constant reflète probablement mieux les conditions sédimentaires plus anciennes (1930 – 1850). Tel que mentionné plus haut, l'hypothèse d'une sédimentation constante dans le bassin Levantin (carotte C1) admet une datation bien au-delà de la limite de la validation de la méthode. Les données au-delà de 120 ans sont donc fournies à titre indicatif (Tableau 2). Dans les paragraphes suivants, la cohérence des données radiochronologiques est confrontée à l'historique de la contamination des sédiments du bassin Levantin.

La résolution temporelle de la carotte C1 en tant qu'archive sédimentaire a été également estimée. On calcule cette résolution temporelle en divisant la concentration des particules sédimentaires pour chaque couche (en  $\text{g cm}^{-2}$ ) par le taux de sédimentation moyen de cette carotte (en  $\text{g cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) (Schneider *et al.* 2001). Cette estimation fournit une résolution relativement bonne (entre 4 et 5 ans) pour des horizons entre la surface et 23 cm, et une résolution plus faible (environ 10 ans) pour des couches plus profondes.

Enfin, l'appréciation d'un éventuel transport latéral des sédiments sur notre site d'étude lié au phénomène de « focusing » (l'érosion/dépôt, resuspension, glissement) n'est pas aisée. L'estimation du facteur de correction de la sédimentation (FF « *focusing factor* ») a été effectuée pour la carotte C1 selon la méthode exposée dans le paragraphe 4.4. Nous avons utilisé comme inventaire régional atmosphérique en  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  la valeur de  $0,32 \pm 0,032 \text{ Bq cm}^{-2}$  proposée par Radakovitch *et al.* 1999 pour la Méditerranée occidentale. Le facteur de « focusing », ainsi calculé pour la carotte C1 est de 1,45 indiquant ainsi une zone de dépôt *via* des apports latéraux. Un inventaire théorique du  $^{210}\text{Pb}$  atmosphérique serait de  $0,465 \text{ Bq cm}^{-2}$  pour un FF égal à 1 (c.-à-d. sans apport supplémentaire par rapport aux dépôts atmosphériques). Compte tenu de l'incertitude de la valeur régionale choisie pour le  $^{210}\text{Pb}$  atmosphérique et de sa représentativité pour le bassin Levantin, nous n'avons pas corrigé les flux de contaminants présentés dans les paragraphes suivants.

Il convient de noter que l'inventaire de  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  dans C1 est comparable aux inventaires les plus faibles rapportés dans d'autres zones côtières de la Méditerranée occidentale (0,52 – 3,33) (Alvisi et Frigani 1996; Masque *et al.* 2003; Miralles *et al.* 2005; Miralles *et al.* 2006). En revanche, il est jusqu'à deux fois supérieur aux inventaires enregistrés en Méditerranée profonde de l'Est et de l'Ouest (Van Santvoort *et al.* 2002; Garcia-Orellana *et al.* 2009; Angelidis *et al.* 2011).

Tableau 4 – Porosité, masse cumulée, chronologie et résolution temporelle déterminées dans la carotte C1 ; profondeur centrale des couches corrigée pour l'épaisseur de la lame de scie (0,63 mm)

Profondeur centrale (cm)	Porosité	Mass cumulée (g cm <sup>-2</sup> )	Date CIC Avec compaction	Date CIC Sans compaction	Date CRS	Résolution (an)
0,3	0,80	0,25	2003	2005	2003	4
0,9	0,81	0,51	1999	2000	1999	4
1,4	0,81	0,76	1995	1996	1995	4
2,0	0,81	1,01	1991	1991	1991	4
2,6	0,80	1,26	1987	1987	1987	4
3,1	0,80	1,52	1983	1982	1982	4
3,7	0,80	1,78	1979	1978	1978	4
4,3	0,80	2,05	1975	1974	1973	4
4,8	0,79	2,32	1971	1969	1969	4
5,4	0,79	2,59	1967	1965	1964	4
6,0	0,79	2,87	1962	1960	1959	4
6,5	0,79	3,15	1958	1956	1954	4
7,1	0,79	3,42	1954	1952	1950	4
7,7	0,79	3,70	1949	1947	1946	4
8,2	0,78	3,99	1945	1943	1942	4
8,8	0,78	4,27	1941	1938	1938	4
9,4	0,79	4,55	1936	1934	1934	4
9,9	0,78	4,83	1932	1929	1930	4
10,5	0,79	5,10	1928	1925	1927	4
11,1	0,79	5,37	1923	1921	1923	4
11,6	0,79	5,65	1919	1916	1920	4
12,2	0,78	5,93	1915	1912	1916	4
12,7	0,77	6,22	1910	1907	1912	5
13,3	0,77	6,53	1906	1903	1908	5
13,9	0,78	6,82	1901	1899	1905	5
14,4	0,78	7,11	1897	1894	1902	5
15,0	0,78	7,39	1892	1890	1898	5
15,6	0,78	7,68	1888	1885	1894	5
16,1	0,78	7,97	1883	1881	1891	5
16,7	0,78	8,26	1879	1877	1887	5
17,3	0,78	8,55	1874	1872	1883	5
17,8	0,78	8,84	1870	1868	1879	4
18,4	0,78	9,12	1865	1863	1874	5
19,0	0,78	9,42	1861	1859	1867	5
19,5	0,78	9,70	1856	1854	1857	5
20,1	0,77	10,01	1852	1850	1849	5
<b>Erreur ± 22 ans</b>						
20,7	0,77	10,30	1847	1846	1838	5
21,2	0,77	10,60	1842	1841	1832	5
21,8	0,77	10,90	1838	1837	1823	5
22,4	0,76	11,20	1833	1832	1812	5
22,9	0,76	11,52	1828	1828	1803	5
23,7	0,76	12,15	1818	1822	1798	10
24,8	0,75	12,80	1808	1813	1785	10
25,9	0,75	13,45	1798	1805	1763	10
<b>En prenant la sédimentation constante les dates dans le dernier horizon</b>						
57,8	0,78	32,01	1510	1555	-	9





## 5. Caractérisation de la matière organique dans C1 (COT, C/N, $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ )

La teneur en matière organique (MO) ainsi que ses caractéristiques peuvent être déterminants dans la distribution des contaminants, notamment, lorsque la matière organique subit des changements post-dépositionnels importants. Ces données peuvent également être des indicateurs de changements naturels ou induits par l'activité humaine à l'échelle régionale ou locale. Dans cette partie, nous nous penchons sur les profils verticaux du carbone organique total (COT), du rapport atomique C/N (carbone /Azote), et des enrichissements en isotopes lourds de carbone et d'azote :  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$  obtenus dans C1 et présentés dans la Figure 21.

### 5.1. Carbone organique total

Les pourcentages massiques en COT dans C1 sont modestes et varient entre 0,79 et 0,96 %. Ils sont similaires à ceux trouvés dans des sédiments récents de carottes prélevées sur la côte israélienne (~ 0,85 %) (Schilman *et al.* 2001b). Ils se trouvent également dans l'intervalle (0,47 – 1,53 %) enregistré dans la mer d'Alboran (Masque *et al.* 2003), le Golfe du Lion (Giresse *et al.* 2001) et le Golfe de Palerme (Di Leonardo *et al.* 2009). De plus basses teneurs sont observées dans les bassins profonds de la Méditerranée du Nord-Ouest (0,19 – 0,63 %) (Zuniga *et al.* 2007; Martin *et al.* 2009) et de la Méditerranée orientale (0,13 – 0,16 %) (Van Santvoort *et al.* 2002). En revanche, des teneurs plus élevées sont rapportées pour le littoral du Nord du Liban (2 – 3 %) par Abi-Ghanem 2008 et des teneurs exceptionnelles (20 – 35 %) ont été déterminées sur un ensemble de neuf carottes sédimentaires, prélevées à des profondeurs variant entre 7 à et 1000 m de profondeur le long de la côte syrienne (Othman *et al.* 2000). Il apparaît que le site de C1 n'est pas sous l'influence directe d'apports continentaux de matière organique.

Tableau 5 – Pourcentages massiques du carbone organique total dans la carotte C1 et dans les sédiments de la Méditerranée de l'Est et de l'Ouest

Site	% COT	Référence
<b>Liban, marge continentale</b>	0,79 – 0,96	Cette étude
<b>Liban, littoral</b>	2 – 3	Abi-Ghanem 2008
<b>Syrie, marge continentale</b>	20 – 35	Othman <i>et al.</i> 2000
<b>Israël, côte</b>	~ 0,85	Schilman <i>et al.</i> 2001a
<b>ME, zone profonde</b>	0,13 – 0,16	Van Santvoort <i>et al.</i> 2002
<b>MNO, côte</b>	0,47 – 1,53	Giresse <i>et al.</i> 2001; Masque <i>et al.</i> 2003; Di Leonardo <i>et al.</i> 2009
<b>MNO, zone profonde</b>	0,19 – 0,63	Zuniga <i>et al.</i> 2007; Martin <i>et al.</i> 2009

Contrairement au profil des carbonates, celui du COT montre peu de variations indiquant que la MO semble bien préservée dans la carotte C1 (Figure 21). D'ailleurs, la corrélation entre les carbonates et le COT dans C1 est très faible. Généralement, la protection physique, la nature réfractaire de la matière organique, les taux de sédimentations élevés et une exposition de courte durée à l'oxygène sont autant de facteurs permettant la préservation de la matière organique dans une carotte sédimentaire (Hedges *et al.* 1999; De Madron *et al.* 2011). La relation entre le COT

et la productivité primaire, normalement observée en milieu marin, peut être obscurcie, dans le cas de C1, d’une part par la reminéralisation de la MO labile (c.-à-d. marine) dans la colonne d’eau et dans les sédiments et d’autre part, par la présence de MO réfractaire (c.-à-d. terrigène) en forte proportion. Cette fraction de la MO d’origine terrigène est en effet plus résistante à la biodégradation que la MO d’origine marine (Andrews *et al.* 1998).

Des changements de teneurs en COT faibles mais statistiquement significatifs sont tout de même observés dans la carotte C1. Dans les cinq premiers centimètres une tendance décroissante est mise en évidence. Dans cette section oxique, la diminution de la MO fraîchement déposée est sans doute liée à son oxydation par l’O<sub>2</sub> des eaux interstitielles. Dans une colonne d’eau de moins de 300 m, un pourcentage important de la production primaire peut être exporté jusqu’aux sédiments et reminéralisé dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire (Mackenzie 2003).

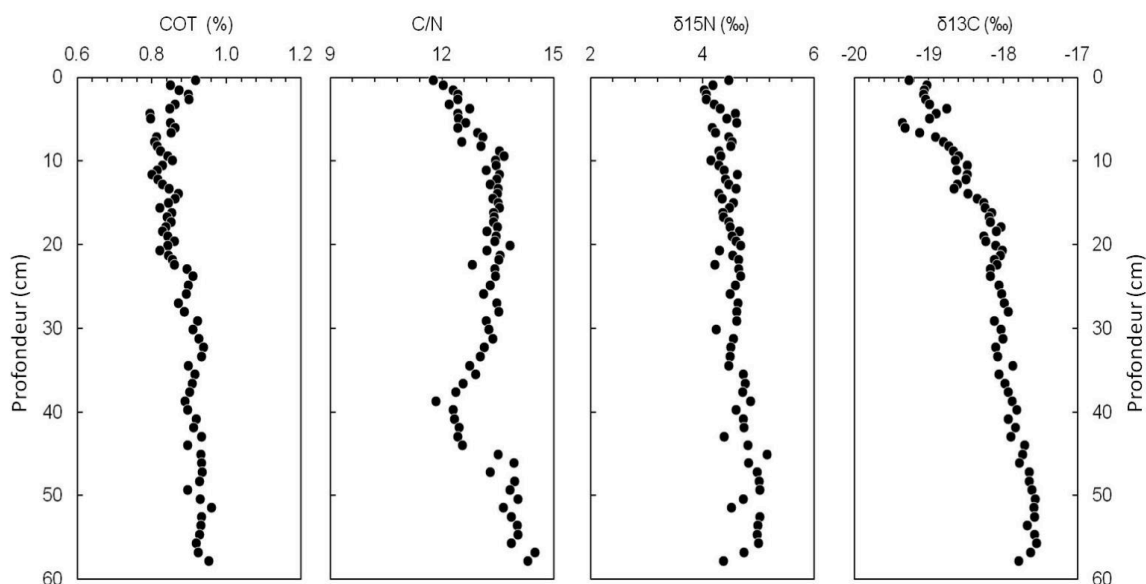


Figure 21 – Profils sédimentaires du COT, du rapport C/N et des rapports isotopiques  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  dans la carotte C1

Les teneurs en COT montrent de faibles variations jusqu’à 23 cm de profondeur puis augmentent légèrement et restent stables jusqu’au fond de la carotte. Ce profil semble être concordant avec un milieu oligotrophe où la capacité de dégradation de la communauté microbienne est toujours supérieure à l’apport en MO labile dans le compartiment sédimentaire. La dégradation de la MO terrigène reste limitée du fait de sa nature réfractaire et de son adsorption sur les argiles ainsi que des conditions anoxiques qui ralentissent significativement la dégradation (Mayer 1994; Reed *et al.* 2011). Des teneurs plus élevées de COT vers le fond de carottes sédimentaires ne sont pas couramment observées. Selon la datation par le <sup>210</sup>Pb, la partie de la carotte C1 concernée par cette augmentation (< 23 cm) correspondrait à une période incluse dans la phase de refroidissement climatique survenue dans l’hémisphère Nord (1450 – 1850) connue sous le terme de « Petit Âge de Glace » (Schilman *et al.* 2001b; Incarbona *et al.* 2010). Les données climatiques pour le Moyen-Orient en cette période sont contradictoires mais Issar 1998 suggère

des conditions froides et humides. Ceci concorderait bien avec une augmentation du ruissellement d'eau douce provenant du Nil (Nicholson 1980). L'augmentation en eau douce a pour conséquences possibles : i) une augmentation des apports de MO d'origine continentale résistante ayant probablement subi une dégradation lors de son transport, ii) une augmentation des apports en nutriments suivie d'une intensification de la productivité primaire (Reitz 2005), iii) une diminution de la salinité des eaux de surface et, par suite, la restriction du renouvellement d' $\text{O}_2$  des eaux profondes (Calvert et Pedersen 1993). Bien que plausible, ce scénario ne peut pas être vérifié avec les données que nous avons actuellement.

## 5.2. Rapport atomique C/N

Le rapport atomique du carbone organique total (COT) sur l'azote total (NT), que l'on représentera par C/N varie dans la carotte C1 dans l'intervalle 11,76 – 14,69 avec une moyenne de  $13,16 \pm 0,59$  ( $n = 74$ ). Ce rapport est considérablement supérieur au rapport de Redfield pour le plancton marin de 6,6 (Reed *et al.* 2011). Les plantes vasculaires ayant un C/N variant entre 20 et 80 selon l'espèce (Meyers 1997), un rapport C/N supérieur à 10 dans les sédiments marins est consistant avec une contribution de matériel terrigène à la masse totale de MO (Meyers *et al.* 1996; Twichell *et al.* 2002). Dans la zone d'étude, ceci est une hypothèse plausible puisque l'influence des apports du Nil est significative à cette latitude (Krom *et al.* 1999b). Le caractère oligotrophe des eaux de surface du bassin Levantin (Turley 1999; De Madron *et al.* 2011) converge vers cette interprétation également. Par ailleurs, des valeurs similaires ( $> 12$ ) ont été retrouvées dans le Golfe du Lion et de la pente continentale catalane, également sous l'influence de grands fleuves (Giresse *et al.* 2001). Le COT/NT en tant qu'approximation pour  $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}_{\text{org}}$  est typiquement utilisé pour caractériser la MO. La droite de régression ( $\text{NT} = 0,0078 * \text{COT} + 0,009$ ) suggère une corrélation modérée ( $r^2 = 0,47$  ;  $p < 0,05$ ) et une ordonnée à l'origine proche de zéro. On peut donc supposer que l'azote inorganique est négligeable ( $< 14\%$ ) et que les mesures d'azote total représentent relativement bien l'azote organique (Hedges *et al.* 1999). Cette relation modérée suggère un découplage dans la minéralisation du carbone et de l'azote (Meyers 1997) et n'indique pas forcément une présence d'ammonium associé aux illites par exemple (Ogrinc *et al.* 2005).

Le profil de C/N permet de distinguer deux caractéristiques particulières ; la première, dans les 10 premiers centimètres et la deuxième, entre 31 et 44 cm. Le reste du profil est quasiment constant reflétant une constance des types de MO apportés et une régularité dans les processus de dégradation/préservation. Dans les 10 premiers centimètres en surface, une tendance croissante pourrait refléter une dégradation préférentielle de la MO, riche en azote (c.-à-d. autochtone, marine) par opposition à la MO moins riche en composés azotés (c.-à-d. allochtone, terrigène). En plus de l'effet de la dégradation en surface, le découplage entre les profils de COT et le C/N reflète aussi un changement qualitatif et quantitatif des constituants de la MO. En témoignent également les profils de carbonates (Figure 15) et de  $\delta^{13}\text{C}$  (Figure 21) qui montrent bien les changements qui s'opèrent dans les dépôts de MO à la surface sans pour autant être liés à la

dégradation de la MO. En revanche, le changement de C/N mis en évidence entre 31 et 44 cm n'est pas observé dans les profils des autres paramètres étudiés (COT,  $\delta^{13}\text{C}$ , NT,  $\delta^{15}\text{N}$ , carbonates). Ceci écarte l'hypothèse d'un pic de productivité primaire entraînant possiblement un abaissement du rapport C/N. Un changement de porosité apparaît dans cette même zone de la carotte sédimentaire et pourrait être lié à ce minimum dans le profil C/N. La porosité peut, en effet, affecter la dégradation de la MO en contrôlant son tassement et la quantité d'oxygène présente (Reed *et al.* 2011). Une telle préservation de la MO d'origine marine n'affecterait pas la signature isotopique  $\delta^{13}\text{C}$ , notamment si les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  pour la MO d'origine terrigène et marine sont proches.

### 5.3. Signature isotopique du carbone $\delta^{13}\text{C}$

Dans la carotte C1, la signature isotopique du carbone  $\delta^{13}\text{C}$  varie entre -19,36 ‰ et -17,56 ‰ avec une moyenne de -18,25 ‰  $\pm$  0,49 ( $n = 74$ ) indiquant une prédominance de MO enrichie en carbone lourd. Typiquement, il s'agirait de MO d'origine autochtone. Cependant, dans la carotte C1, les valeurs enregistrées sont nettement plus fortes que les valeurs attendues pour le plancton marin (-22 ‰ – -19 ‰) (Rosenbauer *et al.* 2009). De plus, cela supposerait que la MO accumulée dans C1 serait purement d'origine marine, ce qui est contradictoire avec les apports du Nil. Des valeurs similaires de  $\delta^{13}\text{C}$  sont rapportées dans le bassin oriental de la Méditerranée ( $\sim$  -20 ‰) sur la côte de Chypre (Menzel *et al.* 2004) et ( $<$  -20 ‰) dans les sédiments récents de la côte israélienne (Schilman *et al.* 2001b), ce qui contraste avec les valeurs beaucoup plus appauvries en  $^{13}\text{C}$  dans le golfe de Palerme en Méditerranée occidentale (-22,7 ‰ à -23,7 ‰ ; Di Leonardo *et al.* 2009).

On note dans notre carotte sédimentaire une tendance à l'enrichissement en  $^{13}\text{C}$  vers le bas sur la totalité de la colonne ( $r^2 = 0,83$ ,  $p < 0,05$ ,  $n = 74$ ) qui a déjà été signalée dans les sédiments du bassin oriental profond (Van Santvoort *et al.* 2002), mais qui reste peu commune dans les sédiments marins. Généralement, la MO d'origine marine possède une signature isotopique enrichie en  $^{13}\text{C}$  par rapport à la MO d'origine terrigène. Cette dernière est souvent supposée dériver de plantes supérieures de type C3 (Megens *et al.* 2002). Une augmentation du  $\delta^{13}\text{C}$  vers le fond de la carotte C1 suggérerait plus de MO d'origine marine dans ces sédiments les plus anciens. Mais, les profils de Cd et de carbonates indiqueraient plutôt une augmentation de la productivité primaire vers la surface. Or, le profil de  $\delta^{13}\text{C}$  montre une corrélation négative avec celui du Cd ( $r^2 = 0,69$ ,  $p < 0,05$ ). Pour accorder ces constatations, apparemment contradictoires, on recherche une source additionnelle portant une signature de carbone enrichie en  $^{13}\text{C}$  dans le fond de notre carotte sédimentaire. Les macroalgues benthiques par exemple sont enrichies en  $^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C} = -17$  ‰) (France 1995). Cependant cette signature n'est pas assez enrichie pour contrebalancer un apport de MO terrigène. Il aurait fallu que les macroalgues soient les seules sources de MO dans le fond de la carotte C1, ce qui est peu probable d'autant plus qu'elles sont caractérisées par un rapport C/N de 18,3, largement supérieur à celui de C1. En revanche, les plantes de type C4 utilisant le cycle de Hatch et Slack durant la photosynthèse ont une signature

moyenne de  $\delta^{13}\text{C}$  de -12 ‰ qui contraste avec -26 ‰ dans le cas des plantes de type C3 utilisant le cycle de Calvin (Mariotti et Peterschmitt 1994). Un apport de plantes C4 dans un mélange marin/terrestre est donc une hypothèse plausible pour expliquer les signatures dans C1. En effet, les cyperacées et les graminées de type C4 sont les plantes herbacées qui poussent généralement dans les habitats ouverts des régions chaudes (Mariotti *et al.* 1991) et actuellement, la couverture végétale de l'Afrique du Nord est dominée par ce type de végétation (White 1983). Les enregistrements historiques de pollen confirment une contribution importante des plantes C4 en Afrique (Leroy et Dupont 1994). De plus, dans les sédiments de la Méditerranée orientale, Menzel *et al.* 2004 ont noté un mélange C4/C3 dans la composition de la MO sédimentaire et ont observé un gradient Ouest-Est vers des valeurs plus élevées de  $\delta^{13}\text{C}$  suggérant que les débris de plantes C4 sont effectivement dérivés des flux provenant du Nil. En prenant en compte ces études, nous pouvons raisonnablement suggérer que la signature isotopique  $\delta^{13}\text{C}$  résulte des trois sources de MO dans notre site d'étude : le matériel autochtone (plancton) et le matériel allochtone (terrigène) de type C4 et de type C3. Une étude plus détaillée du profil vertical de  $\delta^{13}\text{C}$  en rapport avec ces sources est présentée dans les paragraphes suivants.

Par ailleurs, le profil de  $\delta^{13}\text{C}$  montre d'autres caractéristiques particulières dans la carotte C1. Tout d'abord, un pic de surface est observé dans les 6 premiers centimètres. La datation par le  $^{210}\text{Pb}$  permet de situer le début du phénomène à la mise en place du barrage d'Assouan sur le Nil en 1965 (Nixon 2003). Le changement du régime hydrologique à l'embouchure du Nil aurait-il affecté la production primaire dans le bassin Levantin ? Halim 1991 rapporte un abattement de la production primaire sur les côtes égyptiennes suite à l'installation du barrage et explique le phénomène par la diminution de l'apport en nutriments particuliers du fait de leur séquestration au niveau du lac artificiel de Nasser. Cependant, dans les années 80, une réaugmentation de la production primaire et un retour des bancs de sardines sont observés dans le bassin Levantin (Nixon 2003). L'explosion démographique dans les villes côtières et l'utilisation intensive des fertilisants azotés et phosphatés auraient largement compensé les nutriments précédemment apporté en Méditerranée avant 1965 par le Nil (Nixon 2003). Ces conséquences ont pu s'étendre plus loin dans le bassin Levantin, à la latitude de notre site d'étude, et se refléter dans le profil vertical du  $\delta^{13}\text{C}$ .

D'autre part, le profil de  $\delta^{13}\text{C}$  montre une diminution entre le fond de C1 et 6 cm qui se traduit en deux phases linéaires ; l'une entre le fond et 15 cm et l'autre entre 10 et 6 cm de profondeur. Ces phases présentent respectivement des taux de  $0,02 \text{ ‰ cm}^{-1}$  ( $r^2 = 0,86$  ;  $n = 49$ ) et  $0,2 \text{ ‰ cm}^{-1}$  ( $r^2 = 0,93$  ;  $n = 7$ ), soit un changement 10 fois plus rapide entre 10 et 6 cm. Selon l'hypothèse des trois sources de carbone énoncée précédemment, cette déplétion en  $^{13}\text{C}$  indiquerait soit une augmentation de la productivité primaire, soit un changement dans l'assemblage C3/C4 en faveur des plantes de type de C3. Selon les enregistrements sédimentaires effectués en Méditerranée orientale, l'augmentation des concentrations de  $\text{CO}_2$  atmosphérique aurait contribué à un abaissement du  $\delta^{13}\text{C}$  sédimentaire au cours de la fin de l'Holocène (Schilman *et al.* 2001b). Dans l'Anthropocène, les concentrations du  $\text{CO}_2$  atmosphérique à l'échelle globale

ont atteint des niveaux très élevés par l'effet combiné d'activités humaines telles que la déforestation et l'usage de fuels fossiles (Incarbona *et al.* 2010). De plus, la destruction naturelle de la végétation par les conditions arides en Afrique, intensifie localement le phénomène (Schilman *et al.* 2001b). Or, l'augmentation du CO<sub>2</sub> atmosphérique peut affecter le cycle du carbone et le signal de  $\delta^{13}\text{C}$  en agissant : i) sur la distribution C<sub>4</sub>/C<sub>3</sub> (UNEP 1990), ii) sur la prolifération de certaines espèces de plancton à squelette calcaire (Iglesias-Rodriguez *et al.* 2008; Langer 2009). Une modification de la couverture végétale sur le bassin versant du Nil n'est pas exclue mais, un changement de la communauté planctonique est plus cohérent avec les observations des paramètres présentés précédemment tels que le Cd, les carbonates et le rapport C/N. En effet, un déclin des diatomées riches en <sup>13</sup>C (McDonald 1997) par exemple génère une diminution de  $\delta^{13}\text{C}$  dans les sédiments. Par conséquent, un changement quantitatif et/ou qualitatif de la communauté planctonique lié à divers facteurs pourrait être une explication plausible notamment pour la zone située entre 6 et 10 cm. Le COT (Figure 21) ne présentant pas de tendance dans cette zone, l'hypothèse d'un changement de signature par dégradation préférentielle de la MO labile devient peu probable.

#### 5.4. Signature isotopique de l'azote $\delta^{15}\text{N}$

Dans la carotte C1, le signal de  $\delta^{15}\text{N}$  varie dans l'intervalle (4,03 ‰ – 5,15 ‰) et se situe dans la fourchette déterminée par Di Leonardo *et al.* 2009 dans la zone côtière dans le Golfe de Palerme (4,7 ‰ – 5,3 ‰). Selon Rosenbauer *et al.* 2009, un signal de  $\delta^{15}\text{N}$  inférieur à 5 indiquerait une prédominance de matériel organique d'origine continentale puisque les intervalles de variations naturelles sont (5 ‰ – 10 ‰) et (-6 ‰ – 6 ‰) pour la MO d'origine marine et d'origine continentale, respectivement. L'interprétation des données de  $\delta^{15}\text{N}$  dans un but de discrimination des sources de MO est très complexe puisque les sources possèdent souvent des signatures qui se chevauchent (Ogrinc *et al.* 2005; Rosenbauer *et al.* 2009).

Aucun changement drastique de  $\delta^{15}\text{N}$  sur une échelle temporelle étendue n'est observé dans la carotte C1. Aucun signal d'anthropisation ou d'eutrophication ponctuelle n'est noté non plus. Ceci réaffirme que le site de prélèvement est éloigné des « points chauds » de rejets directs ou d'eaux de ruissellement des terres agricoles. En effet, les eaux usées urbaines sont représentées par une signature de  $\delta^{15}\text{N}$  élevée (ex.  $\delta^{15}\text{N} = 13$  ‰ Voss *et al.* 2000) alors que les fertilisants azotés ont une signature beaucoup plus appauvrie en <sup>15</sup>N (ex.  $-1,5$  ‰ <  $\delta^{15}\text{N}$  <  $-0,6$  ‰) (Macdonald *et al.* 2008). Par ailleurs, aucun changement lié aux variations de C/N n'est noté, ce qui implique que les variations de C/N entre 31 et 44 cm n'impliquent pas une incorporation d'azote inorganique ni un changement de source de MO.

Le profil de  $\delta^{15}\text{N}$  montre un minimum dans les six premiers centimètres, ce qui coïncide avec la mise en place du barrage d'Assouan et le changement des apports en nutriments dans le bassin Levantin (Nixon 2003). L'ensemble du profil montre une tendance décroissante vers la surface avec un bon degré de significativité ( $r^2 = 0,53$  ;  $p > 0,05$  ;  $n = 74$ ). Ceci est quelque peu contradictoire avec une augmentation de la productivité primaire suggérée par le profil de  $\delta^{13}\text{C}$ .

Toutefois, les variations de  $\delta^{15}N$  peuvent également refléter d'autres informations que celle des variations des sources de la MO telle que les changements des niveaux de nutriments dans la colonne d'eau (Freudenthal *et al.* 2001; Ogrinc *et al.* 2005). Lorsque l'azote n'est pas limitant, une assimilation préférentielle du  $^{14}N$  par le phytoplancton est possible (Routh *et al.* 2004). Alternativement, les variations de  $\delta^{15}N$  peuvent être également liées à la dégradation bactérienne au cours de la diagenèse. Généralement, dans les colonnes sédimentaires, le signal de  $\delta^{15}N$  augmente vers le bas ou reste constant (Voss *et al.* 2000). L'augmentation du signal de  $\delta^{15}N$  vers le bas peut être expliquée par le fractionnement causé par l'action des bactéries (Ogrinc *et al.* 2005), ou d'une métabolisation oxydante préférentielle du  $^{14}N$  (Macdonald *et al.* 2008). La complexité de l'interprétation du  $\delta^{15}N$  fait qu'en l'absence de données supplémentaires (ex. données sur les matières en suspension, données sur les signatures de sources locales), le  $\delta^{15}N$  n'est pas discriminant pour identifier des sources de la MO dans le cas de C1.

## 5.5. Quantification des sources de matière organique

L'utilisation combinée du rapport C/N et du  $\delta^{13}C$  a été suggérée pour améliorer l'efficacité de la discrimination des sources de MO dans les sédiments marins (Meyers 1997; Andrews *et al.* 1998). Nous avons tenté de quantifier les trois sources de MO dans la carotte C1 le plancton marin, les plantes C4, les plantes C3 en utilisant des équations de bilan de masse avec le postulat d'un mélange conservatif :

$$F_{C_4} + F_{C_3} + F_{Mar} = 1$$

$$F_{C_4} / (C/N)_{C_4} + F_{C_3} / (C/N)_{C_3} + F_{Mar} / (C/N)_{Mar} = 1 / (C/N)_{Obs}$$

$$F_{C_4} * \delta^{13}C_{C_4} + F_{C_3} * \delta^{13}C_{C_3} + F_{Mar} * \delta^{13}C_{Mar} = \delta^{13}C_{Obs}$$

où F désigne la fraction et les indices « C3 », « C4 », « mar » et « obs » désignent respectivement les plantes C3; les plantes C4, le plancton marin et le résultat observé dans C1.

En utilisant les valeurs-références (« end-members ») de C/N et  $\delta^{13}C$  pour les trois sources exposées dans le Tableau 6, nous avons pu quantifier pour le bas et le haut de la carotte sédimentaire les différentes fractions de la matière organique (Tableau 7). D'après ce calcul, on n'observe pas de variations importantes concernant la proportion de plantes C3 entre le fond et la surface de la carotte C1 (un maximum de 22%). Le changement concernerait surtout les plantes C4 et la MO d'origine marine (à la surface les maxima de 60 % et de 36 % ; au fond de la carotte de 48% et de 54 % pour les plantes C4 et la MO marine, respectivement). Un changement à long terme du rapport C3/C4 est possible mais il est clair que les changements dominants qui s'opèrent entre le fond et la surface de C1 concernent la contribution de la MO d'origine marine.

Néanmoins, d'après Mariotti et Peterschmitt 1994, la supposition initiale d'un mélange conservatif dans un tel modèle introduit une surestimation de la proportion du matériel terrigène dans le fond de la carotte sédimentaire puisque cette portion est plus réfractaire à la dégradation.

Les proportions des différentes sources calculées selon ce modèle sont valables pour la MO restante dans les sédiments et ne prends pas en considération la MO dégradée après le dépôt. En revanche, les valeurs obtenues à la surface de C1 ne sont pas biaisées, la MO n’ayant pas encore eu de temps d’être dégradée de façon significative. La somme des contributions des deux types de plantes vasculaires terrestres est de 40 – 58 % dans la première couche de C1, ce qui signifie un apport substantiel de MO provenant du Nil jusque dans la zone d’étude. D’autres analyses (telles que les mesures de  $\Delta^{14}\text{C}$ , la caractérisation des lignines, le comptage des tests de planctons, la distribution verticale des classes de pollen) et une multiplication des points de prélèvement permettraient de vérifier les proportions des différentes sources de MO dans le reste de la carotte C1. Cependant, les profils de Cd et de carbonates attestent que l’augmentation apparente de la productivité primaire n’est probablement pas uniquement due à la dilution de la signature marine dans le fond de la carotte sédimentaire par la MO terrigène résistante.

Tableau 6 – Valeurs types pour les 3 sources considérées dans le modèle proposé dans C1 pour quantifier leurs contributions

Sources	C/N	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Référence
C <sub>4</sub>	20 - 80	-12,85	Cette étude
C <sub>3</sub>	20 - 80	-27,00	Menzel <i>et al.</i> 2004
Mar	7,5	-20,65	Cette étude

Tableau 7 – Intervalles des pourcentages de contribution des différentes sources de carbone organique, obtenus par le modèle pour la surface et le bas de la carotte C1. En rouge, figurent les résultats obtenus en supposant C/N des plantes terrestres égal à 80 et en noir les résultats obtenus en le supposant égal à 20.

	C/N <sub>obs</sub>	$\delta^{13}\text{C}_{obs}$ (‰)	% mar	% C <sub>3</sub>	% C <sub>4</sub>
Surface de la carotte C1	11,76	-19,27	42 – 60	12 – 22	28 – 36
Bas de la carotte C1	14,29	-17,79	24 – 48	9 – 22	44 – 4

Le choix des valeurs-référence de C/N et de  $\delta^{13}\text{C}$  utilisées dans le calcul des estimations présentées ci-dessus mérite d’être plus détaillé. Nous utilisons une nouvelle méthode de détermination des valeurs-type de  $\delta^{13}\text{C}$  à partir du milieu récepteur. En s’appuyant sur le modèle de Ferrand *et al.* 1999 pour la détermination des valeurs-référence des ratios isotopiques stables de plomb nous avons calculé les ordonnées à l’origine pour les droites de régression de  $\delta^{13}\text{C}$  en fonction de 1/COT et selon les équations suivantes :

$$\alpha = \frac{COT_a}{COT_{obs}}$$

$$1 - \alpha = \frac{COT_b}{COT_{obs}}$$

$$\delta^{13}\text{C}_{obs} = \alpha\delta^{13}\text{C}_a + (1 - \alpha)\delta^{13}\text{C}_b$$

$$\delta^{13}\text{C}_{obs} = \delta^{13}\text{C}_a - \frac{1}{COT_{obs}} \times [COT_b \times (\delta^{13}\text{C}_a - \delta^{13}\text{C}_b)]$$



où les indices « a », « b », et « obs » désignent la source a, la source b et ce qui est observé dans C1 respectivement.

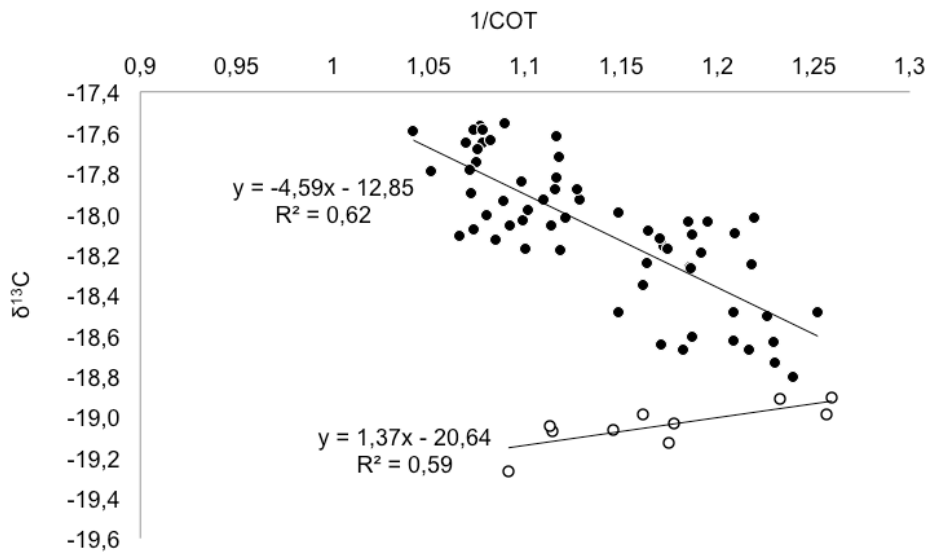


Figure 22 – Représentation des points de la carotte C1 sur le graphe  $\delta^{13}\text{C}$  vs  $1/\text{COT}$  et droites de régressions pour le haut de la carotte sédimentaire (cercles fermés) et le bas de la carotte (cercles ouverts)

On distingue deux droites de régression (Figure 22). La première regroupe les sept premiers centimètres et la deuxième le reste de la carotte C1 avec des ordonnées à l'origine de  $-20,65\text{‰}$  et de  $-12,85\text{‰}$ . Ces valeurs correspondent aux signatures de sources connues du carbone organique. La source prédominante dans le fond de la carotte sédimentaire correspond bien avec ce qui est typiquement rapporté pour les plantes C4 (Mariotti *et al.* 1991; Meyers 1997; Menzel *et al.* 2004). La seconde signature calculée dans les sédiments de surface peut être attribuée au plancton marin (Meyers 1997; Andrews *et al.* 1998; Ogrinc *et al.* 2005). Puisque les plantes de type C4 ne peuvent raisonnablement pas être les seules sources terrigènes, nous sommes contraints d'ajouter les plantes C3 comme source supplémentaire à laquelle nous associons une signature de  $\delta^{13}\text{C}$  de  $-27\text{‰}$ , précédemment déterminée en Méditerranée orientale (Menzel *et al.* 2004). Les rapports C/N des trois sources ont été pris dans les données publiées dans la littérature. Afin de couvrir toute la variabilité des plantes terrestres, un intervalle de 20 – 80 a été appliqué dans le modèle (Meyers 1997). Quant au plancton marin, une valeur moyenne de 7,5, calculée sur un ensemble de valeurs fournies par plusieurs références, a été choisie (Meyers 1997; Andrews *et al.* 1998; Ogrinc *et al.* 2005; Macdonald *et al.* 2008).

Bien que le choix de ces valeurs-type ait été bien étudié, elles demeurent arbitraires. Par conséquent, des valeurs-type de C/N et de  $\delta^{13}\text{C}$  calculé directement à partir des sources locales aideraient à améliorer le modèle. La diagenèse est également un paramètre qui n'a pas été inclus alors qu'il devrait systématiquement être pris en compte dans l'interprétation de variations temporelles sauf si la dégradation de la MO s'avère être négligeable. Cette estimation de la contribution des sources donne une idée sur la tendance générale dans la carotte C1 et souligne surtout la présence d'au moins trois sources d'apport de la MO vers le site d'étude.



## 6. Étude des contaminants métalliques : le Hg

Dans la partie qui suit, une exposition de l'état des connaissances sur le Hg est présentée avec une focalisation particulière sur les niveaux et les tendances rapportés dans le bassin méditerranéen. En s'appuyant sur ces données, nous présentons dans la partie qui suit les résultats de l'analyse du Hg total dans la carotte sédimentaire C1. Cette partie comprendra un examen du profil vertical de ce composé ainsi qu'une étude des niveaux et des tendances temporelles dans la colonne sédimentaire en marge du plateau continental libanais. Le facteur d'enrichissement par rapport au niveau préindustriel dans C1 et les sources de mercure possibles sont également discutés au regard des émissions globales. Les interprétations sont présentées dans le contexte des données fournies dans d'autres études dans des milieux sédimentaires marins ou lagunaires de la Méditerranée et ailleurs dans l'hémisphère Nord.

### 6.1. État des connaissances sur le mercure et sa distribution dans le bassin méditerranéen

#### 6.1.1. Introduction

Le mercure (Hg) est un métal lourd que l'on retrouve à l'état naturel dans la croûte terrestre (à une concentration de  $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Li et Schoonmaker 2003), très rarement sous sa forme métallique élémentaire  $\text{Hg}^0$  mais plutôt sous forme de sels de mercure monovalent ( $\text{Hg}^I$ ) ou divalent ( $\text{Hg}^{II}$ ) dont le sulfure de mercure ( $\text{HgS}$ ), l'oxyde de mercure ( $\text{HgO}$ ) et le chlorure de mercure ( $\text{HgCl}_2$ ) (UNEP 2005).

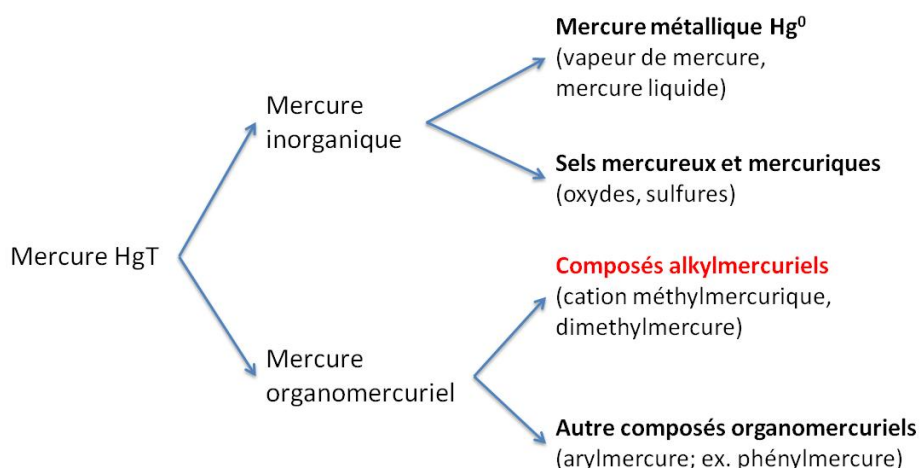


Figure 23 – Principales formes du mercure dans l'environnement ; en rouge, les composés alkylmercuriels, les formes les plus problématiques pour les écosystèmes aquatiques

Le mercure se trouve également dans l'environnement sous forme de composés organomercuriels dont le principal représentant est le méthylmercure (MeHg). Les propriétés de ce dernier sont particulièrement préoccupantes. Étant lipophile, le MeHg traverse les membranes cellulaires et s'accumule dans les organismes vivants. Le MeHg montre une forte

bioamplification dans les réseaux trophiques des systèmes aquatiques et terrestres jusqu'au maillon final, l'homme, ce qui pose *in fine* un sérieux problème d'environnement et de santé publique (UNEP 2005; Ogrinc *et al.* 2007; Cossa *et al.* 2011) La toxicité du MeHg s'étend également aux grands prédateurs, causant de graves perturbations (en particulier, des atteintes du système nerveux central) chez ces organismes et compromettant ainsi l'intégrité des écosystèmes touchés (Fitzgerald et Clarkson 1991). En plus d'être incorporé par ingestion, le diméthylmercure diffuse passivement à travers les branchies des poissons, ce qui explique sa bioaccumulation particulièrement importante comparée à d'autres éléments-trace (Cossa 1993). Parmi les cas d'intoxications massives de l'homme, les plus graves recensées se situent dans les années cinquante et soixante à Minamata et Niigata au Japon où la pollution était d'origine industrielle (Yasuma 2010, révisé en 2011). Des conséquences sanitaires dramatiques ont été constatées sur la population intoxiquée à la suite de consommation de poissons contaminés.

Le mercure est rejeté à l'échelle globale, bénéficie d'un temps de résidence élevé dans l'atmosphère et circule entre les différentes phases de l'environnement, passant d'une forme chimique à une autre (Environnement-Canada 2010). À cela s'ajoute la remobilisation potentielle d'anciens dépôts qui subissent des actions biologiques et chimiques (Environnement-Canada 2010). Lamborg *et al.* 2002 ont montré qu'un dépôt de mercure peut aussi bien être originaire d'émissions à l'échelle hémisphérique que régionale. Ainsi, du fait de son cycle global, on retrouve le Hg atmosphérique même dans des régions reculées telles que l'arctique (UNEP 2005). Sa présence dans l'environnement peut ainsi être liée à des émissions récentes ou à une remobilisation de dépôts, à des émissions naturelles ou anthropiques, de sources proches ou très éloignées. Il apparaît ainsi que le cycle biogéochimique du mercure est complexe, et s'opère à différentes échelles rendant parfois l'interprétation des concentrations environnementales difficile. Des efforts considérables sont déployés pour abaisser le risque lié au Hg dans le monde. L'UNEP, entre autres, a entrepris des actions concrètes depuis 2001 (Yasuma 2010, révisé en 2011).

### 6.1.2. Origine et historique des émissions de mercure dans l'environnement

Le mercure est détectable dans des sédiments vieux de milliers d'années, ce qui atteste de son origine naturelle. Parmi les sources naturelles, nous pouvons citer l'érosion des roches, les éruptions volcaniques et les feux de forêts qui emmètraient près de 1000 t/an de Hg et les océans, véritables réceptacles mais aussi sources d'émission puisqu'ils libèrent près de 800 t/an de Hg dans l'atmosphère (UNEP 2005).

Plusieurs études de sédiments de tourbières et de lacs en France, au Canada et en Nouvelle-Zélande montrent que la contamination humaine de l'environnement par le mercure remonte avant le moyen-âge et surtout qu'elle s'accroît de façon dramatique à partir de la révolution industrielle avec la combustion du charbon (Lamborg *et al.* 2002; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011). Les apports en mercure des sources anthropiques ont égalé voire dépassé ceux des sources naturelles au cours des deux derniers siècles.

L'extraction du mercure à partir du cinabre et son utilisation pour l'extraction de l'or et de l'argent ont été la première source liée à l'activité de l'homme au XVI<sup>ème</sup> et au XVII<sup>ème</sup> siècle. À partir de la révolution industrielle, les sources anthropiques de mercure sont principalement liées à l'utilisation des combustibles fossiles (Lamborg *et al.* 2002; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011). Actuellement, la source liée à la consommation des combustibles fossiles est estimée à plus de 50 % des apports atmosphériques de Hg (UNEP 2005). Le reste est émis par l'incinération de déchets et par les industries où le mercure entre dans le processus de fabrication de façon intentionnelle ou non. Quant à l'utilisation intentionnelle du Hg dans l'industrie, en 2005 par exemple, elle est majoritairement due à l'utilisation de cellules d'électrolyse (50 %) et la fabrication de matériel électrique (25 %) (BRGM 2007).

La production mondiale de mercure a atteint un maximum en 1970 (10000 t) (BRGM 2007). Depuis, des efforts ont été déployés pour réduire l'utilisation intentionnelle du mercure et les émissions des incinérateurs et des centrales électriques alimentées par le charbon (Hylander et Meili 2003). Les principales mines de cinabre dans le monde ont toutes fermé (Puche Riart *et al.* 2003). Les émissions anthropiques totales actuelles sont estimées à 2600 t/an dont plus de la moitié proviennent d'Asie, suivie par l'Europe, l'Amérique du Nord et l'Afrique (UNEP 2005). Cette répartition spatiale des émissions mondiales de mercure dans l'atmosphère est bien montrée sur la carte jointe (Figure 24).

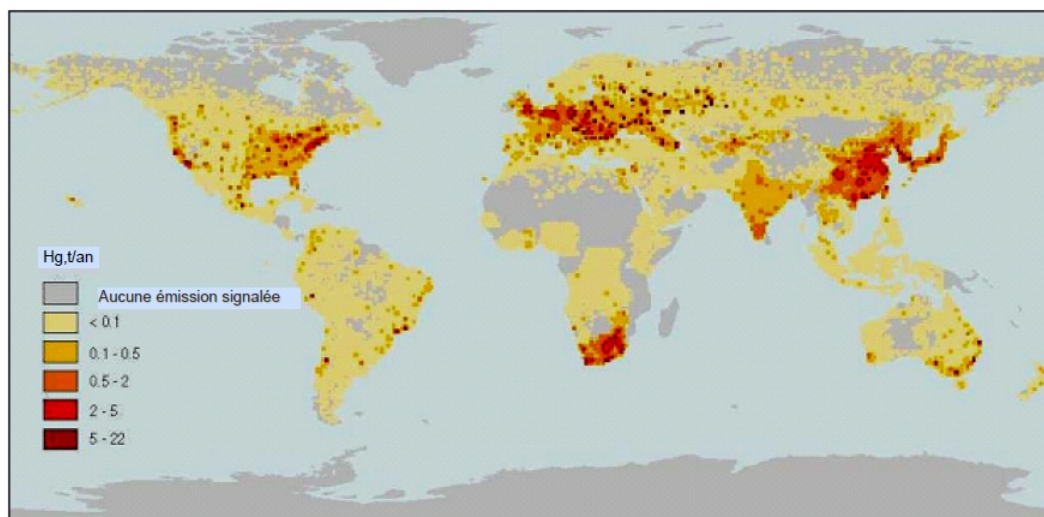


Figure 24 – Répartition spatiale des émissions mondiales de Hg (figure extraite de UNEP 2005, source des données: communication personnelle de J. Pacyna (CGEIC))

### 6.1.3. Transport et devenir du Hg dans l'environnement marin

Le mercure est un élément naturel qui ne peut pas être créé ni détruit, il est simplement recyclé. Il a été démontré que l'activité humaine ainsi que des facteurs naturels peuvent changer la distribution de cet élément dans les divers compartiments environnementaux par des processus physiques, chimiques et biologiques complexes (Pirrone *et al.* 2003).

Le mercure est largement distribué dans les grandes masses d'eau du globe du fait de son transport sur de longues distances (Cossa *et al.* 2011). À l'échelle océanique, les apports atmosphériques sont supérieurs de près d'un ordre de grandeur aux apports fluviaux (Mason *et al.* 1994). Le mercure atmosphérique est transporté et se dépose à la surface de l'eau par voie sèche ou humide dépendamment des conditions météorologiques, de la forme chimique initialement rejetée et des transformations subies lors du transport (adsorption/désorption, oxydation/réduction, méthylation/déméthylation ; Pirrone *et al.* 2003).

Une fois dans la colonne d'eau, plusieurs facteurs en relation avec la réactivité, et la volatilité des formes chimiques de mercure mais aussi en relation avec les conditions chimiques et biologiques de la colonne d'eau conditionnent son dépôt sédimentaire ou son recyclage. Des transformations post-dépositionnelles peuvent ensuite intervenir lors de son séjour dans la colonne sédimentaire. Le cycle du mercure est extrêmement complexe, pas tout à fait mis au clair à ce jour et nécessite une compréhension de la spéciation de cet élément. Dans un schéma intégral nous ne présenterons que quelques étapes du cycle biogéochimique du mercure de façon succincte afin d'examiner uniquement les processus clés dans l'interprétation des flux dépositionnels du mercure en milieu marin (le transport en relation avec la forme chimique, le recyclage à l'interface eau/air et la redistribution dans les sédiments).

#### 6.1.3.1. Transport et dépôt atmosphérique

La majorité des émissions atmosphériques naturelles et anthropiques sont sous forme de mercure élémentaire gazeux, pouvant être transporté sur de très grandes distances par les masses d'air (Lamborg *et al.* 2002). L'autre partie est sous forme de composés divalents gazeux (tels que le  $\text{HgCl}_2$ ) ou de composés adsorbés sur des particules. Le temps de résidence du mercure élémentaire dans l'atmosphère peut aller jusqu'à deux ans (Schroeder et Munthe 1998), ce qui permet un transport à l'échelle de l'hémisphère et une dispersion au-delà des continents. Ce mode de transport implique l'existence d'une concentration homogène de fond atmosphérique auquel se superposent des charges locales de Hg. En revanche, les espèces oxydées et particulaires ont une durée de vie plus courte dans l'atmosphère (près de 2 semaines pour  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ) et peuvent être déposées à des distances relativement faibles de leurs sources (100 à 1000 kilomètres ; UNEP 2005; Environnement-Canada 2010).

Le transport jusqu'au milieu récepteur dépend donc essentiellement des caractéristiques de ses trois formes chimiques principales : élémentaire ( $\text{Hg}^0$ ), oxydé ( $\text{Hg}^{\text{II}}$ ) et particulaire ( $\text{Hg}^{\text{P}}$ ) (Pirrone *et al.* 2003). La contamination due à une source ponctuelle proche est traduite par une présence majoritaire de la forme ionique et particulaire alors que le mercure transporté sur de longues distances est sous forme élémentaire, gazeuse, faiblement soluble dans l'eau (Fitzgerald *et al.* 1998). Cependant, des conversions importantes peuvent se produire entre les espèces mercurielles pendant le transport dans l'air, ce qui affectera la distance de transport et leur voie de dépôt. Par exemple, la conversion en  $\text{Hg}^{\text{II}}$  peut faciliter son adsorption sur des particules fines et son dépôt (Environnement-Canada 2010). Bien que lente, une oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'atmosphère peut également le transformer en espèce plus soluble (Mason *et al.*

1994). La solubilité des composés de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  et leur constante de Henry élevée ( $1,4 \cdot 10^6 \text{ M atm}^{-1}$  pour  $\text{HgCl}_2$ ; Amos *et al.* 2012) font que la voie humide est très efficace pour leur dépôt (Pirrone *et al.* 2003). Enfin le transport et le dépôt sec du Hg lié aux particules est paramétré par la tailles des particules (Pirrone *et al.* 2003).

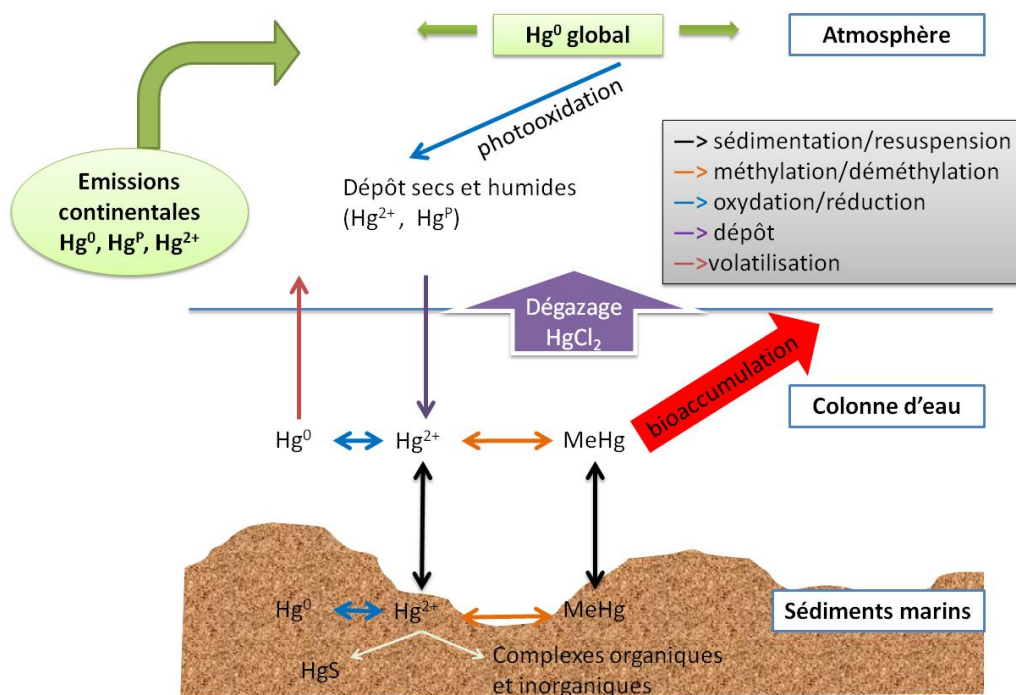


Figure 25 – Cycle biogéochimique conceptuel du Hg en milieu marin (adapté de Environnement-Canada 2010)

### 6.1.3.2. Interface eau-air

À l'interface eau-air, la stabilité et la volatilité de la forme élémentaire mais aussi celle du diméthylmercure et la réactivité et la solubilité de la forme ionique établissent un recyclage intensif entre l'atmosphère et les surfaces océaniques et marines (Mason et Gill 2005). Le  $\text{Hg}^{\text{II}}$ , appelé Hg réactif, constitue une forme charnière susceptible de subir une réduction ou une méthylation ou encore une incorporation à la phase particulaire ayant pour conséquence le recyclage du Hg vers l'atmosphère ou son passage vers la zone d'eaux profondes (Cossa *et al.* 1997; Mason et Gill 2005). En milieu marin, des aérosols de sel se forment au-dessus de la masse d'eau, ce qui fournirait, selon un modèle, le moyen d'oxydation photochimique du  $\text{Hg}^0$  nécessaire à sa récupération rapide par le système marin (Pirrone *et al.* 2003). Toutefois, des études de modélisation prévoient également une diffusion du  $\text{Hg}^{\text{II}}$  par ces aérosols marins (par dégazage de  $\text{HgCl}_2$ ) qui compterait pour 20% du Hg trouvés en zone côtière (Pirrone *et al.* 2003). Étant donné l'importance de ces processus d'interface spécifiques au mercure, il est établi que l'assimilation par le plancton et l'adsorption abiotique ne sont pas des processus qui contrôlent exclusivement l'enlèvement du mercure des eaux de surfaces (Fitzgerald *et al.* 2007).

### 6.1.3.3. Redistribution sédimentaire

Par sa grande capacité d'adsorption sur les surfaces solides, le mercure se lie aux sédiments (Mason *et al.* 1993). Bien que 75% du mercure déposé à l'interface eau-sédiment soit enfoui, le reste est recyclé, ce qui confère aux sédiments marins le rôle de piège mais également de source de mercure pour l'environnement (Covelli *et al.* 1999). Les perturbations mécaniques et la bioturbation, les différents processus biotiques et abiotiques locaux (oxydation/réduction, méthylation/déméthylation) peuvent influencer la redistribution du mercure à l'interface sédimentaire.

Dans la colonne sédimentaire, ce sont principalement des processus impliqués dans les cycles du soufre, des oxyhydroxydes de fer et de manganèse et de la matière organique qui régissent la distribution du Hg. Les facteurs physico-chimiques entrant en jeu sont divers et parmi eux le pH, la température, la teneur en carbone organique, le potentiel rédox (Environnement-Canada 2010). L'activité bactérienne, notamment celle des bactéries sulfato-réductrices et fer-réductrices et celle des bactéries oxiques serait particulièrement impliquée dans les processus de méthylation et de déméthylation du mercure respectivement, conditionnant la mobilité de ce dernier (Compeau et Bartha 1985; Ullrich *et al.* 2001; Fleming *et al.* 2006). Parmi les phénomènes rapportés dans les sédiments, la diffusion du mercure vers la colonne d'eau, principalement sous forme de MeHg (Muresan *et al.* 2007) suggère une activité bactérienne ou une oxydation de la MO par les oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Des pics de concentrations en surface ou en subsurface concordant avec ceux du fer et du manganèse suggèreraient une réadsorption et une co-précipitation du mercure sur ces composés (Bothner *et al.* 1980). Une augmentation des concentrations de mercure en profondeur reflèterait, dans certaines conditions, une précipitation du mercure sous forme de sulfure ou bien une co-précipitation avec la pyrite (FeS) (Gobeil et Cossa 1993).

### 6.1.4. Sédiments en tant qu'archives temporelles du Hg

Il existe une problématique liée à l'utilisation d'une colonne sédimentaire pour reconstituer l'historique de la contamination en mercure, à savoir l'effet des transformations biogéochimiques citées ci-dessus sur la mobilité du mercure. Ce problème a été soulevé par Rasmussen 1994 qui stipule que les enrichissements observés dans les colonnes sédimentaires peuvent être fortement influencés par le cycle géologique naturel du mercure et par les processus de diagenèse précoce. Cette hypothèse a été rejetée par Fitzgerald *et al.* 1998 qui estiment que la synchronisation temporelle entre différentes zones géographiques, ainsi que les magnitudes d'enrichissement similaires prouvent à la fois le caractère global et anthropique de la pollution par le mercure. Bien que la part du mercure d'origine naturelle soit difficile à estimer, il est maintenant avéré que, sur l'ensemble du globe, les émissions associées à l'activité humaine sont responsables des augmentations des concentrations dans les différentes matrices environnementales.



Pour Fitzgerald *et al.* 1998, étant donné l'échelle sur laquelle s'étend l'enrichissement en Hg dans les sédiments (100-150 ans), il est difficile de concevoir que des phénomènes géologiques, généralement beaucoup plus lents, en soient la cause. De plus, des facteurs d'enrichissement (contemporain/préindustriel) concordants, variant entre 2 et 3,4, sont rapportés dans des zones éloignées aux caractéristiques différentes telles que l'Amérique du Nord et la Scandinavie. Ces ratios varient entre 5 et 6,3 dans les zones industrialisées d'Europe de l'Est où les émissions locales sont élevées. En outre, la concordance des tendances retrouvées dans les sédiments avec les flux estimés en se basant sur les émissions prouve que dans la plupart des cas, le signal du mercure est préservé et que les processus diagénétiques n'ont pas le contrôle sur sa distribution. Ces tendances sont retrouvées dans diverses zones géographiques et des enregistrements datés permettent de situer le commencement de cette augmentation au début de la révolution industrielle. Une similitude a été également montrée avec d'autres métaux d'origine anthropique dont l'historique anthropique est connu tel que le plomb. Par ailleurs, si le mercure était mobilisé par le cycle des oxyhydroxydes de fer et de manganèse, il aurait un aspect similaire en surface ou présenterait une corrélation avec ces composés, ce qui n'est souvent pas le cas (Fitzgerald *et al.* 1998). Enfin, on estime que la migration post-dépositionnelle du mercure dans l'eau interstitielle ne saurait expliquer l'enrichissement du Hg en surface ni dans un système estuarien (Gobeil et Cossa 1993) ni en milieu lacustre (Hurley *et al.* 1994), la diffusion n'étant significative que dans les centimètres de surface.

L'utilisation des sédiments en tant qu'archives des apports anthropiques de Hg en milieu aquatique est donc parfaitement justifiée. Il importe tout de même d'après Fitzgerald *et al.* 1998 d'être vigilant concernant les données publiées avant les années 90 parce que la qualité de certaines analyses a été remise en question et les interprétations qui en ont découlé aussi.

### 6.1.5. Aperçu des données sur le Hg en Méditerranée

Le cycle du mercure en Méditerranée a été plus activement étudié au cours des deux dernières décennies (Ogrinc *et al.* 2007). Ce cycle comporte quelques caractéristiques spécifiques, liées notamment aux processus biogéochimiques, aux pressions anthropiques des pays du bassin méditerranéen et à la dynamique de cette mer semi-fermée (Pirrone *et al.* 2003).

Ici, on s'intéressera uniquement aux aspects concernant le bilan (géochimique, massique) du mercure en Méditerranée. Ce bilan s'avère relativement incomplet et les données sur le transfert, le dépôt et l'accumulation du mercure dans les sédiments de la Méditerranée ne sont pas très nombreuses. Néanmoins, le caractère anthropique de l'augmentation des concentrations de mercure dans les sédiments semble avéré, malgré la redistribution post-dépositionnelle possible (Di Leonardo *et al.* 2006; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011; Heimbürger *et al.* 2012). Les efforts récents s'orientent vers des inventaires de sources croisés avec des estimations d'émissions anthropiques, et soulignent l'importance des paramètres inhérents aux formes chimiques du mercure et des conditions physico-chimiques et climatiques sur le dépôt du mercure en Méditerranée.

#### 6.1.5.1. Origine géographique et voies d'entrée du Hg en Méditerranée

Les principaux résultats du projet MAMCS (Mediterranean Atmospheric Mercury Cycle System) mis en place entre 1998 et 2000 ont été publiés par Pirrone *et al.* 2003. Le but de ce projet était de caractériser et de quantifier les émissions, les concentrations atmosphériques et les flux dans la région méditerranéenne. Le modèle utilisé se base sur le principe d'un transfert et d'un dépôt de mercure dans le milieu récepteur intimement lié aux formes chimiques de mercure et à leurs caractéristiques physiques.

Généralement, le dépôt du mercure se fait via la voie sèche pour les formes gazeuses ( $\text{Hg}^0$  et  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ) et les formes particulaires mais aussi, principalement, par voie humide (pluie et brume). Une hypothèse défendue par les auteurs serait que les conditions anticycloniques en Méditerranée et les précipitations peu abondantes et peu fréquentes pourraient faire du dépôt sec des particules, la voie d'entrée principale du mercure dans cette région. Dans ce cas, le paramètre principal qui contrôlerait le flux de Hg déposé serait la taille des particules. La voie humide, elle, concernerait de façon beaucoup plus significative les hautes montagnes du bassin méditerranéen telles que les Alpes, les Pyrénées et les chaînes montagneuses de la Grèce et de la Turquie (Figure 26).

La problématique concernant le mercure dans la Méditerranée, en particulier dans la partie Est, réside dans le fait que les conditions climatiques qui y règnent durant les périodes chaudes sont telles que les masses d'air chargées arrivent d'Europe vers le Moyen-Orient et l'Afrique du Nord (Kallos *et al.* 1998; Kallos *et al.* 2007). Les valeurs élevées de  $\text{Hg}^{\text{P}}$  en Méditerranée orientale (particulièrement sur une station israélienne) soutiennent l'hypothèse d'un transport depuis le continent européen. Tel que discuté dans le paragraphe 6.1.3, contrairement au  $\text{Hg}^{\text{II}}$  qui se dépose près des sources d'émission, le  $\text{Hg}^{\text{P}}$  possède une étendue plus large d'aire de dépôt, modulée selon le gradient de taille des particules sur lequel le mercure est adsorbé. En somme, en Méditerranée, il est important de considérer les sources globales, locales sans oublier une origine majeure d'apports atmosphériques en cette zone, à savoir le continent européen et particulièrement le Nord et le Nord Est.

Pirrone *et al.* 2003 rapportent par ailleurs que, selon les estimations de 1995, les émissions les plus larges concerneraient l'Ouest de la Russie suivie de l'Ukraine, la Pologne, l'Allemagne, la Roumanie et la Grande-Bretagne. Il ressort de ces estimations que la combustion du charbon constituerait plus de 50 % des émissions suivie par la production de soude caustique (12 %). Enfin les différentes formes chimiques du mercure anthropique en Europe seraient comme suit : 61 % de  $\text{Hg}^0$ , 32 % de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  et 7 %, le  $\text{Hg}^{\text{P}}$ . Le  $\text{Hg}^0$  étant une forme majoritaire pour toutes les sources d'émission excepté l'élimination des déchets où le  $\text{Hg}^{\text{II}}$  est plus abondant. On note également que le mercure non particulaire peut s'adsorber ultérieurement de façon réversible sur des particules présentes dans l'atmosphère.

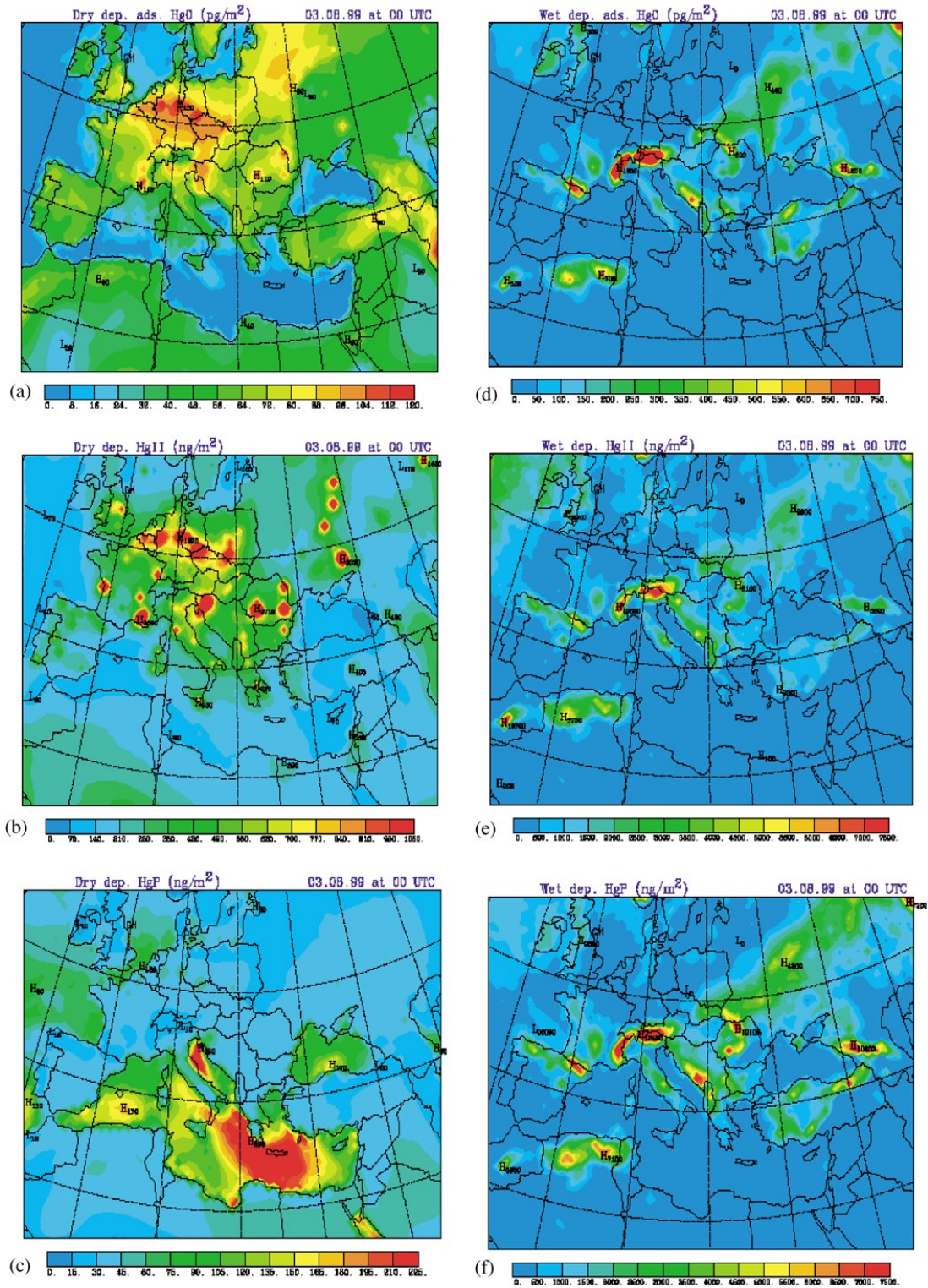


Figure 26 – Dépôts des espèces de Hg en période estivale (1999);(a),(b),(c), dépôts secs de Hg<sup>0</sup>, Hg<sup>2+</sup> et Hg<sup>P</sup> respectivement ,(d),(e),(f), dépôts humides de Hg<sup>0</sup>, Hg<sup>2+</sup> et Hg<sup>P</sup> respectivement (projet MAMCS, d'après Pirrone et al. 2003)

### 6.1.5.2. Tendance des émissions et des concentrations atmosphériques en Europe : 1980 – 2005

Les travaux de Pacyna *et al.* 2009 ont permis d'obtenir des estimations des émissions européennes de Hg et ont pu montrer l'incidence des mesures de réduction des émissions mises en place sur les concentrations atmosphériques. La Figure 27 montre une décroissance des émissions totales entre 1980 et 2005 d'un facteur supérieur à quatre, majoritairement due à la réduction des émissions dans le secteur industriel. Les auteurs expliquent cela par la mise en place de réglementations d'émissions en Europe de l'Ouest et par la modernisation du secteur de l'industrie lourde en Europe Centrale et de l'Est. Ce graphique montre également l'importance relative de la combustion de fiouls fossiles par rapport à l'inventaire total. Les incertitudes de ces données sont de l'ordre de 20 – 25 % et peuvent aller jusqu'à 100 % en ce qui concerne l'incinération de déchets. Néanmoins, c'est un outil précieux pour effectuer une évaluation préliminaire de l'incidence des politiques de réduction des émissions en Europe.

Les mesures de concentrations du mercure atmosphérique obtenues en Suède montrent un déclin significatif entre 1989 et 1995. En revanche, les auteurs notent une augmentation des concentrations atmosphériques entre 2003 et 2005 et cette tendance ne saurait être expliquée par des émissions au niveau européen. L'hypothèse d'une influence asiatique récente est donc proposée.

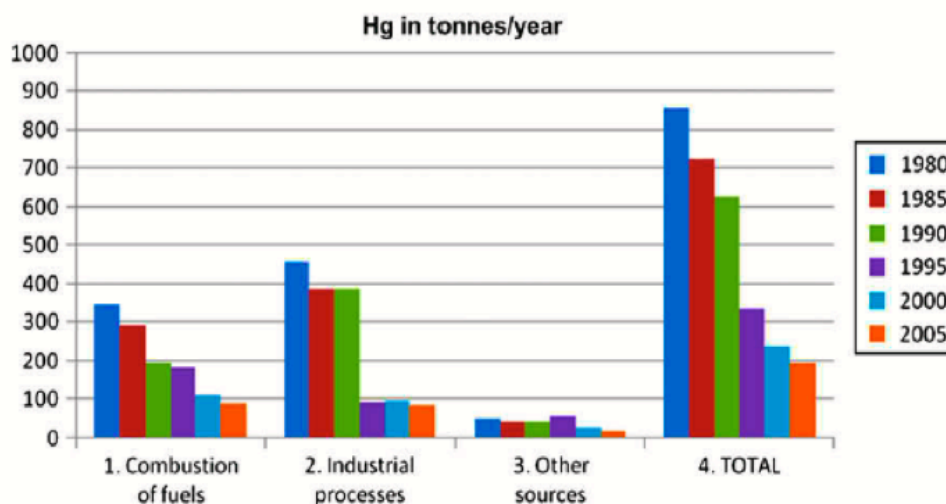


Figure 27 – Évolution des émissions atmosphériques de mercure en Europe dans la période 1980 – 2005 en t.an<sup>-1</sup> (d'après Pacyna *et al.* 2009)

### 6.1.5.3. Importance des émissions issues de la production primaire du Hg

Hylander et Meili 2003 mettent l'accent sur les émissions de la production primaire des mines qui seraient sous-estimées et non incluses dans les inventaires historiques et contemporains, notamment en Europe où elles ont existé bien avant 1800. Selon les auteurs, elles constitueraient dans l'environnement contemporain, près d'un tiers des émissions atmosphériques anthropiques globales.

La production primaire du mercure a depuis toujours été dominante dans la « ceinture mercurifère » de la Méditerranée occidentale et en Asie centrale mais un transfert vers l'Est a été noté au cours des dernières décennies. Alors que l'extraction minière a baissé à partir des années 70 dans l'Ouest de cette zone mercurifère, elle décroît beaucoup plus lentement dans les pays de l'ex URSS, en Chine et en Algérie. Les grandes mines européennes, quant à elles, ont complètement arrêté leur activité depuis 2005 (Puche Riart *et al.* 2003).

Cet historique de la production primaire du Hg en Europe peut être bien illustré en retraçant brièvement la chronique des trois plus grandes mines européennes : Monte Amiata en Italie, Idria en Slovénie et Almaden en Espagne. Les premières traces écrites concernant l'activité de Monte Amiata remontent à 1217. Après son abandon au moyen-âge, l'activité minière a repris au XIX<sup>ème</sup> siècle et s'est arrêtée en 1973, suite à la crise du mercure. La mine d'Idria a été fondée en 1490 et son activité s'est progressivement arrêtée sur la période 1995 – 2005. La mine d'Almaden est la plus vieille ; elle est opérationnelle depuis le IV<sup>ème</sup> siècle. L'activité minière a augmenté au XVII<sup>ème</sup> siècle. En 1755, un feu s'est propagé dans la mine et a persisté pendant 2 ans au cours desquels la production mondiale a diminué. Les méthodes d'extraction y ont évolué au XX<sup>ème</sup> siècle. En mai 2002, l'activité minière a été suspendue et l'activité métallurgique a suivi en 2005 (Puche Riart *et al.* 2003).

#### 6.1.5.4. Reconstitution historique de la contamination par le mercure en Méditerranée

Les études de reconstitution de l'historique des dépôts de mercure dans des sédiments méditerranéens ne sont pas nombreuses et ce manque est plus prononcé dans le bassin oriental. Nous en présentons quelques unes adoptant des approches différentes et couvrant des secteurs différents de la Méditerranée.

Di Leonardo *et al.* 2006 ont publié une étude comparative de plusieurs carottes sédimentaires prélevées sur 3 sections transversales du canal de Sicile. Les concentrations trouvées sont généralement faibles (0,015 – 0,070  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) mais peuvent atteindre 0,202  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Les profils montrent tous une tendance à l'augmentation dans les 20 – 30 dernières années qui est attribuée à des apports anthropiques. Les auteurs suggèrent tout de même l'activité volcanique et géothermale pour expliquer certaines anomalies. Les différences entre les carottes sédimentaires prélevées sont attribuées à la morphologie du fond marin et aux courants. Les auteurs ont également défini une concentration préindustrielle de 0,38  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Une étude présentée par Heimbürger *et al.* 2012 porte sur la chronologie de l'imprégnation par le mercure des sédiments sur le site DYFAMED en mer Ligurienne. Ce site serait exclusivement soumis aux apports atmosphériques. Une tendance à l'augmentation est mise en évidence, particulièrement dans les 50 dernières années et elle est confirmée par la distribution verticale des isotopes stables du Pb. Les auteurs ont également trouvé une corrélation significative entre le mercure et Corg, ce qui suggérerait une mobilisation du Hg lors de la minéralisation de la matière organique. Le facteur d'enrichissement calculé en utilisant le ratio Hg/Corg est de près de 60 % correspondant ainsi au modèle appliqué à l'échelle globale

proposé par Lamborg *et al.* 2002. Les auteurs s'accordent aussi pour attribuer cet enrichissement à l'augmentation de la combustion de fiouls fossiles.

Une investigation plus systématique et plus étendue géographiquement a été effectuée par Ogrinc *et al.* 2007 dans le cadre du projet européen MERCYMS (Mercury Cycling in the Mediterranean Basin). Dans cette étude, le mercure total (HgT) et le MeHg ont été mesurés dans les sédiments et les eaux interstitielles de colonnes sédimentaires prélevées dans 6 sites de la Méditerranée. Les résultats obtenus ainsi que ceux des isotopes stables de Hg et d'autres paramètres biogéochimiques ont permis d'obtenir les distributions des différentes espèces chimiques dans les sédiments des 6 sites, d'estimer les potentiels de méthylation et les flux diffusifs pour quantifier les échanges eau-sédiments. Les concentrations de HgT déterminées dans la phase sédimentaire de ces carottes varient de façon irrégulière dans le fond et montrent une augmentation en surface (10 cm). Les auteurs ont trouvé une corrélation faible entre le HgT et le carbone organique, ce qui indique que la matière organique n'aurait pas de rôle prépondérant dans la séquestration du HgT dans les sites étudiés. En revanche, l'étude a révélé une bonne corrélation entre MeHg et Hg<sup>II</sup> et un pourcentage de MeHg par rapport à Hg<sup>II</sup> de 2 %, ce qui constitue une valeur élevée. Les sédiments de la Méditerranée profonde sembleraient donc être une source importante de MeHg vers la colonne d'eau. Toutefois, le phénomène ne dépendrait pas principalement de l'activité bactérienne mais plutôt de la libération du Hg<sup>II</sup> et de sa disponibilité. Enfin, les plus hauts potentiels de méthylation ont été notés dans le bassin Est. Cela serait lié à une température de fond plus élevée et à une plus faible teneur en carbone organique et en azote liée à l'oligotrophie de ce bassin. Ces conditions favoriseraient la disponibilité du Hg<sup>II</sup> selon les auteurs.

Elbaz-Poulichet *et al.* 2011 ont présenté un enregistrement exceptionnel de l'historique du mercure dans l'étang méditerranéen de Pierre-Blanche en France. La période couverte est très importante (3500 ans) et les informations fournies, très riches. Le niveau de référence du mercure pour la période pré-900 est de  $0,017 \pm 0,003 \text{ mg kg}^{-1}$ . Les auteurs notent des facteurs d'enrichissement de 8, 5 et 34, respectivement, en 1150, 1660 et plus récemment entre 1945 et 1969. D'après les auteurs, les sources mises en cause dans la période préindustrielle s'inscrivent à l'échelle locale telles que l'utilisation du mercure à des fins médicales, la déforestation et les feux de forêts puis, au XVII<sup>ème</sup> siècle, l'extraction de l'or et de l'argent par le processus d'amalgamation. Il est à noter qu'en cette période les mines de cinabre sont actives mais les auteurs rejettent l'extraction minière comme source majeure pour cette époque. Enfin, l'augmentation exponentielle au XIX<sup>ème</sup> siècle et les concentrations maximales notées entre 1945 et 1969 sembleraient correspondre aux émissions produites par la combustion du charbon. Ce constat est appuyé par les profils de plomb et ses isotopes stables ainsi que par l'historique de la consommation du charbon en France. Il est à noter qu'une diminution des concentrations de mercure est observée à partir de 1970, en concordance avec une diminution de la consommation de charbon.

Enfin, nous retenons deux investigations menées dans le bassin Levantin, sur les côtes libanaises et israéliennes. Abi-Ghanem *et al.* 2011 ont présenté une étude complète comprenant

une approche de spéciation et de détermination des flux diffusifs de MeHg afin d'explorer la distribution mais aussi la mobilité de la forme la plus toxique du mercure sur trois sites du littoral libanais qui se distinguent par leur situation et les activités anthropiques environnantes. Bien que les concentrations en HgT dans la phase sédimentaire soit de l'ordre du fond naturel dans certains sites, l'incidence anthropique est avérée d'après les profils verticaux. La station qui présente les concentrations inquiétantes est celle qui correspond à un site d'entreposage des déchets située sur le littoral mais la proportion de méthylmercure (<1%) demeure plus faible que celles mesurée par Ogrinc *et al.* 2007. Les flux diffusifs calculés ont permis aux auteurs de conclure que les sédiments du littoral libanais constituent une source non négligeable de mercure pour le biote.

L'évaluation de la contamination dans le temps de la baie de Haifa sur le littoral israélien par les émissions de Hg d'une usine de soude caustique a été menée par Krom *et al.* 1994. Connaissant l'historique des émissions de cette usine, les auteurs ont tenté de déceler l'incidence des variations des rejets qui ont atteint un maximum en 1975 sur les concentrations de mercure dans la baie. Les auteurs ont pu démontrer que la distribution du mercure n'était pas significativement affectée par la remobilisation diagénétique. Les profils du HgT des différentes stations étudiées montrent soit une augmentation vers la surface, soit une stagnation des concentrations ou encore une légère diminution qui ne traduit pas du tout les efforts drastiques de réduction des émissions depuis 1978. Un modèle de prédiction utilisé par les auteurs prévoit la conservation de concentrations supérieures à 0,3 mg kg<sup>-1</sup> dans la baie pour une durée de 50 ans suivant la mise en place du système de contrôle des émissions. Les sédiments de la baie de Haifa resteraient une source de contamination pour le biote pendant encore plusieurs années selon le modèle. Quant aux résultats d'analyses effectuées sur les sédiments, ils ne montrent pas de changement jusqu'en 1989, date de leur prélèvement. Cela confirme les prédictions du modèle en ce qui concerne les dix premières années.

## 6.2. Le mercure dans le bassin Levantin : cas de la carotte sédimentaire C1

### 6.2.1. Profil sédimentaire du mercure

Les concentrations de mercure total (HgT) exprimées en mg kg<sup>-1</sup> (poids sec) varient entre 0,013 au fond et 0,061 mg kg<sup>-1</sup> à la surface de la carotte C1 (Figure 28). Les faibles concentrations déterminées en dessous de 20 cm de profondeur varient peu (0,013 ± 0,002 mg kg<sup>-1</sup>, *n* = 39). Dans les couches supérieures, on note d'abord une augmentation faible, mais régulière jusqu'à 0,031 mg kg<sup>-1</sup> à une profondeur d'environ 6 cm. Les concentrations augmentent plus rapidement dans les horizons suivants, entre 5,5 et 2,6 cm de profondeur, jusqu'à 0,06 mg kg<sup>-1</sup>. Ensuite, elles sont relativement variables, sans tendance marquée, dans les couches les plus récentes à la surface des sédiments (entre 0,051 et 0,061 mg kg<sup>-1</sup>). Ce profil montre que les concentrations en Hg ont été remarquablement constantes sur plus de 35 cm de la colonne sédimentaire, couvrant ainsi une échelle temporelle d'environ trois siècles (en

supposant une sédimentation constante sur la zone d’étude ; cf. par. 4.5). L’augmentation par rapport au fond débute vers 1852 (datation au  $^{210}\text{Pb}$ ) et se poursuit jusqu’en 1950. Une augmentation accrue des concentrations en Hg est datée entre la fin des années 60 et 1987. En revanche, les deux décennies qui suivent n’existent pas de tendances claires. Par ailleurs, le profil du Hg dans la carotte C1 montre des similitudes marquantes avec celui du plomb (cf par. 7.2).

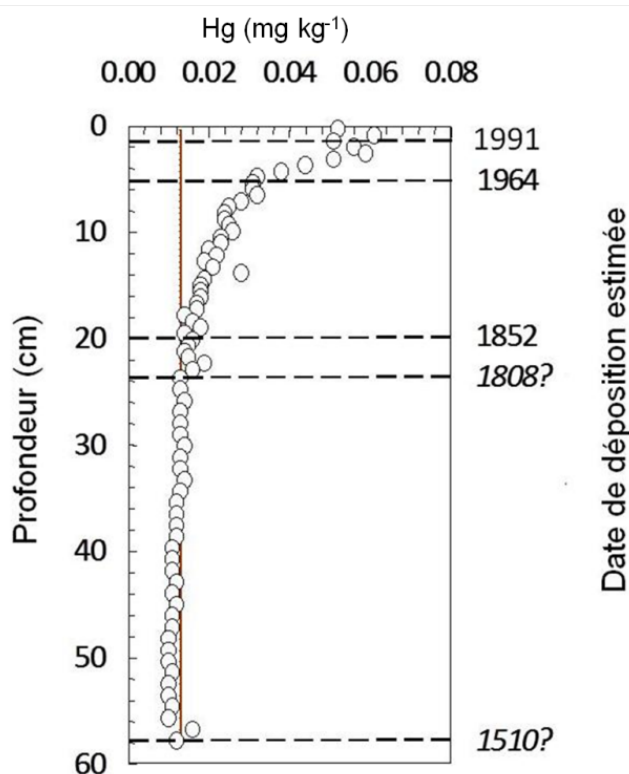


Figure 28 – Profil en fonction de la profondeur des concentrations de HgT exprimées en  $\text{mg kg}^{-1}$  avec repères historiques relatifs à la date du dépôt sédimentaire ; les dates en caractères italiques sont données à titre indicatif.

Ainsi la chronologie sédimentaire du Hg dans la carotte C1 du bassin Levantin montre des périodes aux caractéristiques distinctes. Les concentrations quasiment constantes avant l’ère de la première révolution industrielle (1852) correspondent aux niveaux préindustriels du mercure dans les sédiments de la carotte C1. La tendance à l’augmentation post-1852 suggère ainsi des apports en mercure d’origine anthropique. Il ne semble pas qu’une mobilisation post-dépositionnelle puisse expliquer l’enrichissement du HgT dans C1. D’autres études ont précédemment démontré que, malgré les processus diagénétiques, le signal du mercure est généralement assez préservé dans les sédiments pour constituer les archives temporelles des dépôts de cet élément dans une zone donnée (Gobeil et Cossa 1993; Fitzgerald *et al.* 1998; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011). Dans le cas de C1, une faible corrélation du Hg avec le Fe et le Mn réfute l’implication significative du mercure dans le cycle des oxyhydroxydes de fer et de manganèse.



Les résultats post-1852 concordent avec l'historique publié du mercure dans les carottes sédimentaires de la Méditerranée de l'Est et de l'Ouest (Ogrinc *et al.* 2007; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011; Heimbürger *et al.* 2012) ainsi que dans les sédiments des lacs et des archives des tourbières ombrotrophes dans de nombreux sites au monde (Fitzgerald *et al.* 1998; Lamborg *et al.* 2002; Gallon *et al.* 2005). Ces auteurs évoquent la combustion du charbon en tant que source principale du mercure depuis la moitié du XIX<sup>ème</sup> jusqu'à la moitié du XX<sup>ème</sup> siècle. En Europe, le profil du Hg déterminé dans les sédiments de l'étang de Pierre-Blanche montre en effet une bonne analogie avec l'historique de la production/usage du charbon en France (Elbaz-Poulichet *et al.* 2011). Par contre, les archives sédimentaires du Hg dans les couches plus récentes sont quelque peu moins claires. D'une part, certaines études montrent la diminution significative des concentrations après 1950, sans doute liée au remplacement progressif du charbon par le pétrole et le gaz comme combustibles fossiles et la réduction effective des émissions du mercure dans l'atmosphère (Elbaz-Poulichet *et al.* 2011). Cette diminution se poursuit pratiquement jusqu'à maintenant. D'autre part, des études démontrent l'absence d'une décroissance des niveaux du Hg sédimentaire dans les horizons post-1950 (Lamborg *et al.* 2002; Heimbürger *et al.* 2012).

Il est toutefois à noter que la résolution temporelle des différentes carottes sédimentaires utilisées pour ces investigations varie fortement ; elle est notamment plus faible dans des carottes sédimentaires profondes où le taux de sédimentation est très bas (Heimbürger *et al.* 2012). Par ailleurs, on évoque également le processus de bioturbation comme facteur confondant lors de la reconstitution de l'historique de la contamination par le mercure des sédiments lacustres et surtout marins récents (Gobeil *et al.* 1995; Cossa *et al.* 1997; Fitzgerald *et al.* 1998). De plus, tel que mentionné dans la revue bibliographique (cf. par. 6.1), le temps de résidence relativement long du Hg atmosphérique (Schroeder et Munthe 1998) rend parfois délicat le discernement des tendances du mercure dans des archives sédimentaires récentes. En effet, on rapporte que le facteur d'enrichissement du réservoir de Hg dans l'atmosphère serait 30 % plus important que celui enregistré à la surface des océans (Lamborg *et al.* 2002). Il semble donc possible que les dépôts les plus récents ne correspondent pas nécessairement aux émissions actuelles.

Il faut noter que notre étude fournit une bonne résolution et couverture temporelles dans les sédiments du bassin Levantin. Le profil du mercure présente une nette augmentation des niveaux pendant deux décennies (1970 à 1990) dans la carotte sédimentaire C1. Lamborg *et al.* 2002 ont communiqué les profils similaires dans des lacs de Nouvelle-Écosse, et ces auteurs ont considéré leurs profils comme représentatifs du dépôt de Hg atmosphérique dans l'hémisphère Nord.

### 6.2.2. Niveaux préindustriels et niveaux anthropiques

Il convient d'abord de souligner une précision relative à la notion de concentration préindustrielle dans la carotte C1 ; elle est considérée comme la concentration pré-1852 qui est constante, demeure faible et ne semble pas affectée par l'activité humaine. La portée

temporelle de la carotte C1, à priori, ne permet pas de parler de fond géochimique naturel dans le plein sens du terme mais, étant donné l’absence du signal d’enrichissement, il est possible de considérer ces niveaux préindustriels comme correspondant au fond géochimique naturel du Hg en Méditerranée orientale.

La concentration préindustrielle moyenne en Hg déterminée dans les sédiments de la carotte C1 est de  $0,013 \pm 0,002 \text{ mg kg}^{-1}$ , ( $n = 39$ ) (Tableau 8). Ce niveau se trouve dans la fourchette rapportée dans les couches profondes des quelques carottes de sédiments littoraux d’Israël et du Liban ( $0,01 - 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Herut *et al.* 1993; Abi-Ghanem *et al.* 2011) et dans les minima déterminées en zones plus profondes du bassin Levantin ( $0,01 - 0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Ogrinc *et al.* 2007). Le niveau de Hg dans le fond de C1 est également très proche du niveau préindustriel mesuré en Méditerranée occidentale, en mer Ligurienne profonde ( $0,018 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Heimbürger *et al.* 2012), ainsi que de la concentration moyenne déterminée dans les couches profondes (pré-900) d’une carotte sédimentaire de l’étang de Pierre-Blanche ( $0,017 \text{ mg kg}^{-1} \pm 0,003$ ,  $n = 54$ ; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011).

Tableau 8 – Comparaison des concentrations de Hg ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) dans les sédiments préindustriels de la Méditerranée de l’Est (ME) et de l’Ouest (MO)

Site d’échantillonnage	Date de prélèvement	HgT ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Référence
<b>Méditerranée de l’Est (ME)</b>			
<u>Concentrations préindustrielles</u>			
Liban (marge continentale)	2007	$0,013 \pm 0,02$	Cette étude
Liban (littoral)	2006-2009	$0,01 - 0,02$	Abi-Ghanem <i>et al.</i> 2011
Israël (littoral)	–	$0,01 - 0,02$	Herut <i>et al.</i> 1993
ME (mer ouverte)	2003	$0,01 - 0,04$	Ogrinc <i>et al.</i> 2007
<b>Méditerranée de l’Ouest (MO)</b>			
<u>Concentrations préindustrielles</u>			
Détroit de Sicile (marge)	2001-2003	0,038	Di Leonardo <i>et al.</i> 2006
Mer Ligurienne profonde	2006	0,018	Heimbürger <i>et al.</i> 2012
MO (mer ouverte)	2003	$0,016 - 0,04$	Ogrinc <i>et al.</i> 2007
Lagune de Pierre-Blanche	2006	$0,017 \pm 0,03$	Elbaz-Poulichet <i>et al.</i> 2011

Par ailleurs, on note qu’un niveau de base nettement supérieur à celui de C1 (ainsi que ceux des autres sites précités) est rapporté dans le Canal de Sicile ( $0,038 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Di Leonardo *et al.* 2006). Bien que plus faible que le niveau moyen de Hg dans la croûte terrestre ( $0,08 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Li et Schoonmaker 2003), cette concentration est tout de même relativement élevée. Selon les auteurs, ce niveau peut être expliqué par des phénomènes naturels tels que l’activité volcanique et géothermale intense dans la région, ainsi que l’activité minière très importante en Europe (Di Leonardo *et al.* 2006). Ce dernier point disqualifierait ces données en tant que référence préindustrielle (c.-à-d. sans influence anthropique marquée).

Il est intéressant de noter que dans la carotte C1 du bassin Levantin, dans les horizons pré-1852, aucun signal pouvant être lié à la production minière notamment entre 1550 et 1650 n’a

été relevé. Ce même constat est souligné par d'autres études, par exemple dans les lacs éloignés au Canada (Lamborg *et al.* 2002). Les niveaux du mercure déterminés au fond de notre carotte sédimentaire pourraient donc raisonnablement être considérés comme une référence préindustrielle et probablement aussi comme une référence naturelle du bassin Levantin. Nous allons pouvoir utiliser la concentration moyenne déterminée dans les couches pré-1852 dans la carotte C1 pour isoler la fraction du Hg anthropique dans la région et pour apprécier ainsi l'échelle d'anthropisation dans cette zone d'étude.

Quant aux concentrations contemporaines du Hg dans les couches de surface de la carotte C1, elles varient entre 0,051 et 0,061 mg kg<sup>-1</sup> (Tableau 9). Ces niveaux peuvent être qualifiés de faibles et plutôt caractéristiques de sédiments méditerranéens où des apports atmosphériques dominent (Tableau 9). Pour les sites faiblement contaminés de sédiments en Méditerranée de l'Est (Liban, Israël et bassin ouvert), on relève des concentrations en Hg variant entre 0,04 et 0,05 mg kg<sup>-1</sup> (Herut *et al.* 1993; Ogrinc *et al.* 2007; Abi-Ghanem *et al.* 2011). Cette fourchette est plus étendue en Méditerranée de l'Ouest, où les niveaux de Hg dans les sédiments de surface faiblement contaminés varient entre 0,040 et 0,100 mg kg<sup>-1</sup> (Tableau 9). Sur le site DYFAMED, en mer Ligurienne à une profondeur de 3000 m, Heimbürger *et al.* 2012 ont communiqué une concentration de mercure de 0,049 mg kg<sup>-1</sup>, valeur proche de notre site d'étude, pourtant situé à la marge de la pente continentale de la côte libanaise à une profondeur de 300 m. La valeur, déjà quelque peu ancienne, fournie par Baldi *et al.* 1983, de la moyenne du Hg dans les sédiments en Méditerranée profonde était de 0,1 mg kg<sup>-1</sup>. On mentionne également que cette moyenne en Méditerranée est le double de la moyenne mondiale, et ce, à cause de l'activité géothermique et volcanique et de la présence de grandes mines de cinabre dans le bassin méditerranéen (Baldi *et al.* 1983). Au regard des données actuelles, il semble que les concentrations de Hg dans les sédiments profonds en Méditerranée sont inférieures à 0,1 mg kg<sup>-1</sup>.

Enfin, les concentrations de Hg sur les sites plus fortement contaminés varient entre 0,37 à 0,66 mg kg<sup>-1</sup> sur les côtes du Liban et d'Israël (Krom *et al.* 1994; Nassif 2004; Abi-Ghanem *et al.* 2011), soit jusqu'à un ordre de grandeur plus élevées que les niveaux dans les sédiments faiblement contaminés. Des niveaux du même ordre ont été déterminés dans les sédiments de surface dans l'étang de Pierre-Blanche (0,323 mg kg<sup>-1</sup>; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011). Ces données, bien qu'encore peu nombreuses, suggèrent l'existence des plusieurs sites fortement contaminés (dits « points chauds ») en Méditerranée orientale.

Enfin, il convient de préciser qu'une comparaison de niveaux de Hg aussi variés dans les sédiments de surface en Méditerranée est relativement limitée et ne permet pas de juger correctement le degré de la pression anthropique liée à la contamination chimique. Pour une meilleure appréciation des niveaux de Hg dans différents sites marins, un examen plus approfondi serait nécessaire, incluant par exemple des variables normatives (granulométrie, Li, Al...). Un tel examen n'est pas toujours possible en l'absence des données brutes comprenant ces variables pour l'ensemble des études considérées et dépasse les objectifs de cette discussion.

Tableau 9 – Comparaison des concentrations de HgT (mg kg<sup>-1</sup>) dans les sédiments de surface de la Méditerranée de l'Est et de l'Ouest

Site d'échantillonnage	Date de prélèvement	HgT (mg kg <sup>-1</sup> )	Référence
<b>Méditerranée de l'Est (ME)</b> Sédiments de surface			
Liban (marge continentale)	2007	0,051	Cette étude
Liban (littoral)*	2006	0,37	Abi-Ghanem <i>et al.</i> 2011
Liban (littoral)**	2006	0,04	Abi-Ghanem <i>et al.</i> 2011
Liban (littoral)*	–	0,02 – 0,46	Nassif 2004
Israël, baie de Haifa *	1989	0,04 – 0,66	Krom <i>et al.</i> 1994
Sud d'Israël **	1992	0,006	Herut <i>et al.</i> 1993
ME (mer ouverte)	2003	0,04 – 0,044	Ogrinc <i>et al.</i> 2007
<b>Méditerranée de l'Ouest (MO)</b> Sédiments de surface			
Détroit de Sicile (marge)	2001 – 2003	0,015 – 0,07	Di Leonardo <i>et al.</i> 2006
Détroit de Sicile (marge)*	2001 – 2003	~ 0,15	Di Leonardo <i>et al.</i> 2006
MO (mer ouverte)	2003	0,040 – 0,060	Ogrinc <i>et al.</i> 2007
Mer Ligurienne profonde	2006	0,049	Heimbürger <i>et al.</i> 2012
Mer Méditerranée**	–	0,05 – 0,1	UNEP/FAO/WHO 1987
Lagune de Pierre-Blanche*	2006	0,323	Elbaz-Poulichet <i>et al.</i> 2011

\*sites fortement contaminés, \*\* sites faiblement contaminés

En admettant un niveau préindustriel constant pré-1852 dans la carotte sédimentaire C1 du bassin Levantin, la fraction du mercure anthropique peut être estimée pour chaque couche sédimentaire par soustraction de la concentration moyenne préindustrielle. Cette estimation montre une forte fraction du mercure anthropique (entre 70 et 79 %) dans les sédiments post-1980 jusqu'à nos jours. Cette contribution du Hg anthropique dans les sédiments récents de C1 est légèrement plus importante que celle obtenue par les concentrations normalisées par rapport à la teneur en carbone organique (60 %) en mer Ligurienne profonde (Heimbürger *et al.* 2012). Il est à noter que ce type de normalisation ne convenait pas pour la carotte C1. Dans le paragraphe suivant, nous examinerons les tendances temporelles du Hg qui ont conduit à un tel enrichissement dans le bassin Levantin.

### 6.2.3. Flux et quantification des tendances temporelles

La résolution temporelle élevée de la carotte sédimentaire C1 permet de calculer le taux de changement des flux du mercure pendant des intervalles temporels distincts. Même si le profil de flux a pratiquement la même allure que celui des concentrations du Hg, l'examen des flux permet d'apprécier quantitativement le changement qui s'opère entre l'ère préindustrielle et le temps présent (Figure 29).

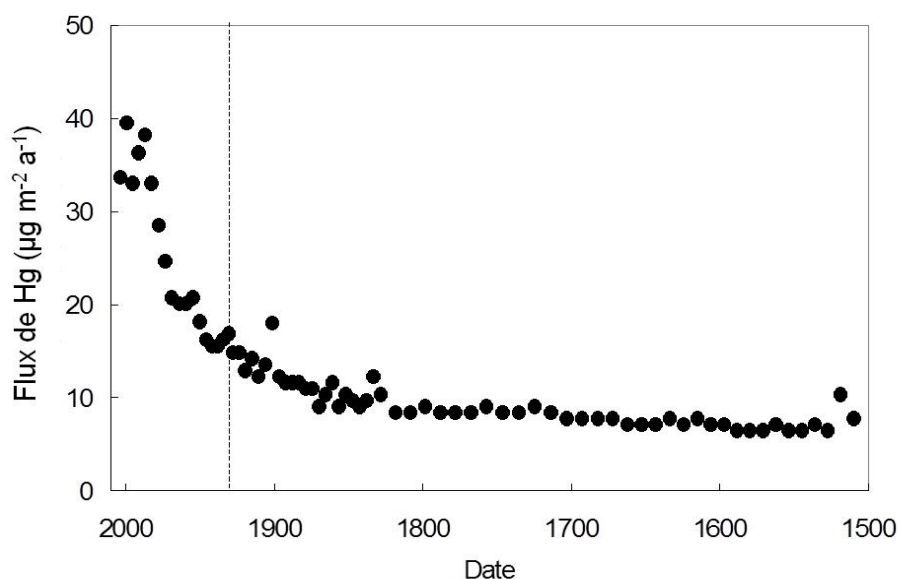


Figure 29 – Évolution des flux de mercure en  $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$  ; la ligne en pointillé indique 1930, date jusqu'à laquelle le modèle CRS est utilisé ; en-dessous, le modèle de sédimentation et de flux constants est utilisé ; les dates inférieures à 1852 sont rapportées à titre indicatif.

Le flux préindustriel de Hg de  $8,1 \pm 1,3 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$  ( $n = 39$ ) reste constant avant 1852 et est très proche du flux naturel communiqué en Méditerranée de l'Ouest  $8,5 \pm 3,3 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$  ( $n = 52$ ) (Figure 30). Ce flux naturel du mercure dans le bassin de la Méditerranée est en effet plus que 2,5 fois supérieur au flux naturel de  $3 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$  déterminé dans les lacs au Canada par Lamborg *et al.* 2002. Ce dernier a été utilisé par ces auteurs comme estimation des émissions naturelles du Hg dans l'atmosphère à l'échelle globale. Il semble ainsi que l'hypothèse de Baldi *et al.* 1983 évoquant un enrichissement en Hg déjà ancien dans le bassin méditerranéen par rapport au reste du monde est également valable pour cette comparaison entre le flux naturel moyen communiqué par Lamborg *et al.* 2002 et le flux naturel/préindustriel déterminé dans la carotte sédimentaire C1 ainsi que dans l'étang de Pierre-Blanche (Elbaz-Poulichet *et al.* 2011).

Quant au flux contemporain de Hg de  $35,4 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$  dans les échantillons à la surface de C1, il est entre 4 et 6 fois plus fort que le flux actuel déterminé en Méditerranée occidentale profonde (Heimbürger *et al.* 2012) et presque dix fois plus faible que le flux du Hg dans l'étang de Pierre-Blanche (Elbaz-Poulichet *et al.* 2011). Un accroissement faible mais statistiquement significatif du flux de Hg s'opère entre 1852 et 1950 (avec un taux =  $0,078 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-2}$ ,  $n = 23$ ,  $r^2 = 0,88$  et la constante de premier ordre  $k_1 = 0,0064 \text{a}^{-1}$ ). Une augmentation plus rapide des flux s'étale pendant presque deux décennies entre 1964 et 1991. Dans cette période, le flux de Hg augmente à un taux de  $0,72 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-2}$ , ( $n = 7$ ,  $r^2 = 0,95$ ,  $k_2 = 0,0257 \text{a}^{-1}$ ), environ dix fois plus fort que la période précédente.

Tableau 10 – Comparaison des flux contemporains et préindustriels de HgT exprimés en  $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$  dans C1 et dans d'autres sites du monde

Site d'échantillonnage	Date de prélèvement	Hg flux ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ )	Référence
<b>Flux contemporains</b>			
Liban (marge continentale)	2007	34,3	Cette étude
Méditerranée profonde	2003	2,6 – 16,8	Ogrinc <i>et al.</i> 2007
Mer Ligurienne profonde	2006	8,4	Heimbürger <i>et al.</i> 2012
France (lagune de Pierre-Blanche)	2006	347,5	Elbaz-Poulichet <i>et al.</i> 2011
Nouvelle-Écosse (tourbière)	1997	11 $\pm$ 4	Lamborg <i>et al.</i> 2002
Nouvelle-Écosse (lacs)	1997	8 $\pm$ 3	Lamborg <i>et al.</i> 2002
Nouvelle-Zélande (Lac Kangarou)	1998	8	Lamborg <i>et al.</i> 2002
<b>Flux préindustriels et naturels</b>			
Liban (marge continentale)	2007	8,1 $\pm$ 1,3	Cette étude
Lagune de Pierre-Blanche	2006	8,5 $\pm$ 3,3	Elbaz-Poulichet <i>et al.</i> 2011
Estimation flux naturel global	–	3	Lamborg <i>et al.</i> 2002

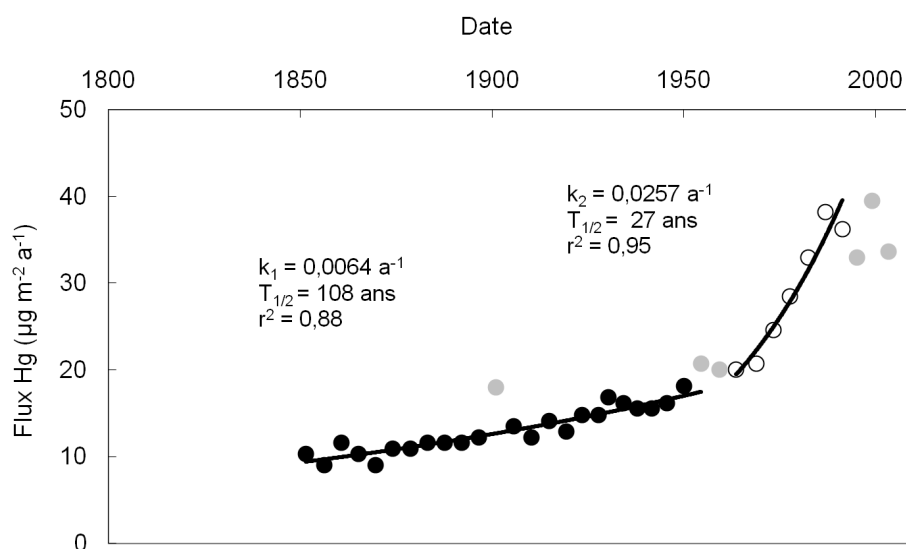


Figure 30 – Tendances de flux de Hg sur les 140 dernières années dans les sédiments du bassin Levantin à la marge du plateau continental de la côte libanaise ; les cercles pleins correspondent à la période entre 1852 et 1950 et les cercles vides à la période entre 1964 et 1991, les points en gris n'ont pas été utilisés pour l'estimation de tendance (équation du premier ordre).

Le rapport du flux post-industriel sur le flux moyen préindustriel indique un facteur d'enrichissement supérieur à 4,5 entre 1852 et 2003 (Figure 31). Lamborg *et al.* 2002 présentent un facteur d'enrichissement entre 5 et 6 pour l'hémisphère Nord déterminé dans un lac de Nouvelle-Écosse, au Canada. Dans leur bilan des émissions naturelles (mentionné dans le paragraphe précédent) et contemporaines, ils obtiennent un facteur d'environ 4 pour le rapport des émissions actuelles globales versus les émissions préindustrielles/naturelles, ce qui rejoint les rapports calculés dans les sédiments lacustres. Par ailleurs, ces enrichissements se

situent dans la fourchette large des facteurs d'enrichissement entre 2 et 10 rapportés dans les zones industrialisées et leurs alentours (Hylander et Meili 2003).

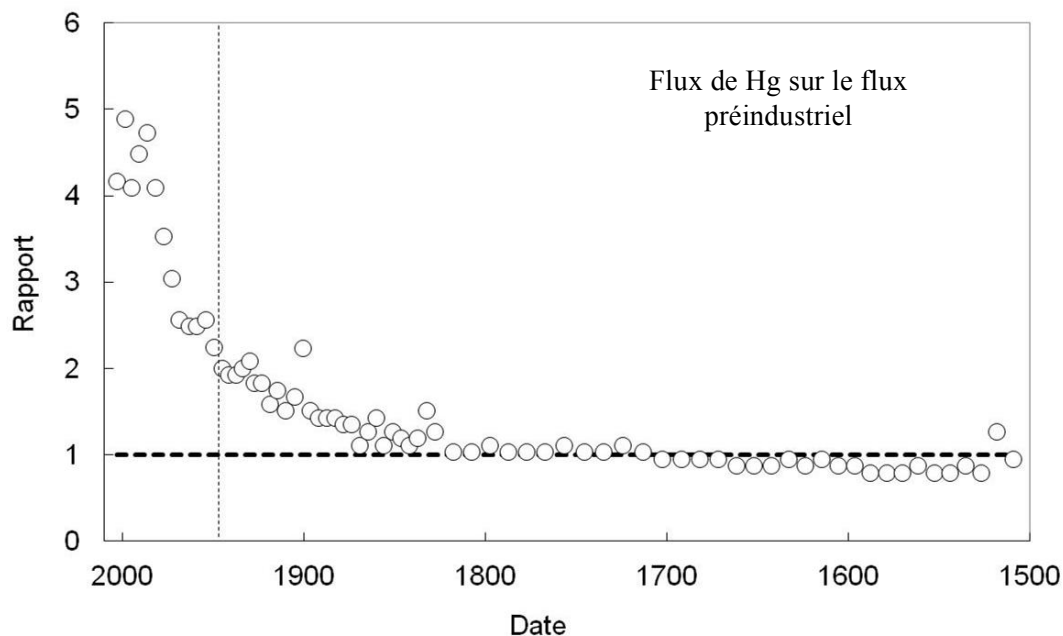


Figure 31 – Rapport d'enrichissement de flux post-industriel de Hg sur le flux moyen pré-1852 ; la ligne en pointillé indique 1930, date jusqu'à laquelle le modèle CRS est utilisé ; en-dessous, le modèle de sédimentation et de flux constants est utilisé, les dates inférieures à 1850 sont rapportées à titre indicatif.

#### 6.2.4. Identification et évolution des sources de Hg dans le bassin Levantin

Les apports de Hg au site de C1, comme pour le milieu marin en général, sont majoritairement d'origine atmosphérique et non pas fluviale (Mason *et al.* 1994) et se font principalement via la voie sèche en Méditerranée, particulièrement dans sa partie Est (Pirrone *et al.* 2003). Les conditions climatiques prédominantes poussent les masses d'air de l'Europe vers le Moyen-Orient (Kallos *et al.* 2007) et font parvenir du mercure émis sur le continent jusqu'au bassin Levantin. Les données de Pirrone *et al.* 2003 ont pu montrer qu'en 1995 par exemple, les plus grands émetteurs de Hg en Europe sont l'Ouest de la Russie, l'Ukraine, la Pologne, l'Allemagne, la Roumanie qui sont sur la trajectoire des principales masses d'air atteignant le bassin Levantin selon Kallos *et al.* 2007. En revanche, il n'existe pas assez de données sur les émissions locales pour pouvoir apprécier leur influence sur notre site d'étude.

L'élévation des concentrations et des flux est vraisemblablement due à l'augmentation anthropique de mercure enregistrée et corroborée par de nombreuses études (Lamborg *et al.* 2002; Hylander et Meili 2003; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011). Ainsi, il semble que les faibles concentrations enregistrées dans la carotte C1 suggèrent d'une part la faiblesse des sources locales et la dominance de mercure ayant subi un long transport. Elles soulignent d'autre part la particularité des conditions locales caractérisées par de faibles précipitations rendant le dépôt

du mercure plus difficile. Il convient de noter que l'oligotrophie du bassin Est et, par suite, la faible capture du mercure par le plancton, ne devrait pas, à priori, affecter significativement le dépôt du mercure (Fitzgerald *et al.* 2007).

La concordance temporelle et les corrélations significatives avec le plomb ( $r^2 = 0,94$ ,  $p < 0,05$ ) et son ratio isotopique  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $r^2 = 0,88$ ,  $p < 0,05$ ) suggèrent une source anthropique commune aux deux éléments à partir de la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle. Il semble que la combustion du charbon et des combustibles fossiles en général soit une source plausible puisque les besoins énergétiques ont augmenté de manière significative et assez globale depuis la révolution industrielle. Cette source constitue actuellement plus de 50 % des émissions contemporaines de Hg et pourrait expliquer les tendances observées dans les zones non industrialisées, soumises uniquement aux dépôts atmosphériques qui constituent le « fond global » homogène de mercure. Cette hypothèse est entre autres soutenue par Elbaz-Poulichet *et al.* 2011 et Lamborg *et al.* 2002 dont les travaux concernent des carottes sédimentaires situées dans des zones géographiques très distantes les unes des autres. Selon Lamborg *et al.* 2002, l'augmentation des concentrations de mercure dans l'environnement est parfaitement en cohérence avec l'augmentation du CO<sub>2</sub> atmosphérique, proxy de la combustion de fiouls fossiles.

Contrairement à ce qui est soutenu par Hylander et Meili 2003, la participation des émissions provenant de mines de cinabre ne paraît pas importante dans C1. L'augmentation rapide des concentrations de mercure à partir des années 70 ne concorde pas avec un apport provenant des mines. En effet, l'activité minière la plus intense s'inscrit dans la période 1900 – 1970, et diminue dramatiquement ensuite, notamment en Europe (Hylander et Meili 2003). On ne peut tout de même pas exclure complètement une telle contribution dans la période 1900 – 1970.

Bien que l'origine européenne majoritaire semble être confirmée dans notre site de prélèvement, la diminution des émissions de près de 75 % observée en Europe de l'Ouest entre 1980 et 2005 ne se répercute pas distinctement dans C1. En effet, les concentrations dans C1 continuent à augmenter jusqu'en 1991 et ensuite, elles varient de façon irrégulière à la surface. Ces derniers résultats montrent possiblement une faible contribution des apports locaux. Par ailleurs, la distribution globale du Hg est également à prendre en compte. Par exemple, Pacyna *et al.* 2009 rapportent la contribution potentielle d'apport en Hg d'origine asiatique dans l'atmosphère de la Suède dans les dernières années. Les contributions de sources extérieures aux dépôts anthropiques en Europe ont été ainsi estimées à environ 20 % (UNEP 2005). Il est possible aussi que les restrictions au niveau local ou régional contribuent à baisser les concentrations du Hg. Cependant, l'augmentation des émissions en provenance des pays émergents peuvent contrebalancer les efforts de restrictions des pays développés. Le profil du mercure dans la carotte C1 peut éventuellement témoigner de ce phénomène durant les dernières décennies. Des tendances récentes à l'augmentation ont également été rapportées dans des sédiments de l'étang de Pierre-Blanche (Elbaz-Poulichet *et al.* 2011) ainsi que dans l'atmosphère en Suède (Pacyna *et al.* 2009).



## 7. Étude des contaminants métalliques : le Pb

Dans la partie qui suit, nous présentons un aperçu des données sur le Pb et ses isotopes en mettant l'accent sur les études les plus récentes concernant les niveaux, les tendances et les sources de Pb dans le bassin méditerranéen. Nous examinons ensuite les résultats d'analyse du plomb et de ses isotopes stables dans la carotte sédimentaire (C1) du bassin Levantin. Cet examen porte sur l'évolution des concentrations le long de la carotte C1, sur la chronologie du dépôt et les tendances temporelles qui s'en dégagent, ainsi que sur l'évaluation des flux et de leur signification concernant le degré d'anthropisation de la zone étudiée. Tout au long de cette discussion, nous tenterons d'identifier les sources majeures responsables du dépôt de plomb dans le bassin Levantin et de situer les résultats dans le contexte des données publiées pour la Méditerranée. Enfin, les résultats des isotopes stables de Pb dans la même carotte apportent des renseignements complémentaires et concordants pour comprendre l'évolution du Pb, mais aussi celle du Hg et plus largement, de l'anthropisation du bassin Levantin en Méditerranée de l'Est.

### 7.1. État des connaissances sur le plomb et sa distribution dans le bassin méditerranéen

#### 7.1.1. Introduction

Le plomb (Pb) est un élément présent dans la croûte terrestre à une concentration de  $17 \text{ mg kg}^{-1}$  (Li et Schoonmaker 2003). Il s'agit d'un métal hautement toxique sous toutes ses formes, et particulièrement ses formes organiques (Cossa *et al.* 1993; Bollhofer et Rosman 2000; UNEP 2010a). L'extraction du Pb a été parmi les premières activités minières de l'homme et l'utilisation de ce métal remonte à des milliers d'années (Nriagu 1998). Le saturnisme, ensemble des symptômes causés par l'intoxication par le Pb, a été observé depuis l'époque de l'Empire Romain. L'utilisation du plomb notamment dans les peintures et dans les tuyauteries a participé à l'augmentation des cas d'intoxication par ingestion causant des effets délétères sur le système reproductif, nerveux, digestif, cardiovasculaire et circulatoire (Nakhlé 2003; UNEP 2010a). Il est actuellement admis que les composés alkylés du Pb utilisés comme agents antidétonants dans l'essence depuis 1920 sont les premières substances artificiellement produites et émises dans l'environnement qui se soient avérées dangereuses pour l'homme (Bollhofer et Rosman 2000). Dans l'environnement marin, le Pb est bioconcentré à des facteurs de  $10^3$  à  $10^5$  dans les organismes par rapport au milieu. En revanche, il semble que le Pb ne soit pas biomagnifié à travers le réseau trophique marin (Cossa *et al.* 1993).

La pollution diffuse de l'environnement par le Pb revêt un caractère transfrontalier et n'est pas limitée aux pays émetteurs (Erel *et al.* 1997; UNEP 2010a). En effet, du fait de la dynamique du transport sur de longues distances, la contamination par le plomb a pu être mise en évidence dans les sites éloignés des grandes zones urbaines et industrielles. Au cours des deux derniers

siècles, un facteur d'augmentation de 20 a été rapporté dans les glaces polaires en Arctique (Cossa *et al.* 1993). De grandes quantités de Pb se déposent également dans les océans, réceptacles ultimes (Cossa *et al.* 1993). L'inventaire du plomb dans les sédiments marins a augmenté depuis l'utilisation de cet élément par l'homme. Étant donné la réactivité de cet élément et sa toxicité, il est considéré comme un contaminant dont l'évolution doit être suivie, même si les concentrations atmosphériques globales sont en baisse depuis les années 1970.

### 7.1.2. Origine et historique du Pb dans l'environnement

Tout comme pour l'ensemble des métaux contenus dans la croûte terrestre, le Pb peut être libéré par des facteurs naturels tel que l'altération géologique, l'érosion, le volcanisme auxquels s'ajoutent les feux de forêts et les processus biogéniques (Nriagu et Pacyna 1988; Nriagu 1989). L'activité humaine a affecté le cycle géochimique du Pb (Figure 32) depuis plus de 6000 ans en Europe (Weiss *et al.* 1999; Komarek *et al.* 2008). À travers l'histoire humaine, les sources des rejets anthropiques de Pb ont varié entre la combustion de bois et de fiouls fossiles, l'exploitation des mines de Pb/Ag et les fonderies associées, l'utilisation de l'essence contenant du Pb, l'incinération de déchets, le recyclage et les activités industrielles (fabrication de peintures et de batteries principalement) (Pirrone *et al.* 1999; Bollhofer et Rosman 2000; Komarek *et al.* 2008). Le charbon est caractérisé par une teneur importante en Pb, ce qui en fait une source majeure de Pb anthropique dans l'atmosphère puisqu'il s'agit d'une ressource énergétique essentielle au niveau mondial (ex. 12 % des émissions de Pb en Europe en 2004) (Diaz-Somoano *et al.* 2009). Cependant, la contribution de la combustion de l'essence aux émissions est largement supérieure (> 50 % en l'an 2000 en Europe) (UNEP 2010a).

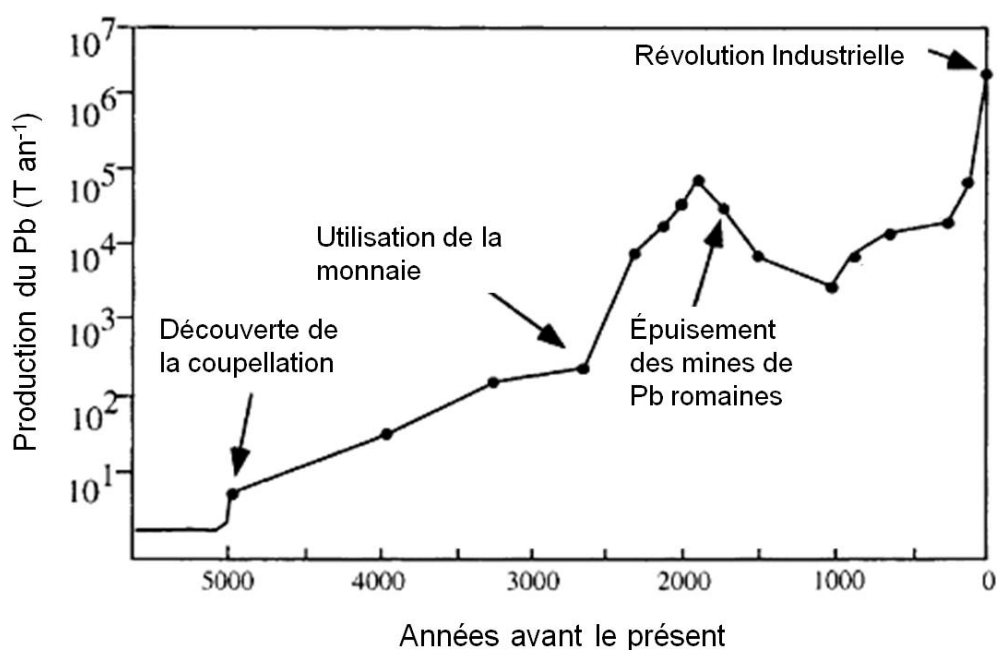


Figure 32 – Diagramme représentant la production mondiale de Pb durant les 5000 dernières années (d'après Weiss *et al.* 1999)

L'extraction du Pb à partir du galène (PbS) a été l'une des premières activités minières de l'homme (Nriagu 1998). La Figure 32 montre la fluctuation de la production mondiale de Pb à travers l'histoire. Il y a 5000 ans, on estimait déjà à 200 t/an la quantité de Pb extraite. Cette dernière est passée à  $8.10^4$  t/an à l'époque de l'Empire Romain pour atteindre  $1.10^6$  t/an au XX<sup>ème</sup> siècle (~ 1940) avec l'évolution des techniques d'extraction et l'émergence des besoins dans le secteur industriel. Une dépression est néanmoins observée entre le Moyen Age et le début de la révolution industrielle. Suite à cette longue dépression, une augmentation continue est observée jusque dans les années 80 du siècle passé (Nriagu 1998). L'introduction des composés alkylés de Pb en tant qu'additifs à l'essence a fait tripler la production annuelle entre 1940 et 1980 (Weiss *et al.* 1999). Actuellement, le Pb d'origine anthropique compte pour 96 % des dépôts atmosphériques du plomb (Erel *et al.* 1997). Avant l'implémentation de la réglementation sur les additifs dans l'essence, les émissions de Pb générées par l'utilisation de ce type de carburant constituaient plus de 60 % des émissions atmosphériques totales (Nriagu 1998; Migon *et al.* 2008). En revanche, à partir des années 70, aux États-Unis et des années 80, en Europe, la diminution de la quantité d'additif dans l'essence (de  $0,6 \text{ g L}^{-1}$  à  $0,15 \text{ g L}^{-1}$ ) puis l'introduction de l'essence sans plomb, ont fait chuter considérablement la contribution de cette source au bilan global des émissions (Pirrone *et al.* 1999; Bollhofer et Rosman 2001; Migon *et al.* 2008). L'élimination de l'essence au plomb a été effective principalement entre les années 1990 et 2000 en Europe (Bollhofer et Rosman 2001). La Figure 33 montre une vue globale sur la distribution géographique du Pb (concentration et dépôt annuels) dans l'hémisphère Nord en 1990. L'Europe y apparaît clairement comme une zone d'émissions intenses en cette période mais aussi l'Extrême Orient et l'Amérique Centrale. On peut noter également la contamination par le Pb des zones non industrialisées tel que le pôle Nord et les océans.

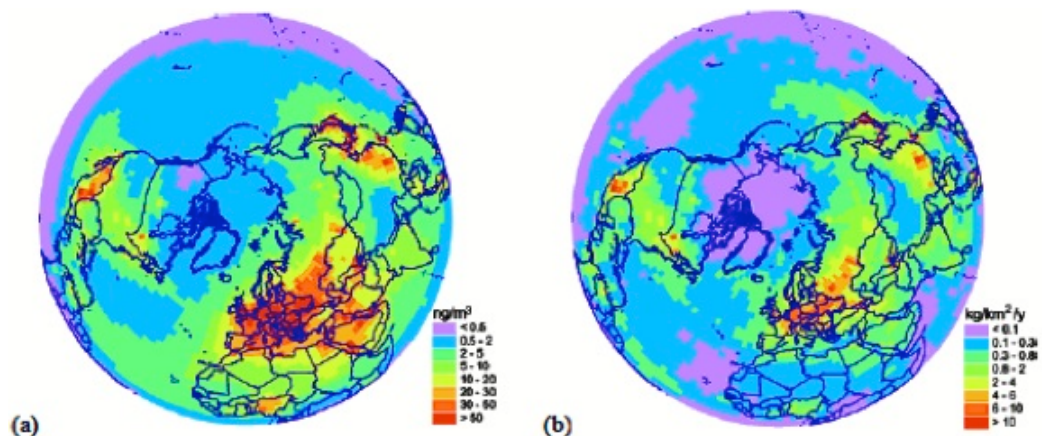


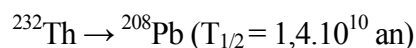
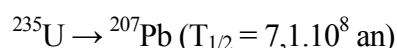
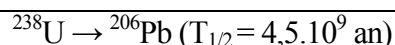
Figure 33 – Distribution spatiale des concentrations atmosphériques moyennes (a) et des dépôts totaux (b) dans l'hémisphère Nord en 1990 (d'après UNEP 2010a)

Par contre, dans les pays en développement, l'importation des additifs au plomb a continué pendant plusieurs décennies. Dans ces pays-là, les émissions du trafic routier, même à la fin des années 90, dominant en tant que sources locales (Pirrone *et al.* 1999). Parmi les zones

géographiques concernées se trouvent l'Asie, l'Europe de l'Est et la Russie. En 2006, 28 pays consomment encore de l'essence additionnée de Pb et sont principalement localisés en Asie du Pacifique (UNEP 2010a). Ce décalage dans la politique de réglementation ainsi que la diminution du bilan global rend le transport transfrontalier plus significatif notamment dans les zones les moins polluées (Bollhofer et Rosman 2001). Une autre conséquence de la diminution des émissions du Pb lié au trafic routier dans les pays développés c'est l'émergence du secteur industriel comme nouvelle source majoritaire de Pb atmosphérique (Nriagu et Pacyna 1988; Veron *et al.* 1999; Bollhofer et Rosman 2001).

### 7.1.3. Isotopes stables de Pb : outils pour la discrimination de sources

Il est possible de distinguer les différentes sources de Pb citées précédemment par leur composition isotopique. Le plomb se présente dans l'environnement sous forme de 4 isotopes stables :  $^{208}\text{Pb}$  (52 %),  $^{206}\text{Pb}$  (24 %),  $^{207}\text{Pb}$  (23 %) et  $^{204}\text{Pb}$  (1 %) (Komarek *et al.* 2008). Ce dernier est le seul à ne pas être d'origine radiogénique (Doe 1970). Les 3 autres résultent de la chaîne de désintégration de l'Uranium (U) et du Thorium (Th) :



Où  $T_{1/2}$  représente la demi-vie de l'élément (Weiss *et al.* 1999).

L'âge et la teneur initiale en U, Th et Pb dans les différents gisements fournissent ainsi une signature spécifique permettant de distinguer les sources géologiques mais aussi les sources anthropiques qui résultent de l'utilisation de Pb extrait, dans divers secteurs (Weiss *et al.* 1999; Le Roux *et al.* 2003). Cette empreinte spécifique est exprimée par un ratio représentant l'abondance relative des isotopes stables du Pb les uns par rapport aux autres. Il est à noter que le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  est le plus fréquemment utilisé à cause de ses propriétés conservatives par rapport aux dilutions et aux variations minéralogiques et la haute précision des mesures de ces isotopes (Ferrand *et al.* 1999; Roussiez *et al.* 2005; Komarek *et al.* 2008). Puisque la composition isotopique du Pb n'est pas affectée de façon significative et mesurable par le fractionnement physico-chimique, les isotopes du Pb constituent un outil de valeur pour caractériser les sources de Pb dans le mélange généralement retrouvé dans l'environnement (Ferrand *et al.* 1999; Bollhofer et Rosman 2001; Roussiez *et al.* 2005; Miralles *et al.* 2006). Dans le cas où les sources affectant un milieu donné sont toutes bien définies et caractérisées, une approche quantitative est également possible (Gobeil *et al.* 1995) (cf. discussion concernant les résultats dans C1 pour le développement de ces aspects ; par. 7.2.5).

#### 7.1.4. Transport et devenir du Pb dans l'environnement marin

Le Pb est un élément très réactif dans l'environnement. Il possède deux états d'oxydation, Pb (+II) puis, Pb (+IV) dans les conditions très oxydantes (Cossa *et al.* 1993). Dans les divers compartiments, le Pb peut être également complexé à la matière organique ou adsorbé sur les limons et les argiles et les oxyhydroxydes de fer et de manganèse (Cossa *et al.* 1993; Callender 2003). Toutes ces formes affectent le comportement et le transport du Pb en milieu marin puisqu'elles ont des propriétés différentes.

##### 7.1.4.1. Transport atmosphérique

Le Pb émis dans l'atmosphère principalement sous forme particulaire est susceptible d'être déposé proche de la source d'émission ou d'être transporté sur de longues distances (Erel *et al.* 1997; Bollhofer et Rosman 2000). Plusieurs facteurs affectent la distance de transport entre la source d'émission et le milieu récepteur et parmi eux la taille des particules, la hauteur de la conduite d'émission, la température, la forme physico-chimique du Pb et les conditions météorologiques (UNEP 2010a). Près de 85% des émissions globales anthropiques se trouvent dans l'hémisphère Nord et y sont presque séquestrées puisque le temps d'échange inter-hémisphérique (~1 an) est largement supérieur au temps de résidence des aérosols enrichis en Pb (10 j) (Bollhofer et Rosman 2000). Le transport du Pb sur de longues distances est donc limité par sa courte durée de vie dans l'atmosphère. Par exemple, en Europe, les sources extérieures ne dépasseraient pas 5% (UNEP 2010a). Il est à noter que cette estimation résulte d'une modélisation qui comprend une large marge d'incertitude et qui est effectuée sur les données obtenues en 1990, période où les sources locales étaient encore très importantes. En revanche, dans les zones non industrialisées telles que l'Arctique, la contribution des sources éloignées est bien mise en évidence (Weiss *et al.* 1999).

##### 7.1.4.2. Comportement dans la colonne d'eau et à l'interface air / eau

Les rejets industriels et municipaux vers le milieu marin sont considérés comme négligeables comparés aux dépôts atmosphériques (UNEP 2010a). Les apports fluviaux peuvent être plus ou moins importants notamment en milieu estuarien et côtier (Cossa *et al.* 1993; UNEP 2010a) mais ne seront pas traités dans la partie qui vient puisqu'ils exercent une influence locale ou régionale. Le Pb atmosphérique est susceptible de se déposer par voie sèche ou humide sur les surfaces des masses d'eau (Ferrand *et al.* 1999; Miralles *et al.* 2006). Les espèces dominantes dans l'eau de mer sont dans l'ordre :  $\text{PbCl}_3^- > \text{PbCO}_3 > \text{PbCl}_2 > \text{PbCl}^+ > \text{and Pb(OH)}^+$  (UNEP 2010a). Les grandes masses d'eau constituent un réceptacle pour le Pb, mais elles-mêmes peuvent être aussi une source de Pb anthropique. En effet, l'enrichissement en Pb dans les aérosols marins par rapport à la croûte terrestre ainsi que ses signatures isotopiques montrent bien qu'un apport anthropique (1 – 15 %) proviendrait du recyclage du Pb d'origine anthropique à partir de la microcouche superficielle de l'eau de mer (Settle et Patterson 1982).

L'assimilation du Pb par le plancton génère des excréments enrichies en Pb, constituant ainsi un vecteur de transfert vertical du métal de la surface vers les sédiments marins (Cossa *et al.*

1993). Le Pb peut être également complexé par la MO dissoute et présente une très forte affinité pour la matière particulaire. Cette affinité est régie par la concentration en chlore, le pH de l'eau de mer et la présence d'oxyhydroxydes de Fer et de Mn à la surface des particules. Les cinétiques de désorption s'avèrent très lentes selon Lion *et al.* 1982. L'enlèvement du Pb par les particules en suspension est donc aussi un processus important dans le transfert vertical dans la colonne d'eau. Pour les particules biologiques, le temps de résidence dans les eaux de surfaces est de deux à cinq ans (UNEP 2010a). On rapporte que les profils de concentrations de Pb dissous dans les eaux de surfaces sont parallèles à celles du  $^{210}\text{Pb}$ . La similitude du comportement entre ces deux espèces de plomb est due au fait qu'ils sont tous les deux principalement apportés par voie atmosphérique et qu'ils sont enlevés par les particules en suspension, particulièrement dans les plateaux continentaux (Cossa *et al.* 1993).

#### 7.1.4.3. Dépôt et redistribution sédimentaires

Déposé à l'interface eau-sédiment, le Pb particulaire peut subir des remaniements physiques avant d'être enfoui. Une fois séquestré dans le compartiment sédimentaire, l'adsorption du Pb sur les particules est très forte. En revanche, étant donné son association possible à la MO et aux oxyhydroxydes de Fe et de Mn, une remobilisation du Pb par les processus diagénétiques en profondeur serait responsable de la remise en solution du Pb à l'interface eau-sédiment (Gobeil C. et Silverberg N. 1987). La contribution du Pb diagénétique dans les sédiments varie typiquement entre 0,3 – 20 % du Pb total mesuré (Gallon *et al.* 2005). La remobilisation du Pb ne serait pas ainsi assez significative pour perturber les profils de Pb dans les sédiments, généralement considérés comme des puits géochimiques efficaces pour le Pb. Lorsque la bioturbation et les advections latérales sont minimales, les sédiments marins peuvent effectivement être considérés comme de bons enregistreurs de l'historique de contamination du site par le Pb (Gobeil *et al.* 1995; Ferrand *et al.* 1999; Di Lauro *et al.* 2004; Gallon *et al.* 2005; Miralles *et al.* 2006). Lorsque la longueur de la colonne sédimentaire permet d'atteindre des niveaux préindustriels, les prélèvements sédimentaires sont d'autant plus intéressants puisqu'il est possible de calculer des facteurs d'enrichissement en Pb.

#### 7.1.5. Aperçu des données sur le Pb en Méditerranée

Dans le présent paragraphe, nous présentons les principaux résultats des études effectuées en Méditerranée notamment en termes d'inventaires des émissions. L'Europe étant un des principaux acteurs, une partie sera consacrée à la distribution spatiale et aux variations temporelles au cours des dernières décennies sur ce continent du Nord de la Méditerranée. Les conséquences des restrictions d'émissions appliquées en Europe sont également suivies dans les concentrations atmosphériques et dans les archives sédimentaires de la Méditerranée.

##### 7.1.5.1. Origines géographiques et voies d'entrée du Pb en Méditerranée

Les données sur la Méditerranée orientale manquent. Cependant une étude sur les aérosols en Israël fournit des éléments importants concernant la région Est. Erel *et al.* 1997 et Erel *et al.*

2002 se sont penchés sur l'importance du transport transfrontalier dans le bilan du Pb atmosphérique mesuré en Israël. Ils s'appuient sur les ratios isotopiques du Pb afin de définir les sources et sur des modèles de traçage des trajectoires des masses d'air vers la zone d'étude pour déterminer également leurs origines géographiques. Plus de 90 % de ces trajectoires proviennent des zones suivantes : l'Europe de l'Ouest, l'Europe de l'Est, l'Arabie Saoudite et la Jordanie et l'Afrique du Nord. Près de 60 % des échantillons étudiés par cette équipe montrent une contribution significative de Pb anthropique exogène à la zone d'étude et les ratios isotopiques semblent indiquer l'Égypte, la Turquie, la Grèce et l'Europe de l'Est (ex. l'Ukraine) comme origines probables.

En Méditerranée du Nord Ouest (MNO), les dépôts atmosphériques de Pb sont largement supérieurs aux apports fluviaux (Guieu *et al.* 1991). Ils sont estimés entre 3,3 et 18 kg km<sup>2</sup> a<sup>-1</sup> dont 9 à 83 % sont dus aux retombées sèches (Migon *et al.* 1991). La concentration du Pb dans les aérosols de la MNO semble être modulée par une variabilité saisonnière reproductible (Migon *et al.* 2008). Cela serait dû aux fluctuations des émissions continentales avec les saisons et à l'enlèvement du Pb anthropique par les précipitations locales et les caractéristiques des vents dominants. Les concentrations de Pb les plus élevées dans les aérosols de la MNO ont été associées à des vents du Nord et du Nord Est, provenant des régions industrialisées. La Figure 34 montre les estimations des émissions et des dépôts en Europe en 2003 et confirme le poids de ces zones dans le bilan européen. Le temps de résidence du Pb dans les eaux de surface de la Méditerranée étant inférieur au temps de renouvellement de la masse d'eau, les concentrations de Pb dans l'eau de surface sont principalement contrôlées par l'apport atmosphérique. Selon Migon *et al.* 2008, il convient de prévoir que les diminutions atmosphériques seront traduites par une diminution parallèle dans l'eau de surface. Il est à noter que le temps de réponse de la Méditerranée a été estimée à 1-2 ans pour les eaux de surfaces et plus de 15 ans pour les eaux profondes (Tian et Ruizpino 1995).

Les tendances des concentrations de Pb dans les aérosols ont été étudiées entre 1986 – 2005 dans une station côtière de la MNO par Migon *et al.* 2008. Une diminution de 82 % a été observée dans la période étudiée. Une réglementation très efficace ayant été mise en place en ce qui concerne l'essence, le Pb anthropique encore mesuré dans la MNO serait dû aux émissions industrielles et à l'activité minière en Pologne et au Kazakhstan ou à l'activité métallurgique en France. Enfin, d'autres origines géographiques influencent également la MNO telles que l'Europe de l'Est, l'Afrique du Nord et le Moyen-Orient. Les poussières sahariennes seraient aussi des vecteurs importants de composés de Pb alkylés mélangé au Pb naturel (Guieu *et al.* 2002).

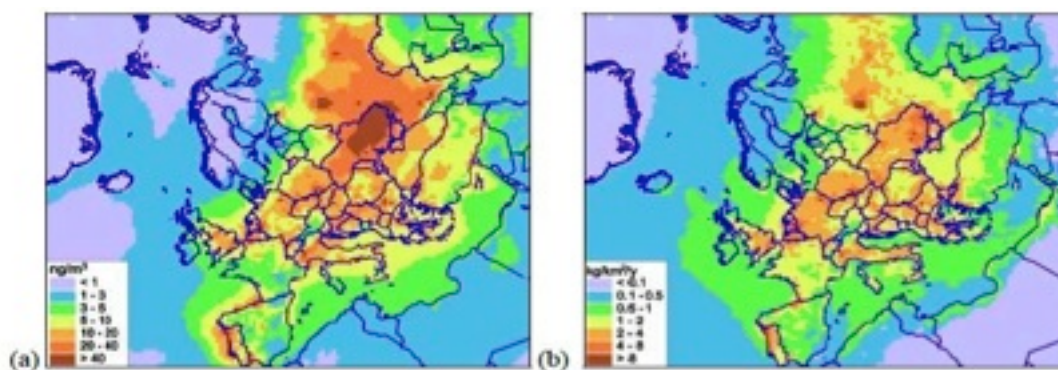


Figure 34 – Distribution spatiale des concentrations atmosphériques (a) et des dépôts (b) en Europe en 2003 selon le modèle MSC-HM (d'après UNEP 2010a)

Une évaluation des tendances des émissions de Pb dans l'atmosphère de la Méditerranée entre 1983 et 1998 a été présentée par Pirrone *et al.* 1999. Les émissions provenant de la combustion d'essence additionnée de Pb qui avaient atteint 90% de l'ensemble des émissions européennes en 1987 ont chuté considérablement mais demeurent une source majeure de Pb dans l'atmosphère régionale. Quant à l'origine géographique, il semblerait que l'Afrique du Nord et le Moyen-Orient contribueraient à 75 % des émissions dans l'atmosphère de la Méditerranée en 1998. Les estimations de Pirrone *et al.* 1999 permettent de classer les pays émetteurs de Pb par ordre décroissant d'importance : Syrie (23,6 %), France (12,5 %), Italie (11,1 %), Turquie (10,2 %), Égypte (6,8 %), Espagne (6,4 %), Algérie (6,1%), Israël (5,1 %), Lybie (5 %), Yougoslavie (3,4 %), Grèce (2,5 %), Liban (2,3 %), Jordanie (1,4 %), Bulgarie (1,3 %), Maroc (1,1%), Chypre (0,5 %), Tunisie (0,5 %), Albanie (0,2 %). Les projections effectuées par les auteurs jusqu'à l'an 2015 prévoient une augmentation de la contribution des pays émergents et une diminution de celle des pays développés à cause de l'application des réglementations de contrôle des émissions de Pb par ces derniers.

#### 7.1.5.2. Tendence des émissions et des concentrations atmosphériques de Pb en Europe : 1955 – 2005

Une étude orientée sur les estimations des émissions annuelles européennes par source entre 1955 et 2005 est présentée par Pacyna *et al.* 2009. La Figure 35 montre bien la prédominance de la combustion de l'essence sur les autres sources. Un maximum est observé en 1975 puis les quantités de Pb émises chutent considérablement entre 1975 et 2000.



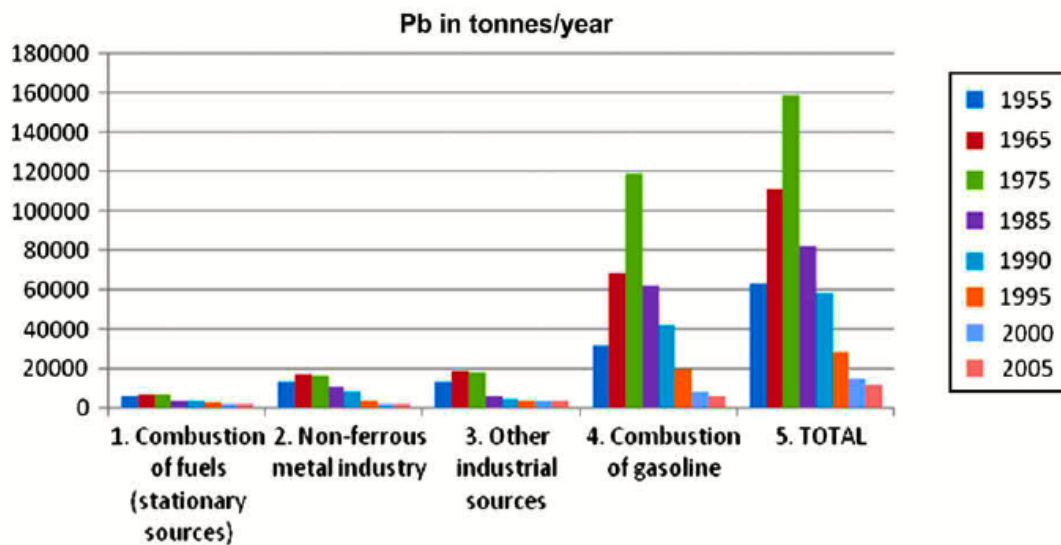


Figure 35 – Variation des émissions atmosphériques exprimées en t/an de Pb en Europe durant la période 1955 – 2005 (d'après Pacyna et al. 2009)

Quant à la question de savoir si la réduction des émissions a bien été répercutée sur les concentrations atmosphériques et les dépôts, les mesures effectuées sur les 5 stations choisies sur le continent européen montrent qu'une réduction de 85 % des émissions s'est traduite par une réduction des concentrations dans l'air de 70 %. La source principale de Pb (essence contenant du Pb) étant très proche du sol, le contrôle de ce type d'émission a permis d'observer directement la conséquence sur les concentrations atmosphériques locales. Dans certains pays comme l'Allemagne, une diminution moins significative est observée parce que la contribution des émissions stationnaires y est beaucoup plus importante.

Les principales raisons qui expliquent la diminution des émissions sont :

- Le retrait presque complet de l'essence au Pb du marché européen précédé d'une limitation des teneurs en Pb à 0,4 g/l à partir de 1989 (à noter que l'objectif d'une utilisation exclusive de l'essence sans plomb dans tous les pays membres de l'UE en 2005 n'a pas été atteint) ;
- La réduction des émissions industrielles par l'installation d'équipements de contrôle permettant de piéger certains éléments émis dont le Pb ;
- Le déclin économique des pays d'Europe centrale et de l'Est et la mutation de leur politique économique au début des années 90 et la modernisation industrielle qui s'opère en parallèle.

#### 7.1.5.3. Reconstitution de l'historique de la contamination par le Pb en Méditerranée

Dans la Méditerranée orientale, nous retenons d'abord deux études plutôt axées sur l'aspect archéologique et paléoenvironnemental. Le Roux *et al.* 2003 et Veron *et al.* 2006 ont reconstitué l'historique de la contamination du Pb dans l'antiquité mettant en évidence les activités métallurgiques dans le port de Sidon (Liban) et dans la baie d'Alexandrie (Égypte). Ces études ont pu fournir les concentrations de Pb et les signatures isotopiques du fond naturel dans la région. Les activités humaines à l'époque des différents empires qui se sont succédés

dans la région ont laissé leurs marques dans les sédiments de la Méditerranée orientale confirmant l'anthropisation par le Pb longtemps avant la révolution industrielle.

Les travaux d'Abi-Ghanem *et al.* 2009 concernent la contamination contemporaine par le Pb sur le littoral libanais. Trois sites caractérisés par des activités humaines différentes sont le sujet de cette investigation et permettent une approche comparative. Sur le premier site, éloigné des sources directes d'émission de Pb, la signature de ce dernier indique une prédominance des additifs d'essence. Le deuxième site, à proximité d'une décharge municipale, montre des concentrations très élevées et une signature complexe qui sembleraient indiquer que les sources locales spécifiques à ce site peuvent être importantes. Enfin, le troisième site, influencé par les rejets d'une usine de ciment, présente une signature très particulière directement liée à l'activité industrielle locale et masquant toute autre empreinte. Les auteurs ont également extrait le Pb anthropique par une solution d'EDTA et ont ainsi pu distinguer la signature naturelle dans la fraction résiduelle et les différentes signatures anthropiques dans la fraction extraite. Les résultats de cette étude apportent des renseignements concernant la contamination par le Pb plutôt limitée à la côte libanaise. Enfin, les carottes sédimentaires n'ont pas pu être datées à cause d'un intense remaniement.

Une étude comparative menée par Angelidis *et al.* 2011 en zone hauturière en mer profonde entre la mer des Baléares (en Méditerranée du Nord Ouest : MNO) et la mer de Crète (en Méditerranée de l'Est : ME) mettent en évidence un enrichissement en Pb à la surface des sédiments pour les deux sites. Une signature moins radiogénique de  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vers la surface indique la nature anthropique de cet enrichissement. L'importance de cette étude réside dans le fait que, contrairement aux prélèvements côtiers, les apports de Pb dans ces deux stations sont uniquement atmosphériques. L'inventaire sur 100 ans en mer des Baléares ne représente que 20 – 30% des inventaires calculés dans les sédiments côtiers en MNO.

Une grande quantité de carottes sédimentaires a été étudiée dans la MNO. Le Golfe du Lion a été particulièrement investigué (Ferrand *et al.* 1999, Miralles *et al.* 2006, Roussiez *et al.* 2005). Les auteurs s'accordent sur l'enrichissement important en Pb anthropique (22 – 80%) dans les sédiments de surface. Une empreinte isotopique clairement distincte confirmerait l'implication du Pb anthropique. Sur le plateau continental étudié, les apports fluviaux en Pb provenant du Rhône sont significatifs. Cette influence décrit un gradient décroissant entre le prodelta et les éventails sous-marins profonds. L'impact du courant liguro-provençal et le déplacement des particules en suspension qui en résulte est également utilisé pour interpréter le gradient décroissant orienté Est-Ouest des inventaires de Pb sédimentaire. La diminution des émissions de Pb à partir de la fin des années 70 en Europe n'est pas mise en évidence dans toutes les carottes sédimentaires. Un nombre réduit entre elles reproduit l'historique des émissions de Pb en Europe. La dynamique sédimentaire complexe serait la cause d'une disparité dans les résultats obtenus dans le Golfe du Lion. Il en résulte également des différences notables des inventaires de dépôt de Pb pour les divers sites de carottage à l'exception des sites de même profondeur (Ferrand *et al.* 1999 et Miralles *et al.* 2005). Les rapports isotopiques des sédiments récents se situent entre les signatures des aérosols du Sud de l'Europe et celles des sédiments

pré-anthropiques de l'Atlantique Nord (Ferrand *et al.* 1999). Les sédiments de surface prélevés en 2002 par Roussiez *et al.* 2005 révèlent une influence anthropique prédominante d'origine industrielle. Cette dernière apparaît comme la source de Pb émergente en MNO puisque sa contribution relative augmente depuis que la politique européenne d'élimination des additifs de Pb dans l'essence a été appliquée. Ceci a été également suggéré sur une autre section du littoral français, la baie de Nice en 1999 (Di Lauro *et al.* 2004).

Le site DYFAMED en mer Ligurienne a été le sujet de nombreuses investigations multidisciplinaires. Ce site a été bien caractérisé et les apports en contaminants y parviennent principalement par dépôts secs et humides comme en haute mer. Ceci le rend propice à la reconstitution de l'historique de contamination, entre autres, par le Pb. Martin *et al.* 2009 et Heimbürger *et al.* 2012 ont pu mettre en évidence un enrichissement en surface lié aux apports atmosphériques de Pb anthropique. En revanche, aucune tendance décroissante reflétant l'impact des réductions d'émissions n'est notée. Heimbürger *et al.* 2012 présentent également les profils des ratios isotopiques qui mettent en évidence la contribution d'un Pb anthropique qui aurait une origine commune avec le mercure. Les signatures du Pb indiquent effectivement un mélange des sources liées au charbon et aux additifs d'essence avec le Pb d'origine naturelle. La combustion de fiouls fossiles expliquerait les enrichissements simultanés en Pb et en Hg. Il convient de mentionner que le faible taux de sédimentation de ce site a permis d'atteindre le fond pré-1850 en MNO.

Enfin dans l'étang méditerranéen de Pierre-Blanche, une carotte sédimentaire remarquable par la période qu'elle couvre (3500 ans) a été étudiée par Elbaz-Poulichet *et al.* 2011. Les profils obtenus dans l'étang ont permis d'observer les alternances de périodes où la pollution par le Pb est relativement importante: Empires Grecs et Romains, époque postindustrielle avec une période intermittente qui marque le Haut Moyen Age où la pollution par le Pb baisse de façon significative. Dans les couches récentes, les auteurs notent une diminution des concentrations entre 1973 et 1995 et une réaugmentation vers la surface. Le rapport isotopique  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  indique que les additifs de Pb dans l'essence ne sont pas majoritaires dans l'étang même entre 1950 et 1970. D'ailleurs, cette étude montre également une source commune pour le plomb et le mercure qui est vraisemblablement la combustion du charbon. Enfin, il apparaît que la période la plus récente est caractérisée par un ratio isotopique indiquant une prédominance de sources locales de Pb telles que l'incinération et le traitement des eaux usées.

## 7.2. Le plomb dans le bassin Levantin : cas de la carotte sédimentaire C1

### 7.2.1. Profil sédimentaire du Pb

Le profil sédimentaire du plomb dans la carotte sédimentaire C1 (Figure 36) montre des similitudes remarquables avec celui du mercure. Les concentrations de plomb exprimées en  $\text{mg kg}^{-1}$  (poids sec) varient entre  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  au fond de la carotte et  $30,2 \text{ mg kg}^{-1}$  à la surface. Des

concentrations faibles et constantes sont observées en dessous de 20 cm de profondeur ( $\bar{X} = 11,3 \pm 0,74 \text{ mg kg}^{-1}$ ;  $n = 39$ ). Une augmentation des concentrations est notée entre 20 cm et 5,5 cm et entre 5 cm et 2,6 cm atteignant respectivement  $20,5 \text{ mg kg}^{-1}$  à 5,5 cm et  $27,7 - 30,2 \text{ mg kg}^{-1}$  dans les 2 cm de surface.

Les concentrations du Pb dans C1 sont restées constantes pendant près de 300 ans et l’inflexion significative du profil sédimentaire vers des valeurs plus élevées commence également vers 1852. Une première phase d’augmentation se situe entre 1852 et 1964 et la seconde, plus rapide, entre 1964 et 1995. À partir de 1995, des concentrations plus élevées peuvent être relevées, mais la tendance est moins claire que les précédentes et pourraient suggérer une stagnation des niveaux de Pb dans la dernière décennie.

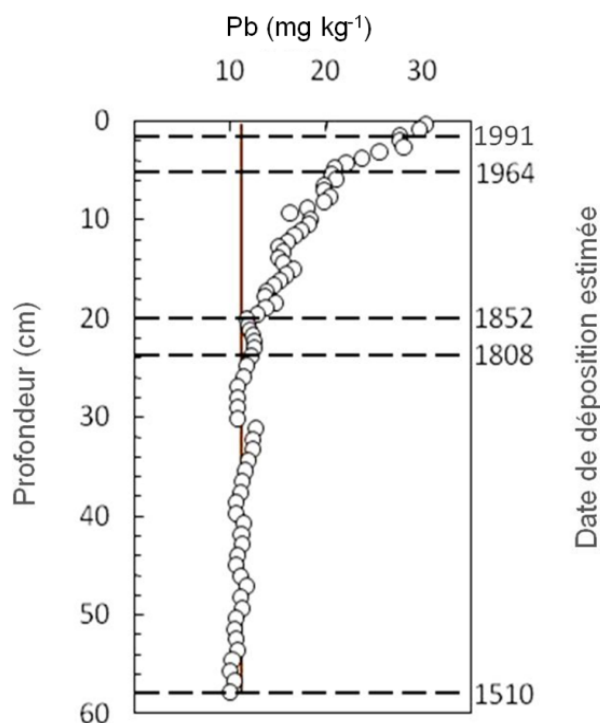


Figure 36 – Profil en fonction de la profondeur des concentrations de Pb exprimées en  $\text{mg kg}^{-1}$  avec repères historiques relatifs à la date du dépôt sédimentaire

La chronologie des dépôts de Pb semble indiquer que l’existence de périodes distinctes correspond à l’historique des émissions de Pb. Avant 1852, les concentrations presque stables seraient potentiellement représentatives du fond préindustriel et l’enrichissement qui suit correspondrait raisonnablement à des apports anthropiques. Tel que rapporté par d’autres études (Elbaz-Poulichet *et al.* 2011; Heimbürger *et al.* 2012), cette augmentation serait principalement due à l’utilisation de combustibles fossiles : le charbon (1850 – 1950) à laquelle s’ajoute l’essence notamment celle contenant des agents antidétonants à base d’alkyls de Pb (1950 – 1990).

L’augmentation entre 1852 et 1970-1980 est corroborée par la majorité des études sur les bilans d’émissions en Europe et même à l’échelle mondiale ainsi que les études menées sur les

archives sédimentaires prélevées dans les régions méditerranéennes (Ferrand *et al.* 1999; Pirrone *et al.* 1999; Weiss *et al.* 1999; Miralles *et al.* 2006; Martin *et al.* 2009; Pacyna *et al.* 2009; Angelidis *et al.* 2011; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011; Heimbürger *et al.* 2012). En revanche, l'augmentation remarquable par sa régularité entre 1970 et 1990 n'est pas aussi commune dans la région. Certains auteurs évoquent les restrictions des émissions industrielles, la diminution de la teneur en additifs dans l'essence et l'introduction de l'essence sans plomb ainsi que l'utilisation des pots catalytiques qui sont autant de mesures expliquant la diminution des concentrations à partir des années 1970. Cependant, les zones situées à des grandes profondeurs et éloignées d'influence locales en mer Ligurienne (DYFAMED), en mer des Baléares et en mer de Crète dénotent tout au plus un arrêt de l'augmentation et non pas un déclin des concentrations à la surface (Martin *et al.* 2009; Angelidis *et al.* 2011; Heimbürger *et al.* 2012). Toutefois, ces carottes sédimentaires sont caractérisées par une très faible résolution temporelle. En revanche, dans C1, la résolution temporelle et la conservation de la stratigraphie sont très satisfaisantes ce qui permet de lever le doute concernant la tendance observée. Il est possible que le profil dans la carotte C1 reflète des apports locaux qui se seraient manifestés de façon prédominante dans les dernières décennies alors que les concentrations globales chutent. La Syrie contribuerait avec près de 24 % aux émissions de Pb dans l'atmosphère de la Méditerranée en 1998 (Pirrone *et al.* 1999). Cet exemple démontre l'importance des émissions des pays émergents dans les dernières décennies et leur participation accrue au budget de Pb en Méditerranée. Le Pb ayant un temps de résidence plus court dans l'atmosphère que le mercure, des apports de Pb plus locaux déposés près du lieu d'émission pourraient être constatés dans C1.

### 7.2.2. Niveaux préindustriels et niveaux anthropiques

Dans la carotte C1, la concentration préindustrielle telle que définie précédemment (cf. par. 6.2.2) est déterminée en tant que moyenne des concentrations en Pb de l'ensemble des couches en dessous de 1852 est de  $11,3 \pm 0,7 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $n = 39$ ). Cette valeur se trouve dans la fourchette de niveaux rapportés dans le Tableau 11 en Méditerranée de l'Est ( $11 - 20 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Angelidis *et al.* 2011; Le Roux *et al.* 2003) et en Méditerranée de l'Ouest ( $12 - 30 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Ferrand *et al.* 1999; Angelidis *et al.* 2011; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011; Heimbürger *et al.* 2012). Cet ensemble de concentrations se situe aux alentours des valeurs moyennes retrouvées dans la croûte terrestre ( $11,5 - 17 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Li et Schoonmaker 2003; Veron *et al.* 2006; UNEP 2011). Les concentrations de Pb en surface de C1 varient entre  $27,7 \text{ mg kg}^{-1}$  et  $30,2 \text{ mg kg}^{-1}$  et sont relativement faibles. Dans le Tableau 12 sont présentées des concentrations similaires à celle de C1 dans les sites de sédiments marins méditerranéens recevant des dépôts de Pb principalement via les retombées atmosphériques (Ferrand *et al.* 1999; Martin *et al.* 2009; Angelidis *et al.* 2011; Heimbürger *et al.* 2012). D'autres sites plus côtiers et soumis à des apports fluviaux ou des rejets industriels peuvent atteindre des concentrations jusqu'à trois fois supérieures à celle de C1 (Ferrand *et al.* 1999; Miralles *et al.* 2006; Abi-Ghanem *et al.* 2009; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011). Il convient de noter que les concentrations en Pb dans les sédiments peuvent être

affectées par la méthode d'extraction et la granulométrie variable, notamment en zone côtière. Par suite, une comparaison avec d'autres études n'est pas sans imperfections puisque les données ne sont pas normalisées. Cependant, les concentrations demeurent un bon indicateur de l'état de contamination du site étudié.

Le Pb anthropique est estimé dans la carotte C1 par soustraction de la concentration moyenne du plomb pré-1852. La contribution du Pb anthropique à partir des années 80 à nos jours varie entre 52 % et 63 %. Presque la même fraction du plomb anthropique sera également calculée de manière indépendante en utilisant le ratio  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (cf par. 7.2.5). Par ailleurs, ces pourcentages se trouvent dans le large intervalle rapporté dans les sédiments de surface du Golfe du Lion ; entre 22 – 80 % pour la période 1982 à 1994 (Ferrand *et al.* 1999) et 36 à 71 % ( $\bar{X} = 62\%$ ) en 2002 (Roussiez *et al.* 2005). Une fraction de 60 % de Pb anthropique a été également estimée dans des sédiments lacustres en Belgique en 1981 (Petit *et al.* 1984).

Tableau 11 – Comparaison des niveaux de Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) préindustriels et naturels et de leur ratio isotopique  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  dans la Méditerranée de l'Est (ME) et de l'ouest (MO) avec ceux obtenus dans la carotte C1

Site d'échantillonnage	Date de prélèvement	Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Référence
<b>Méditerranée de l'Est (ME)</b>				
<u>Concentrations préindustrielles</u>				
Liban (marge continentale)	2007	11,3 ± 0,7	1,208 ± 0,002	Cette étude
Liban (port de Sidon)	–	< 20	1,207	Le Roux <i>et al.</i> 2003
ME (mer ouverte)	2001	11,2 – 18,9	1,203 ± 0,001	Angelidis <i>et al.</i> 2011
<b>Méditerranée de l'Ouest (MO)</b>				
<u>Concentrations préindustrielles</u>				
Lagune de Vaccarès	1992	12 – 22	1,199 – 1,200	Ferrand <i>et al.</i> 1999
Lagune de Pierre-Blanche	2006	22 – 30	1,201 ± 0,002	Elbaz-Poulichet <i>et al.</i> 2011
MO (mer ouverte)	2001	14,1 – 23,5	1,199 ± 0,004	Angelidis <i>et al.</i> 2011
Mer Ligurienne profonde (Dyfamed)	2006	14,8	1,202	Heimbürger <i>et al.</i> 2012
<u>Concentrations naturelles</u>				
Argile (Israël)	–	~ 15	1,18 – 1,20	Erel <i>et al.</i> 1997
Fraction carbonatée du sol (Israël)	–	~ 1	1,232 – 1,291	Erel <i>et al.</i> 1997
Sol* (Israël)	–	11 – 26	~1,21	Erel <i>et al.</i> 1997
Croûte terrestre (moyenne)	–	11,5 – 17	> 1,2	Luck et Ben Othman 1998; Li et Schoonmaker 2003; Veron <i>et al.</i> 2006; UNEP 2011

\* résidu après extraction de la fraction anthropique

Enfin, dans la carotte C1, il est peu probable que l'enrichissement soit de l'ordre de la variabilité naturelle. Dans cette carotte, la composition granulométrique est quasi-constante le long de la carotte C1 (cf. par. 3.1). Les carbonates d'origine biogénique ou provenant de l'érosion de roches peuvent varier au cours du temps et affecter le profil sédimentaire du Pb (effet de dilution). Mais, puisque dans le cas de C1 ils varient de la même manière que le Pb (cf. par. 3.3.4), cette interprétation est écartée. Les profils des ratios isotopiques discutés dans le paragraphe 7.2.5 soutiennent également un enrichissement d'ordre anthropique. L'hypothèse d'un remaniement des sédiments, de variations granulométriques ou minéralogiques, de processus diagénétiques ayant pu affecter de manière significative la distribution du Pb peut ainsi être écartée. Il semble donc que, malgré des concentrations faibles en Pb dans C1, l'anthropisation par le Pb est substantielle. Le degré de cette anthropisation sera discuté dans les paragraphes suivants.

Tableau 12 – Comparaison des niveaux de Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) contemporains et de leur ratio isotopique  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  dans la Méditerranée de l'Est (ME) et de l'Ouest (MO) avec ceux obtenus dans la carotte C1

Site d'échantillonnage	Date de prélèvement	Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Référence
<b>Méditerranée de l'Est (ME)</b>				
Sédiments de surface				
Liban (marge continentale, post - 1980)	2007	28 – 30	1,177 – 1,179	Cette étude
Liban (côte, site non pollué)	2006	12	1,174	Abi-Ghanem <i>et al.</i> 2009
Liban (côte, site pollué)	2006	78	1,158	Abi-Ghanem <i>et al.</i> 2009
Israël (côte, baie de Haifa)	1989	7 – 33	–	Krom <i>et al.</i> 1999a
ME (mer ouverte)	2001	20	1,189	Angelidis <i>et al.</i> 2011
<b>Méditerranée de l'Ouest (MO)</b>				
Sédiments de surface				
Golfe du Lion (pente ouverte)	1986	40 – 60	1,175-1,185	Ferrand <i>et al.</i> 1999; Miralles <i>et al.</i> 2006
Golfe du Lion (éventails marins)	1986	24 – 29	1,187 – 1,188	Ferrand <i>et al.</i> 1999
Golfe du Lion (plateau continental)	1990 – 1994	52 – 64	1,174 – 1,179	Ferrand <i>et al.</i> 1999
Golfe du Lion (pente-canyon)	1985 – 1993	47 – 85	1,174 – 1,180	Ferrand <i>et al.</i> 1999
Golfe du Lion (51 stations diverses)	2002	26 – 63	1,176 – 1,188	Roussiez <i>et al.</i> 2005
Golfe de Palerme	2003	60	–	Di Leonardo <i>et al.</i> 2009
Lagune de Pierre-Blanche	2006	81	1,170	Elbaz-Poulichet <i>et al.</i> 2011
MO (mer ouverte)	2001	32	1,178 – 1,179	Angelidis <i>et al.</i> 2011
Mer Ligurienne profonde (Dyfamed)	2006- 2007	20 – 26	1,185	Martin <i>et al.</i> 2009; Heimbürger <i>et al.</i> 2012

### 7.2.3. Flux et quantification des tendances temporelles

Le calcul des flux est une approche quantitative qui permet d’une part, d’apprécier les dépôts atmosphériques et de les comparer avec des données de la littérature (Tableau 13) et, d’autre part, de décrire et distinguer les tendances temporelles des dépôts observés dans le profil des concentrations.

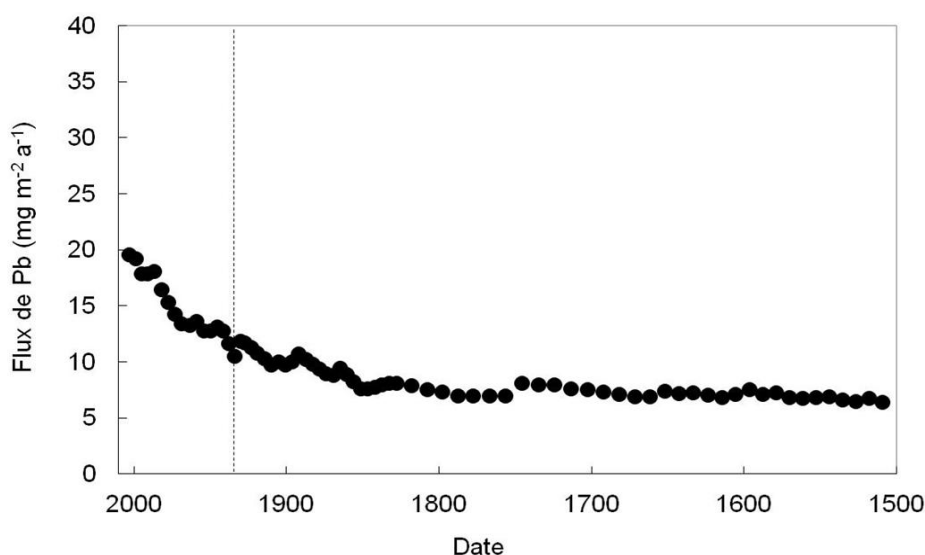


Figure 37 – Variations temporelles des flux de Pb non corrigés pour le focusing le long de C1. La ligne en pointillé indique la profondeur à partir de laquelle le modèle de datation utilisé change (CRS jusqu’en 1930 et CIC pour la datation des sédiments plus anciens)

Dans C1, le flux préindustriel constant du Pb présente une valeur moyenne de  $7,3 \pm 0,5 \text{ mg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  ( $n = 39$ ) pour la période pré-1852 (Figure 37). Ce flux moyen est comparable au flux de Pb naturel rapporté dans l’étang méditerranéen de Pierre Blanche ( $11,6 \pm 4,1 \text{ mg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011). Quant au flux contemporain de Pb dans C1, il est actuellement de  $18,9 \text{ mg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ , soit 5,5 plus que la valeur relevée par Heimbürger *et al.* 2012 en mer Ligurienne profonde et 4,5 fois plus faible que les flux actuels dans l’étang de Pierre-Blanche (Elbaz-Poulichet *et al.* 2011).

Tableau 13 – Flux de Pb contemporains et préindustriels exprimés en  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  dans la carotte C1 et dans des sites méditerranéens

Site d’échantillonnage	Date de prélèvement	Pb flux ( $\text{mg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ )	Référence
<b>Flux contemporains</b>			
Liban (marge continentale)	2007	18,9	Cette étude
Mer Ligurienne profonde	2006	3,4	Heimbürger <i>et al.</i> 2012
Lagune de Pierre-Blanche	2006	87,2	Elbaz-Poulichet <i>et al.</i> 2011
<b>Flux préindustriels</b>			
Liban (marge continentale)	2007	7,3	Cette étude
Lagune de Pierre-Blanche	2006	11,6	Elbaz-Poulichet <i>et al.</i> 2011



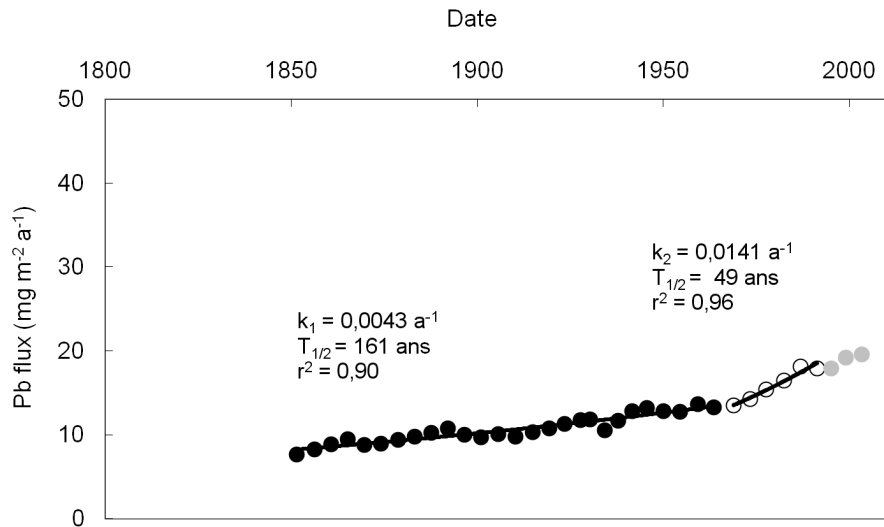


Figure 38 – Quantification des tendances d’augmentation des flux de Pb en deux phases; la première, représentée par les cercles pleins, décrit l’évolution pendant les 110 premières années suivant la révolution industrielle (1852 – 1964) et la deuxième, représentée par les cercles vides, caractérise la vingtaine d’années qui suivent (1969 – 1991), les cercles gris sont exclus de l’estimation des propriétés de ces tendances

La quantification des tendances temporelles confirme une augmentation exponentielle en deux temps. Une première augmentation significative est notée dans la période (1852 – 1964) avec un taux de  $0,046 \text{ mg m}^{-2} \text{ a}^{-2}$  et une constante du premier ordre  $k_1$  de  $0,0043 \text{ a}^{-1}$  ( $n = 27$  ;  $r^2 = 0,90$ ). Par la suite, une augmentation plus rapide est notée dans la période 1969 – 1991 avec un taux de  $0,222 \text{ mg m}^{-2} \text{ a}^{-2}$  et une constante de premier ordre  $k_2$  de  $0,0141 \text{ a}^{-1}$  ( $n = 6$  ;  $r^2 = 0,99$ ) (Figure 38). La constante de premier ordre qui décrit la phase la plus récente est près de 4 fois supérieure à celle du siècle précédent. Ceci suggère un changement de l’origine géographique ou du type d’émissions, ou une intensification des rejets dans la période s’étalant entre 1969 et 1991.

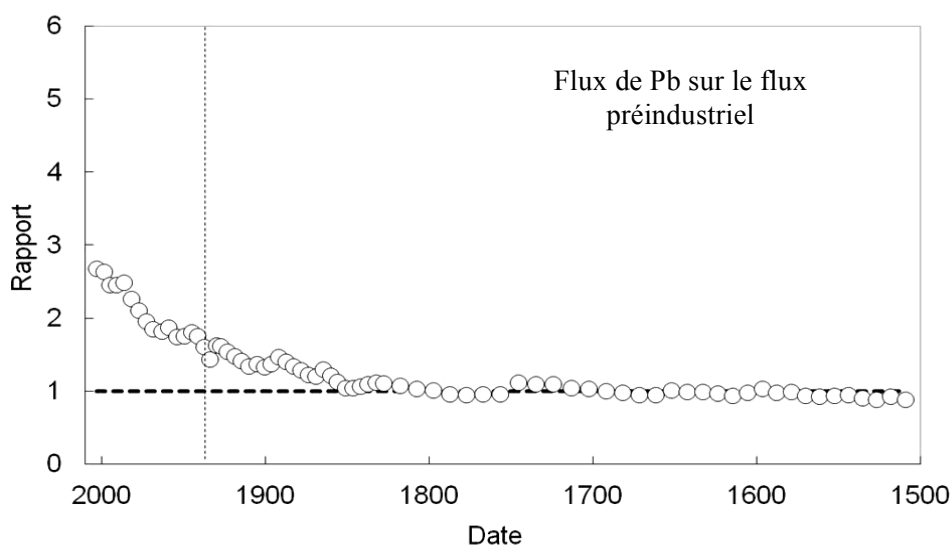


Figure 39 – Profil des flux de Pb normalisés par rapport au flux préindustriel moyen dans C1

Il faut noter que les pentes obtenues avec les régressions linéaires appliquées sur les flux postindustriels de Pb et de Hg sont significativement différentes pour une même phase d'augmentation (intervalle de confiance de 95 %). Ceci implique, malgré les similitudes des profils de ces deux éléments, l'existence de sources d'émission spécifiques à chacun des contaminants. L'efficacité des réglementations concernant la réduction d'émissions du plomb a pu conduire également à une anthropisation plus faible pour le Pb.

En effet, un enrichissement de 2,7 fois à la surface pour le Pb est calculé pour des flux contemporains normalisés sur le flux moyen préindustriel (Figure 39). Le mercure affiche un enrichissement presque deux fois plus important. Le facteur d'enrichissement du Pb dans la carotte C1 correspond à ce qui est généralement rapporté dans le Golfe du Lion (Roussiez *et al.* 2005) mais il est plus important que celui du site DYFAMED (1,5 ; Martin *et al.* 2009).

L'inventaire du plomb en excès (Pb anthropique) dans C1 accumulé depuis 1906 est de  $63 \mu\text{g cm}^{-2}$  (Tableau 11), une valeur comparable à ce qui est enregistré dans les éventails marins et la pente ouverte du Golfe du Lion ainsi que les marais salants de Camargues (Ferrand *et al.* 1999; Miralles *et al.* 2006). En revanche, des valeurs 8 fois et 3 fois plus faibles sont rapportées en Méditerranée profonde de l'Est et de l'Ouest, respectivement. Ferrand *et al.* 1999; Martin *et al.* 2009; Angelidis *et al.* 2011 ont relevé des inventaires 4 à 8 fois supérieurs dans le plateau continental, les pentes et les canyons du Golfe du Lion. L'inventaire du Pb dans C1 se situe donc dans les valeurs faibles rapportées en zone côtière de la Méditerranée mais demeure plus fort que ceux des zones profondes bien que ces dernières présentent des concentrations similaires à celles de C1.

Tableau 14 – Inventaires du Pb en excès (anthropique) exprimés en  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  calculés dans C1 et dans divers sites de Méditerranée de l'Est et de l'Ouest

Site d'échantillonnage	Date de prélèvement	profondeur (m)	Inventaire Pb <sub>xs</sub> ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Période intégrée	Référence
<b>Méditerranée de l'Est (ME)</b>					
Liban (marge continentale)	2007	300	63	1906 – 2006	Cette étude
ME (mer ouverte)	2001	2800	8	1901 – 2001	Angelidis <i>et al.</i> 2011
<b>Méditerranée de l'Ouest (MO)</b>					
Golfe du Lion (pente ouverte)	1986	700 – 1700	110 ± 10	Post-1900	Ferrand <i>et al.</i> 1999; Miralles <i>et al.</i> 2006
Golfe du Lion (éventails marins)	1986	1740 – 1875	80 ± 5	–	Ferrand <i>et al.</i> 1999
Golfe du Lion (plateau continental)	1990 – 1994	75 – 89	580 ± 130	–	Ferrand <i>et al.</i> 1999
Golfe du Lion (pente-canyon)	1985 – 1993	520 – 1350	250 ± 60	–	Ferrand <i>et al.</i> 1999
Mer Ligurienne profonde	2007	2300	21	Post-1940	Martin <i>et al.</i> 2009
MO (mer ouverte)	2001	2850	25	1901 – 2001	Angelidis <i>et al.</i> 2011
Camargue, France (marais salant)	–	–	99	–	Miralles <i>et al.</i> 2006

#### 7.2.4. Signatures isotopiques préindustrielles et contemporaines

Les profils sédimentaires des ratios isotopiques  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  sont exposés dans la Figure 40. Ces trois ratios isotopiques exhibent des profils presque symétrique par rapport à celui des concentrations de Pb. Tous montrent une décroissance exponentielle à partir de 20 cm et une stabilisation relative dans les 2,6 cm de surface. Les concentrations de Pb et les ratios isotopiques  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  sont négativement corrélés: ( $r^2 = 0,95$ ;  $p < 0,05$ ), ( $r^2 = 0,88$ ;  $p < 0,05$ ), ( $r^2 = 0,89$ ;  $p < 0,05$ ), respectivement. Les ratios isotopiques sont tous quasi constants en dessous de 20 cm avec des moyennes de  $1,208 \pm 0,002$  ( $n = 39$ ),  $0,487 \pm 0,001$  ( $n = 39$ ),  $19,029 \pm 0,067$  ( $n = 39$ ) pour  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$  et  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , respectivement.

La diminution régulière des ratios isotopiques accompagnant une augmentation des concentrations de plomb indique l'apport et le mélange du Pb anthropique. L'absence de variations importantes pour tous les ratios dans la section en dessous de 20 cm de profondeur (pré-1852) suggère la présence d'un type de Pb unique durant la période 1510 – 1852. Notre examen reposera principalement sur le ratio  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  dans le tableau comparatif (Tableau 11). Ce ratio est plus utilisé à cause de sa stabilité et demeure le plus adopté dans la littérature scientifique concernant des études environnementales. Croisé avec le ratio  $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ , il peut être un indicateur de sources de Pb qui se classent en Pb d'origine naturelle, Pb provenant de la combustion de fiouls fossiles (charbon et essence aux empreintes distinctes) et Pb d'origine industrielle.

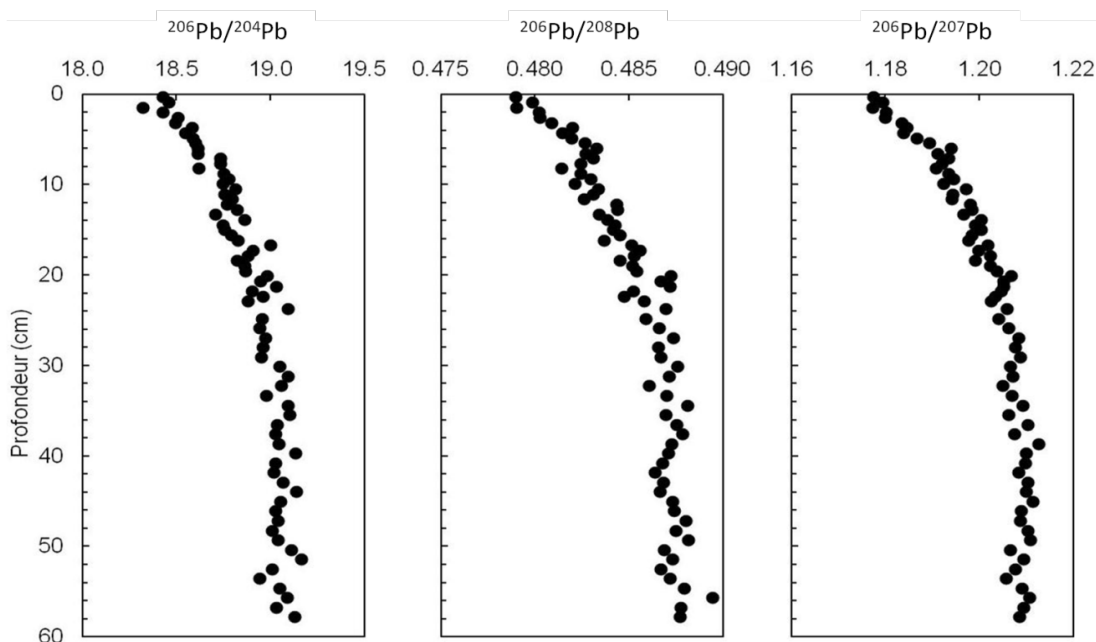


Figure 40 – Profils verticaux en fonction de la profondeur des ratios isotopiques du Pb :  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  dans C1

La composition isotopique moyenne des horizons profonds de C1 correspond parfaitement à celle rapportée pour les résidus rocheux (c.-à-d. résidus suivant une extraction du Pb anthropique) dans le sol israélien ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,210$  et  $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} = 0,488$  ; Erel *et al.* 1997). Une signature du ratio  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  comparable est également retrouvée dans les sections profondes et non contaminées de la Méditerranée de l'Est et de l'Ouest (1,199 – 1,207 ; Ferrand *et al.* 1999 ; Le Roux *et al.* 2003 ; Angelidis *et al.* 2011 ; Heimbürger *et al.* 2012). Elbaz-Poulichet *et al.* 2011 relèvent une signature naturelle moyenne de  $1,201 \pm 0,002$  ( $n = 24$ ) pour le ratio  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  déterminé dans des sédiments datant de 650 BC dans l'étang méditerranéen de Pierre-Blanche. Ainsi, on remarque que les signatures isotopiques de C1 dans la période pré-1852 sont similaires à la signature naturelle du Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} > 1,2$ ) (Luck et Ben Othman 1998 ; Veron *et al.* 2006)

La constance de la signature isotopique du Pb en dessous de 20 cm et l'absence de variation des concentrations de Pb et de Hg (Figure 41) corroborent l'hypothèse d'un fond préindustriel confondu avec le fond géochimique naturel dans C1. La période couverte par la carotte C1 ne permet pas de détecter, ni en termes de concentration, ni en termes de signature isotopique, des signaux d'activités minières datant de l'antiquité qui sont parfois relevés en Méditerranée orientale (Le Roux *et al.* 2003 ; Veron *et al.* 2006 et en Méditerranée occidentale Elbaz-Poulichet *et al.* 2011).

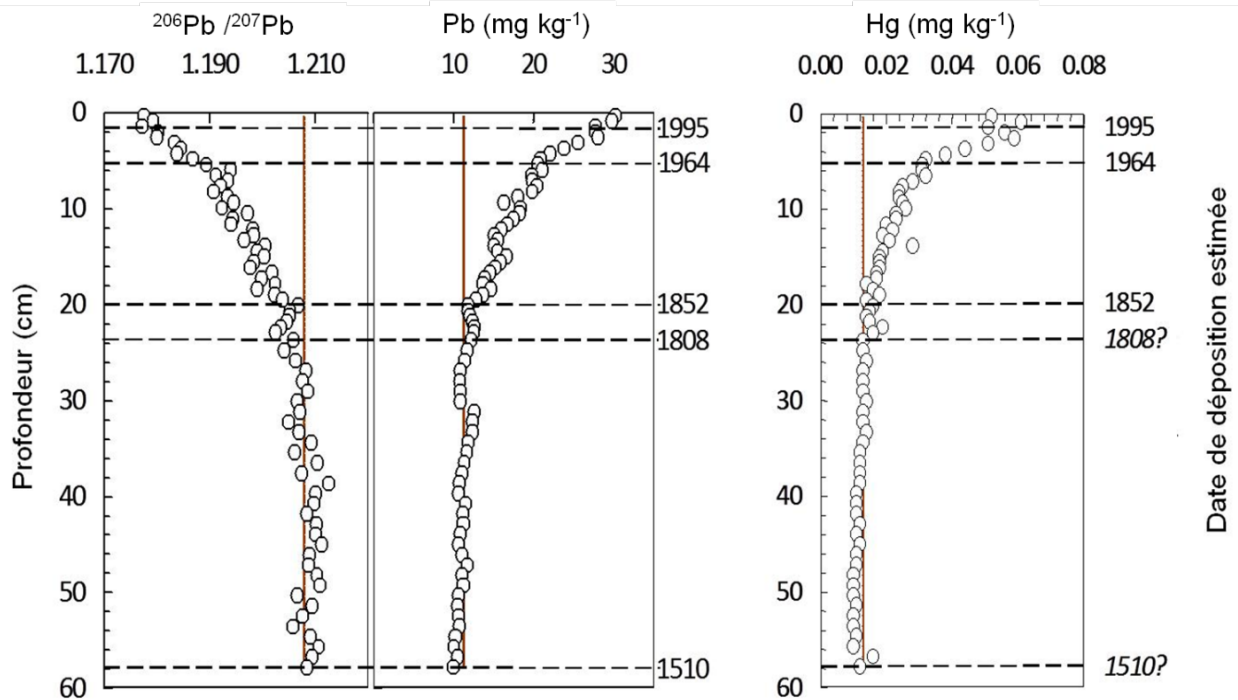


Figure 41 – Profil vertical du ratio de  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  montrant une symétrie avec les profils de concentrations de Pb et de Hg exprimés en  $\text{mg kg}^{-1}$

Cependant, *Abi-Ghanem et al.* 2009 et *Erel et al.* 1997 communiquent des signatures naturelles de Pb entre 1,22 et 1,291 associées à des sédiments provenant de l'érosion de roches calcaires sur le littoral libanais et de la fraction carbonatée extraite de sols en Israël. Cette signature est significativement plus forte que le ratio du fond de la carotte C1. Il semble donc que les sédiments anciens de cette carotte ne soient pas fortement enrichis en carbonates contrairement aux sédiments prélevés sur le littoral libanais qui se caractérisent par la présence d'une plateforme carbonatée. En effet, nos estimations de carbonates effectuées à partir des mesures de carbone inorganique (cf. par 3.3.4) indiquent de faibles teneurs dans les sédiments anciens de C1.

Le changement pour tous les ratios isotopiques, et notamment le  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  se manifeste après 1852 avec une nette tendance vers des valeurs moins élevées que le fond, dites moins « radiogéniques ». Ce changement s'opère en deux phases : entre 20 et 5,5 cm et entre 5 et 2,6 cm correspondant aux périodes : 1852 à 1964 et 1964 à 1991. Il est concomitant avec une augmentation des concentrations de Pb et de Hg. Le ratio  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  décroît pour atteindre une valeur de 1,178 à la surface de C1. Étant donné que le Pb anthropique présente typiquement des rapports isotopiques  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  plus faibles que ceux du Pb naturel (*Ferrand et al.* 1999; *Veron et al.* 2006), cette tendance révèle une incorporation continue de Pb anthropique entre 1852 et 1991 qui semble se stabiliser à partir de 1995.

La signature isotopique des sédiments de surface de C1 est comparable aux valeurs données pour le site faiblement contaminé du littoral libanais (1,174 ; *Abi-Ghanem et al.* 2009) et dans les sédiments profonds en Méditerranée de l'Ouest (1,177 – 1,179 ; *Angelidis et al.* 2011) ainsi que dans les valeurs les plus faibles de la fourchette communiquée pour le Golfe du Lion

(1,174 – 1,188 ; Ferrand *et al.* 1999; Roussiez *et al.* 2005; Miralles *et al.* 2006). Néanmoins, le ratio  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  à la surface de C1 est significativement plus faible que celui déterminé dans les sédiments de surface en Méditerranée profonde de l’Est (1,189 ; Angelidis *et al.* 2011). La disparité entre C1 et la Méditerranée orientale profonde suggère l’existence d’émissions de Pb locales responsables des dépôts côtiers qui se traduisent par une signature moins radiogénique.

### 7.2.5. Identification et évolution des sources de plomb dans le bassin Levantin

Un large éventail de signatures isotopiques de Pb d’origine anthropique est proposé dans la littérature. Les signatures de certaines sources, possiblement affectant la région étudiée, sont exposées dans le Tableau 15. Ces signatures de référence de Pb dans l’environnement servent à caractériser ces sources et à résoudre quantitativement leurs contributions quand les apports sont bien définis pour une zone donnée (Gallon *et al.* 2005). Pour caractériser la composante anthropique du Pb déterminé dans C1 (c.-à-d. la résultante des sources anthropiques affectant la zone d’étude), on a recours d’abord à une représentation graphique proposée par Ferrand *et al.* 1999 et basée sur un modèle de mélange simple à deux sources. Les auteurs suggèrent de déterminer la signature du Pb anthropique dans les sédiments en utilisant l’équation de mélange suivante :

$$[\text{Pb}]_{mes} \times \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right)_{mes} = [\text{Pb}]_{anth} \times \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right)_{anth} + [\text{Pb}]_{nat} \times \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right)_{nat} \quad \text{Eq. 12}$$

Cette dernière peut prendre la forme d’une droite classique de type  $y = a x + b$  :

$$\underbrace{\left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right)_{mes}}_y = \left[ \left( \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right)_{nat} - \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right)_{anth} \right) \times [\text{Pb}]_{nat} \right] \times \underbrace{\frac{1}{[\text{Pb}]_{mes}}}_x + \underbrace{\left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right)_{anth}}_b \quad \text{Eq. 13}$$

Les concentrations du Pb mesuré, anthropique et naturel sont représentés par  $[\text{Pb}]_{mes}$ ,  $[\text{Pb}]_{nat}$ ,  $[\text{Pb}]_{anth}$  et les ratios isotopiques pour les mêmes composantes sont représentés par  $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{mes}$ ,  $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{nat}$ ,  $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{anth}$ .

Les ratios  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  mesurés sont tracés contre l’inverse de la concentration de Pb ( $1/[\text{Pb}]_{mes}$ ) ; les valeurs montrent des corrélations sur certaines périodes. Les régressions linéaires appliquées à chaque ensemble de points fournissent les droites de mélanges du plomb naturel et anthropique et les ordonnées à l’origine, qui sont les signatures  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  des sources de plomb anthropique (selon l’éq.13).

Les échantillons de C1 montrent 3 groupes distincts (Figure 42) : le premier représentant les points antérieurs à 1852 sans tendance significative, le deuxième groupe représente les points

de la période 1852 – 1964, caractérisés par une bonne corrélation ( $r^2 = 0,80$ ,  $p < 0,05$ ) et une ordonnée à l'origine de 1,171, et le groupe 3 regroupant les points les plus récents (1969 – 2003), également caractérisé par une bonne corrélation ( $r^2 = 0,87$ ,  $p < 0,05$ ) et une ordonnée à l'origine de 1,159. Les ordonnées à l'origine ainsi obtenues correspondent aux estimations des signatures isotopiques anthropiques pour chacune des périodes précitées et sont significativement différentes (intervalle de confiance à 99%). On met ainsi en évidence l'introduction de la composante anthropique du Pb à partir de 1852 et un changement de la source majoritaire de Pb anthropique vers un type de Pb ayant une signature encore moins radiogénique à partir des années 60. Ces changements accompagnent une augmentation des concentrations.

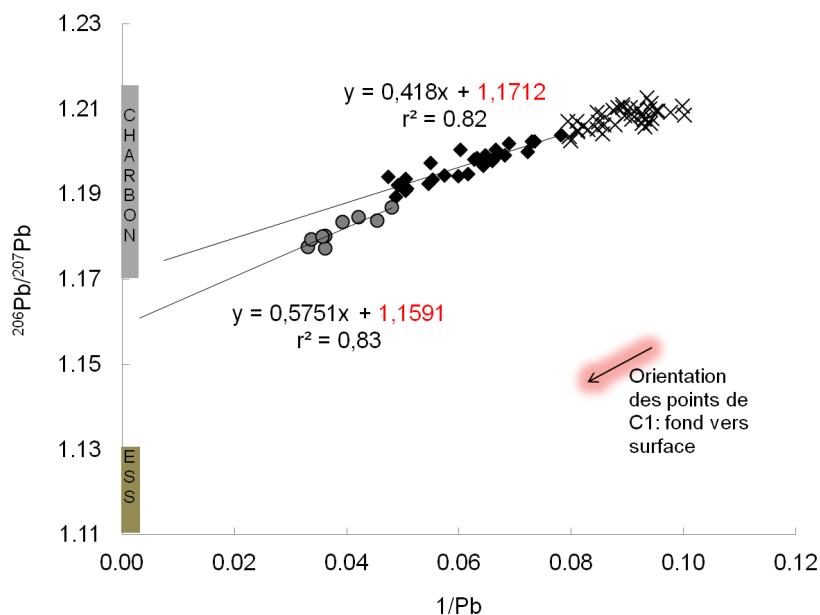


Figure 42 – Ratio  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus l'inverse de la concentration de Pb dans les échantillons de la carotte C1. Les points représentés par les étoiles, les carrés et les cercles correspondent aux périodes (pré-1852), (1852 – 1964) et (1969 – 2003), respectivement. Les deux droites de régressions représentent deux droites de mélanges différentes et deux types de Pb anthropique différents. Les intervalles typiquement rapportés pour le charbon et l'essence au Pb sont représentés sur l'axe des ordonnées.

D'après le graphique de la Figure 42, la signature isotopique pour l'intervalle de temps 1852 – 1964 se situe dans la fourchette de valeurs généralement rapportées pour le charbon en Europe (Novak *et al.* 2003; Diaz-Somoano *et al.* 2009). Quant à la deuxième signature isotopique caractérisant la période 1969 – 2003, elle semble représenter une source anthropique mixte, constituée du mélange des émissions de combustibles fossiles (charbon et essence au Pb) et éventuellement des sources supplémentaires qui ne sont pas représentées sur le graphique.

En utilisant les signatures isotopiques estimées graphiquement, nous avons pu également calculer le pourcentage de Pb anthropique dans chaque horizon. En effet, la même équation de mélange de  $\text{Pb}_{\text{nat}}$  et  $\text{Pb}_{\text{ant}}$  présentée ci-dessus (Eq. 12) permet d'obtenir les pourcentages de 48 à 59 % de Pb anthropique à partir des années 80. Ces estimations sont sensiblement les mêmes

que celles obtenues par simple soustraction de la concentration moyenne préindustrielle (cf. par. 7.2.2).

Tableau 15 – Signatures isotopiques du Pb dans des échantillons d'aérosols provenant de zones géographiques diverses et de sources naturelles et anthropique de Pb susceptibles d'affecter le bassin Levantin

Type d'échantillon	Date de prélèvement	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	( $\pm$ )	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	( $\pm$ )	Référence
<b>Aérosols contemporains</b>						
Aérosols Liban	années 90	1,119		2,393		Bollhofer et Rosman 2001
Aérosols Israël (métropole)	années 90	1,128		2,404		Bollhofer et Rosman 2001
Aérosols Israël (autoroute)	1995	1,115	0,001	2,391	0,001	Erel <i>et al.</i> 1997
Aérosols Israël (vents d'Ouest)	1997	1,158		2,432		Erel <i>et al.</i> 1997
Aérosols Israël (pré-1992)	pré-1992	1,190		2,459		Erel <i>et al.</i> 1997; Teutsch <i>et al.</i> 2001
Aérosols Turquie	–	1,123		2,404		Bollhofer et Rosman 2001
Aérosols Caire	années 90	1,153		2,431		Bollhofer et Rosman 2001
Aérosols Europe de l'Ouest	années 90	1,136	0,015	2,408	0,017	Bollhofer et Rosman 2001
Aérosols Europe de l'Est et Russie	années 90	1,147	0,017	2,425	0,018	Bollhofer et Rosman 2001
Poussières sahariennes	–	1,162		2,432		Harlavan <i>et al.</i> 2010
<b>Sources naturelles et anthropiques</b>						
Roches*	–	1,214	0,012	2,487	0,014	Luck et Ben Othman 1998 Negrel <i>et al.</i> 2004
Essence au Pb Israël **	1995	1,110	0,007	2,384	0,030	Erel <i>et al.</i> 1997
Essence sans Pb Israël	1995	1,126	0,017	2,394	0,015	Erel <i>et al.</i> 1997
Essence au Pb Europe centrale	2000	1,11	0,016	2,37	0,018	Novak <i>et al.</i> 2003
Charbon Israël	1996	1,211	0,001	2,483	0,003	Erel <i>et al.</i> 1997
Charbon Portugal, Espagne	–	1,190	0,020	2,465	0,018	Diaz-Somoano <i>et al.</i> 2009
Charbon Europe centrale	–	1,196	0,019	2,468	0,011	Novak <i>et al.</i> 2003; Diaz-Somoano <i>et al.</i> 2009

\*moyennes de roches carbonatées, silicatées et basaltiques, \*\*contient du Pb alkylé d'origine européenne



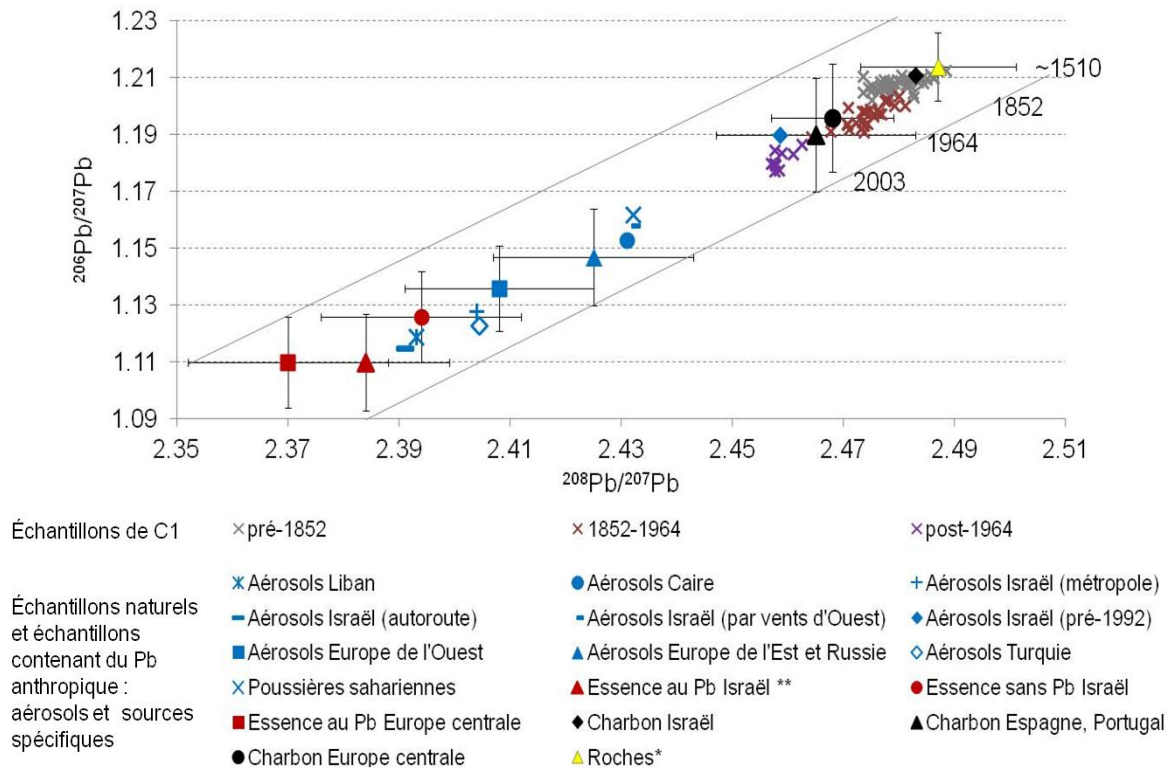


Figure 43 – Ratio  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en fonction du ratio  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ; Sont tracés les horizons de C1 représentés par les croix de couleur violette, rouge et grise. Les aérosols de diverses zones géographiques pouvant influencer la zone d'étude sont représentés en bleu. Les échantillons de roche, de charbon et d'essence sont représentés par la couleur jaune, noir et rouge respectivement.

Le graphique représentant le ratio  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en fonction de  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (Figure 43) a été établi avec un ensemble de sources naturelles et anthropiques du Pb (par exemple des échantillons rocheux, du charbon et de l'essence ; références dans le Tableau 15). Sont également représentées les signatures isotopiques d'aérosols provenant de pays voisins ainsi que les pays se trouvant sur les trajectoires des masses d'air typiquement établies pour la zone du bassin Levantin. Erel *et al.* 1997 ont en effet démontré l'importance des apports transfrontaliers de Pb en Israël et ont suggéré une contribution des émissions de la Turquie et des pays d'Europe de l'Est et des poussières sahariennes et d'Égypte. Par ailleurs, un signal important de  $^{137}\text{Cs}$  détecté dans C1 (cf. par. 4.5) concorde bien avec des dépôts atmosphériques en provenance d'Europe du Centre et de l'Est. Kallos *et al.* 2007 ont également montré la dominance des vents du Nord-Ouest en Méditerranée orientale. Enfin, l'ensemble des résultats de C1 est également projeté sur le graphique (Figure 43) et montrent trois groupes distincts que nous avons préalablement identifié par l'examen des profils sédimentaires de concentrations, de flux et de signatures isotopiques : les horizons pré-1852, 1852 – 1964 et post-1964.

Les échantillons de la période préindustrielle ont une signature correspondant à celles des roches et qualifiée de « naturelle ». Ils ne montrent quasiment pas de variation pour le ratio  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  mais, uniquement, pour le ratio  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . La dispersion des points représentant ces échantillons sur le graphique ne se fait pas autour de la droite de mélange (naturelle /anthropique) et suggèrent plutôt une variabilité naturelle.

Quant aux points relevant de la période post-industrielle, ils se placent sur la droite de mélange entre le fond naturel et une multitude de sources probables de Pb anthropique. La signature isotopique des échantillons appartenant à la période 1852 – 1964 semble indiquer un mélange de Pb naturel et de Pb provenant de la combustion du charbon d'Europe de l'Ouest et d'Europe Centrale et de l'Est. En effet, la combustion du charbon était une source majeure de Pb entre la moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle et la moitié du XX<sup>ème</sup> siècle. Donc, historiquement, la combustion du charbon semble être une source plausible de Pb mais également de Hg (cf par. 6.2.4) pour la période considérée. L'évolution de la distribution des points pour la période 1852 – 1964 sur la droite de mélange (Pb naturel/Pb charbon) vers une signature moins radiogénique peut indiquer l'implication d'une source anthropique additionnelle ou une augmentation de Pb anthropique provenant de la combustion du charbon avec le temps. Prenant en compte l'estimation du ratio  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  de la composante anthropique déterminée dans le paragraphe précédent pour cette période (1,171), il semble qu'une ou plusieurs sources autres que le charbon soient impliquées. En effet, à partir des années 40, l'essence contribue forcément au bilan des émissions de Pb en général et la signature très faiblement radiogénique de ce type d'émissions peut fortement affecter le signal du Pb mesuré dans C1.

Enfin, les sédiments correspondant à la dernière trentaine d'années semblent contenir un mélange de Pb naturel et de Pb provenant de la combustion du charbon et de la combustion d'essence additionnée de Pb et sans Pb. Néanmoins, on constate plutôt une faible influence des apports liés à l'essence sur le site étudié. Les signatures isotopiques du Pb dans les aérosols prélevés au Liban et en Israël (autoroute) sont fortement influencées par l'essence. Les valeurs pour les aérosols prélevés dans d'autres zones géographiques se dispersent le long de la droite de mélange charbon/essence. L'estimation de ratio  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (1,59) pour la composante anthropique calculé pour la période post-1964 dans la carotte C1 se situe dans la fourchette donnée par Erel *et al.* 1997 pour les aérosols provenant de Grèce, de Turquie et d'Ukraine. Il semble donc que les sources locales, notamment liées au trafic routier ne soient pas majoritaires sur le site de C1.

Cet examen des sources de Pb dans la carotte C1 demeure qualitatif et ne peut être complet puisque des sources supplémentaires telles que le Pb industriel ou l'incinération de déchets aux signatures très diversifiées ne sont pas bien identifiées dans notre site étude. Étant donné la similitude des profils de Pb et de Hg, il semble que la combustion de charbon de pays éloignés soit la principale source commune, ce qui corrobore les conclusions d'autres études (Elbaz-Poulichet *et al.* 2011; Heimbürger *et al.* 2012). Il est toutefois à noter que la consommation en charbon en Israël a augmenté de plus de 20 fois entre 1980 et 2002 et s'est stabilisée depuis (IndexMundi). Un tel changement a pu influencer les apports de Pb et de Hg dans la zone du bassin Levantin. De même le manque de données sur la Syrie notamment en termes de signature isotopique du Pb ne permet pas de considérer les apports de ce pays qui est pourtant, selon Pirrone *et al.* 1999, un contributeur important aux dépôts de Pb en Méditerranée.

## 8. Étude des contaminants organiques : les HAP

Cette partie commence par une introduction sur les données de la littérature scientifique concernant les HAP. Ensuite, sont examinés dans la carotte sédimentaire C1 les profils de l'ensemble des HAP étudiés, les profils des abondances en composés individuels et leurs ratios diagnostiques. Cet exercice nous conduit à suivre l'évolution des concentrations, des flux et des tendances des HAP le long de cette carotte sédimentaire. Un effort est également dédié à l'examen des signatures chimiques et de l'évolution des sources des HAP dans les sédiments du bassin Levantin ainsi qu'à l'évaluation de leur enrichissement pour caractériser les différentes époques de l'anthropisation. Les relations avec les profils de Pb et de Hg, présentés précédemment sont également considérées en termes de sources d'émissions et d'origine géographique.

### 8.1. États des connaissances sur les HAP et leur distribution dans le bassin méditerranéen

#### 8.1.1. Introduction

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont une famille de contaminants ubiquitaires dans l'environnement. Des études attestent de leur présence dans les aérosols, dans les colonnes d'eau lacustres et marines ainsi que dans les sols et sédiments marins (Lipiatou et Saliot 1991a; Tolosa *et al.* 1996; Budzinski *et al.* 1997; Fernandez *et al.* 2000; Gogou *et al.* 2000; Yunker *et al.* 2002; Tsapakis *et al.* 2006; Barakat *et al.* 2011b). Ils sont transportés via l'atmosphère sur de longues distances de leurs sources d'émission (Fernandez *et al.* 2000). On les retrouve en concentrations non négligeables même dans des régions éloignées telle que le Groenland (Masclat *et al.* 1995). Des travaux montrent également leur présence dans des sédiments de lacs de montagnes (Fernandez *et al.* 2000) et en mer ouverte (Tolosa *et al.* 1996; Tsapakis *et al.* 2006; Deyme *et al.* 2011). C'est pour cela que les HAP sont considérés comme des polluants à envergure globale. Les HAP sont d'excellents traceurs d'anthropisation. En effet, les données de surveillance permettent d'associer les augmentations des concentrations en HAP aux variations saisonnières de la consommation d'énergie (COPARLY et ASCOPARG 2004). Plus généralement, tout autre facteur conduisant à une augmentation de la consommation d'énergies tel que le développement économique d'une région se traduit également par une augmentation des émissions de HAP (Shatalov *et al.* 2004). En revanche, l'efficacité des processus de combustion ayant été améliorée dans les pays développés, les émissions de HAP ont diminué malgré l'augmentation des besoins énergétiques (Pacyna *et al.* 2003).

### 8.1.2. Origines des HAP

Les HAP dans l'environnement proviennent typiquement d'un mélange constitué de sources naturelles et anthropiques appartenant à trois catégories: pétrogénique, pyrogénique et diagénétique (Yunker *et al.* 1993). Il a été démontré que les apports de sources naturelles qui comprennent les feux de forêts, les éruptions volcaniques et les suintements pétroliers naturels sont relativement négligeables dans les environnements contemporains (Wakeham *et al.* 1980a; Marty *et al.* 1984). En revanche, les sources anthropiques priment et parmi elles la combustion de biomasse (bois) et de combustibles fossiles (charbon et pétrole) contribuent de façon beaucoup plus significative que les déversements et les accidents pétroliers. L'apport de HAP d'origine pétrogénique est généralement ponctuel et confiné localement.

Dans les sédiments marins, une partie plus ou moins importante des HAP résulte de processus de diagenèse de la matière organique (phytoplancton ou résine de plantes terrestres). Ces processus ne sont pas encore tout à fait élucidés mais quelques pistes commencent à s'imposer concernant le rétène, le pimanthrène et le pérylène (Simoneit 1977; Laflamme et Hites 1978; Wakeham *et al.* 1980b; Baumard *et al.* 1998b; Lima *et al.* 2003; Grice *et al.* 2009 Venkatesan 1988). Ces composés peuvent néanmoins être générés par la combustion également. La contribution de ces HAP dit « diagénétiques » est également associée à une échelle locale. Les HAP d'origine anthropique les dépassent largement au niveau mondial (Wakeham *et al.* 1980b; Marty *et al.* 1984; Fernandez *et al.* 2000).

Les sources qui génèrent des HAP de plus grande abondance et d'ampleur globale dans les environnements contemporains sont les processus de combustion, souvent incomplète, de combustibles fossiles et de bois ou bien l'incinération de déchets municipaux (Wakeham *et al.* 1980a; Lima *et al.* 2005). Ils seraient à l'origine de l'augmentation des émissions de HAP au cours du siècle dernier (Hites *et al.* 1977). On peut distinguer deux types de sources anthropiques : les sources stationnaires (industrielle et domestique) et mobiles (moyens de transports). Les travaux de Laflamme et Hites 1978 suggèrent que la prédominance des processus de combustion expliquerait l'homogénéité des assemblages de HAP à travers le monde, indépendamment des différences de concentrations entre les régions. Les niveaux locaux sont évidemment affectés par la proximité ou non à des centres urbains.

### 8.1.3. Identification des sources de HAP

Les processus de formation des HAP sont tels qu'ils permettent aisément de reconnaître la prédominance de composés d'origine pyrogénique ou pétrogénique dans un milieu donné mais il est plus difficile de distinguer les sources de combustion entre elles. Malgré cela, les différentes sources de HAP (combustibles associés à des conditions de combustion bien définies) émettent des assemblages assez différents de composés qui permettent de les identifier. Le Tableau 16 montre la prédominance de certains composés par rapport aux autres selon la source d'émission, formant des signatures distinctes. De ce principe sont nées les techniques d'identification des sources d'HAP à partir d'échantillons environnementaux.

Plusieurs méthodes sont citées dans la littérature scientifique dont l'appréciation des contributions relatives des composés individuels notamment sous forme d'empreintes moléculaires mais surtout l'utilisation de ratios « diagnostiques » (Benner *et al.* 1995; Budzinski *et al.* 1997; Yunker *et al.* 2002; Lima *et al.* 2005).

#### 8.1.3.1. Pétrogénique vs pyrogénique

L'un des objectifs premiers de ces approches est de distinguer les HAP d'origine pétrolière des HAP issus de la combustion. Le pétrole brut est particulièrement riche en homologues alkylés et en composés légers tels que le phénanthrène, l'anthracène et le fluoranthène. Ces derniers y sont présents à des concentrations supérieures à  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  alors que les autres composés s'y trouvent généralement en concentrations inférieures à  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  (IPCS 1998). Le pétrole raffiné contient en plus les HAP issus du processus de « cracking ». Ces HAP diffèrent selon la température à laquelle le distillat est obtenu. Plus la température est haute, plus les HAP rajoutés sont lourds. L'on obtient par ordre croissant de température les essences légères > les diesels > les essences lourdes, enrichis en composés à 2 > 3 – 4 > 5 – 6 cycles aromatiques respectivement (Neff 2002).

La combustion incomplète génère majoritairement des composés parents, non substitués, formés d'au moins 3 cycles aromatiques. Plus la température de combustion est élevée, plus la proportion des composés alkylés est faible, et plus les composés parents de haut poids moléculaire sont importants (Laflamme et Hites 1978; Sporstol *et al.* 1983; Neff 2002). Ces HAP de haut poids moléculaire sont souvent associés à des particules de suie qui les protègent contre la photodégradation pendant le transport. Par exemple, dans les mêmes conditions expérimentales, le pyrène est photodégradé à 90 % lorsqu'il est en solution, et seulement à 13 % lorsqu'il est associé à des particules de suie (Lima *et al.* 2005). Il en va de même pour d'autres composés. L'adsorption sur la phase particulaire protège également les HAP contre la dégradation microbienne et chimique (McGroddy *et al.* 1996).

Ainsi, dans un mélange, il est possible de distinguer les HAP d'origine pétrolière de ceux issus de la combustion en comparant la proportion des HAP alkylés sur les HAP parents. Typiquement, une prédominance de ces derniers suggère que la combustion constitue la source majoritaire de HAP (Laflamme et Hites 1978; Sporstol *et al.* 1983). Il faut cependant garder en mémoire que l'association préférentielle des HAP parents aux particules de suie les protège et fait en sorte qu'ils se trouvent généralement en grande proportion tandis que les composés d'origine pétrolière peuvent être plus disponibles à la dégradation.

#### 8.1.3.2. Distinction des sources de combustion

Bien que ces méthodes soient très utiles notamment pour identifier les contributions de HAP pétrogéniques versus pyrogéniques, deux paramètres incitent à être très prudents lors de l'interprétation concernant différentes sources de combustion. Les HAP émis dépendent du combustible utilisé mais plusieurs combustibles peuvent également émettre un assemblage commun de HAP dans certaines conditions de combustion (Lima *et al.* 2005). Les conditions

de combustions telles que la température et l’oxygénation sont variables et chaque combinaison donne un assemblage de HAP différent (Benner *et al.* 1995; Lima *et al.* 2005). En effet, la quantité d’oxygène affecte la formation de suie et la prédominance de composés parents ou substitués est déterminée selon la température de combustion (Laflamme et Hites 1978; Prado 1982). Ensuite, le même type de combustible tel que le bois peut produire une composition de HAP distinctes selon l’espèce d’arbre (ex. eucalyptus et pin ; Lima *et al.* 2005). De plus, les molécules de HAP subissent des transformations lors de leur transport, notamment dans l’atmosphère (Budzinski *et al.* 1997; Lima *et al.* 2005). Tous les HAP n’étant pas de stabilités égales, la composition finale dans les matrices environnementales peut être très différente de celle de la source initiale. Plusieurs études ont démontré que le B[a]Py et le B[a]Ant et l’Ant, les homologues alkylés du Phe, Fl et Py se dégradent sous l’action des rayons U.V beaucoup plus rapidement que les autres composés (Yunker *et al.* 2002; Lima *et al.* 2005). En revanche, le B[e]P et le Chr sont parmi les plus photostables (Simo *et al.* 1997). Le choix de composés ayant des vitesses de dégradation comparables tels que les couples Fl/Py et IPy/BPer pour les études de ratios peut pallier à cela. Enfin, des milieux tels que les sédiments marins contiennent des mélanges très complexes de HAP provenant de sources proches et éloignées tellement diverses qu’il est encore très difficile de cerner complètement cet aspect.

Tableau 16 – HAP prédominants dans diverses sources d’émissions anthropiques (adapté d’après Masclet *et al.* 1984)

	Flu	Phe	Ant	Fl	Py	BaAn	Chr	BbF	BePy	BaPy	DBA	Per	IPy	Cor
Chauffage				■										
Véhicules essence										■			■	■
Véhicules diesel		■		■	■									
Usine d’engrais		■		■		■						■		
Raffinerie de pétrole	■	■	■	■	■									
CE à charbon	■	■		■										
Usine d’incinération		■			■		■		■					
Fonderie				■		■		■		■				

CE : centrale électrique

Du point de vue quantitatif, différents facteurs d’émission ont également été attribués aux différentes sources de combustion. Un recueil de données de la littérature sur les facteurs d’émission de HAP est présenté dans le Tableau 17. Il en ressort clairement que le charbon ainsi que les vieilles chaudières à bois sont responsables du plus grand facteur d’émission de HAP par rapport au reste des sources. On en retient également que les technologies de combustion plus « propres » ont une part significative dans l’abattement des taux d’émissions de HAP dans les pays développés (Pacyna *et al.* 2003). L’utilisation des pots catalytiques et des nouvelles chaudières à bois diminuent les émissions de HAP de 13 et 19 fois, respectivement.

Cependant, des différences notables entre les facteurs d'émission d'un même combustible dépendent également de paramètres techniques. Par exemple, le facteur d'émission de la production de coke peut différer d'un ordre de grandeur entre pays développés et pays non développés (Zhang et Tao 2009).

Tableau 17 – Facteurs d'émission de la somme de 8 HAP (Phe, Ant, Fl, Py, Chr/Triph, B[a]Ant, B[b+k]F, B[a]Py) de divers types de combustibles et de procédés de combustion (adapté d'après Elmquist et al. 2007)

Procédé de combustion	Type de combustible	$\Sigma$ HAP8 (mg kg <sup>-1</sup> )	Référence
<b>Chauffage industriel</b>	Diesel	1,1	USEPA 1993
	Fioul n.2	0,046	Rogge 1993
	Charbon bitumineux	0,0019	EPA 1998
<b>Véhicules à moteur</b>	Essence (avec pot catalytique)	3,2	Rogge 1997
	Essence (sans pot catalytique)	0,24	Rogge 1997
	Diesel (camions)	0,35 – 1,7	Rogge 1997
<b>Chauffage domestique</b>	Mazout	32	Johansson 2004
	Bois (dur, tendre/ cheminée, four a bois)	14 – 31	McDonald 2000; Oanh 2002; Johansson 2004
	Chaudière a bois ancienne	121	Johansson 2004
	Chaudière a bois moderne	6,4	Johansson 2004
	Charbon (types divers)	57,8 – 111	Chen <i>et al.</i> 2005; Lee 2005
<b>Combustion en plein air</b>	Pétrole brut	21	Lemieux 2004
	Bois (pin, sapin)	5,7 – 8,6	Jenkins 1996
	Céréales (riz, maïs)	3 – 4,5	Jenkins 1996

#### 8.1.4. Vecteurs de transport et de dépôt en milieu marin

En milieu marin, les voies d'introduction des HAP comprennent les rejets directs (rejets côtiers urbains et industriels, marées noires, transport maritimes et activités annexes), les apports fluviaux et les apports atmosphériques (Dachs *et al.* 1997; Deyme *et al.* 2011). Parmi eux, les apports atmosphériques sont de loin les plus importants dans les systèmes ouverts (Tsapakis *et al.* 2003). Ils comprennent les dépôts secs et humides qui concernent particulièrement les HAP à 4 cycles aromatiques et plus. De même, ils comptent les échanges gazeux à l'interface eau/air qui concernent surtout les HAP à 2 et 3 cycles aromatiques (Tsapakis *et al.* 2006).

L'entrée des HAP par voie atmosphérique dans l'environnement marin est fortement contrôlée par le processus de partage entre les compartiments gazeux et particulaire (aérosols) dans l'atmosphère (Fraser *et al.* 1998). La stabilité/réactivité des composés individuels est un autre paramètre qui contrôle aussi l'abondance des HAP dans les matrices environnementales, les

HAP de la phase particulaire étant favorisés par une stabilité accrue lors du transport et un export vers la colonne sédimentaire et une préservation contre la dégradation post-dépositionnelle (Karickhoff 1981; McGroddy *et al.* 1996).

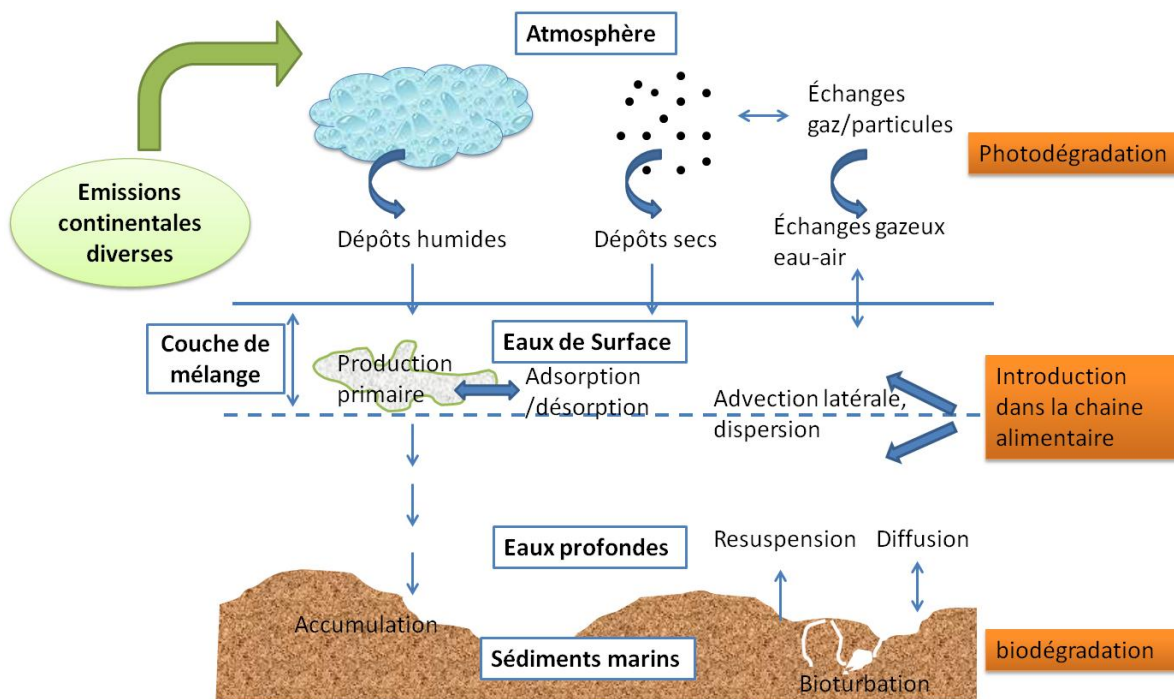


Figure 44 – Représentation schématique du parcours des émissions de HAP jusque dans la colonne sédimentaire avec les différents facteurs susceptibles d'affecter les concentrations dans les sédiments

À cause de leur hydrophobicité, les HAP de haut poids moléculaire exhibent une tendance à s'adsorber sur des particules en suspension plutôt qu'à se dissoudre dans l'eau. Ainsi, outre les caractéristiques physico-chimiques des HAP, l'activité biologique des eaux de surfaces conditionne le transport des HAP de haut poids moléculaire vers les sédiments marins qui en constituent des réservoirs plus ou moins importants (Dachs *et al.* 2002). Un schéma récapitulatif résume des processus majeurs qui jouent un rôle dans le transport de HAP et de leur dépôt jusqu'aux sédiments, est présenté dans la Figure 44.

L'investigation de carottes sédimentaires constitue à priori un excellent moyen pour reconstituer l'historique de la contamination par les HAP dans l'environnement marin. L'enregistrement est d'autant plus précieux que la stratification est préservée. Le choix du site de prélèvement ainsi qu'une interprétation basée sur la connaissance des processus et des conditions du dépôt sédimentaire sont essentiels et permettent de pallier à ces interférences. Plusieurs études de ce genre, menées en Méditerranée seront présentée dans le prochain paragraphe.



### 8.1.5. Aperçu des données sur les HAP en Méditerranée

Du fait de leur ampleur globale et de leurs propriétés toxique, mutagène et carcinogène connues (IARC), les HAP constituent toujours une source de préoccupation pour la communauté internationale. Depuis les années 80, les sources, les modes de transports, le devenir et l'inventaire de ces composés dans la Méditerranée ont fait l'objet d'un nombre d'études mais celles-ci étaient plutôt axées sur la partie occidentale. Nous présentons dans ce paragraphe quelques unes de ces études qui constitueront un appui pour les interprétations et un outil de comparaison pour nos résultats.

#### 8.1.5.1. Les flux atmosphériques en Méditerranée

Les flux atmosphériques en HAP ont été évalués par des séries temporelles plus ou moins longues utilisant des pièges à sédiments, particulièrement sur le site DYFAMED (Dynamics of Atmospheric Fluxes in the Mediterranean) (Lipiatou *et al.* 1993; Deyme *et al.* 2011). Ce site de plus de 2000 m de profondeur dans la mer Ligurienne a été très exploité en Méditerranée occidentale du fait de la bonne connaissance de ses caractéristiques physiques, hydrologiques, biologiques. En effet, la station DYFAMED fait partie des sites de recherche continus en mer profonde choisis dans le programme collaboratif « Eurosites » (Eurosites). De plus, cette station est généralement considérée comme étant coupée de la pollution côtière par le courant ligurien, ce qui la rend propice à l'étude des apports atmosphériques. Un tel point de référence n'a pas encore été désigné dans la Méditerranée de l'Est.

Des travaux similaires sur les flux verticaux de HAP ont été rapportés en mer ouverte dans la partie occidentale (Bouloubassi *et al.* 2006) et orientale (Tsapakis *et al.* 2006). L'originalité des investigations de Tsapakis *et al.* 2006 tient du fait qu'ils ont traité les dépôts humides et secs mais qu'ils ont également fait la lumière sur l'ampleur des processus d'échange gazeux en Méditerranée orientale. Leur stratégie d'analyse comportait outre l'étude des HAP sur des pièges à sédiments, des analyses sur des échantillons d'aérosols, d'eau de pluie et des investigations sur les échanges gazeux air/eau. Cette étude a permis : i) d'obtenir des mesures de dépôts secs et humides réels (flux annuels moyens de la somme de 35 HAP de 58, 166  $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$  pour les dépôts secs et humides respectivement), ii) de démontrer l'importance des apports en composés semi-volatils (échanges air-eau de la somme de 8 HAP = 706  $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) dans la Méditerranée orientale en accord avec les résultats trouvés dans les Grands lacs américains et d'autres zones marines, iii) de conclure qu'en Méditerranée orientale la majorité des HAP d'origine atmosphérique étaient piégés dans la zone euphotique et que moins de 1% parvenaient à 250 m de profondeur.

#### 8.1.5.2. Distribution des HAP dans les sédiments de surface

La majorité des résultats obtenus dans les sédiments marins en Méditerranée du Nord-Ouest (Albaiges 1982; Burns et Villeneuve 1983; Grimalt *et al.* 1984; Lipiatou et Saliot 1991a; Bouloubassi et Saliot 1993b; Raoux 1993; Tolosa 1993) dans le cadre du programme EROS a été présentée par Lipiatou *et al.* 1997. La zone couverte s'étendait de la mer Ligurienne à la

mer des Baléares et délimitée par les îles de Majorque, la Sardaigne et la Corse. Il apparaît qu'en mer ouverte et dans les zones côtières non polluées, les concentrations de HAP varient entre 100 – 1000  $\mu\text{g kg}^{-1}$  tandis que les zones soumises à l'influence du Rhône et de l'Èbre peuvent dépasser les 3000 – 5000  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

La même année Bouloubassi *et al.* 1997 publient des travaux sur la même zone d'étude mais dans lesquels l'approche est différente. Ils ont utilisé les HAP d'origine naturelle (rétène et pérylène) ainsi que d'autres marqueurs tels que les alcanes, les acides gras et les stérols pour estimer les flux de matière organique continentale en Méditerranée occidentale. Il apparaît que les aires deltaïques du Rhône et de l'Èbre sont des réservoirs majeurs pour les apports terrigènes de carbone organique mais que l'advection latérale permet de disperser ces apports jusqu'à la pente continentale. Une différence du type de couverture végétale des bassins du Rhône et de l'Èbre a également pu être mise en évidence.

Une contribution en Méditerranée orientale (mer de Crète) a été produite par Gogou *et al.* 2000. Des sédiments de surface ont été analysés pour leur contenu en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. Des concentrations très modérées de HAP ont été observées (15 – 159  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ). Là aussi, la combinaison des différents paramètres analysés a permis de tracer les apports continentaux. Une concentration particulièrement élevée en rétène a été associée aux feux de forêt et non à des processus diagénétiques.

Une étude détaillée a été menée dans la mer Égée (Gonul et Kucuksezgin 2012) couvrant la zone côtière Turque qui est soumise à des décharges riveraines, municipales et industrielles diverses. Les concentrations de la somme de HAP trouvées étaient inférieures à 1000  $\mu\text{g kg}^{-1}$  excepté pour le site se situant près de la métropole d'Izmir, à forte densité de population. L'ensemble de ces sites montre une contribution principale des HAP issus de la combustion (19 – 85%) puis des processus diagénétiques (pérylène) pour certains sites bien que l'activité touristique et le transport maritime soient importants dans la région.

Tsapakis *et al.* 2003 ont également effectué des analyses sur les côtes de la Grèce et de la Turquie mais aussi en mer ouverte. Les concentrations en mer ouverte sont beaucoup plus faibles que celles des sédiments côtiers. Il s'avère que l'intensité des flux de HAP particuliers provenant de la combustion sur le continent soit affaiblie en mer ouverte où les apports gazeux, quasi constants sur l'ensemble des sites deviennent prédominants.

#### 8.1.5.3. Reconstitution de l'historique de la contamination par les HAP en Méditerranée

Un nombre plus restreint d'études a été consacré à l'historique de la contamination en HAP via l'analyse de carottes sédimentaires. Ce genre d'études est plus couramment mené sur les métaux lourds. Nous pouvons citer les travaux de Tolosa *et al.* 1996 dans lesquels une investigation complète est effectuée sur des sédiments de surface et sur deux carottes sédimentaires couvrant les aires marines sous l'influence du Rhône et de l'Èbre s'étendant entre 11 et 2700 m de profondeur. Il en ressort que la quantité d'hydrocarbures apportés par le

Rhône est supérieure d'un ordre de grandeur à celle apportée par l'Èbre. Par ailleurs, l'importance de l'enlèvement en zone côtière et celle des apports atmosphériques en mer ouverte ont été mis en évidence. Enfin, les carottes sédimentaires datées prélevées sur les plateaux continentaux de l'Èbre et du Rhône ont permis de déterminer les tendances temporelles pour toutes les espèces de composés étudiés. Les flux maximaux de HAP ont été détectés pour les périodes 1920 – 1940 et 1975 – 1990. La période pré-1920 considérée comme préindustrielle a permis d'apprécier l'enrichissement dans les couches suivantes.

Plus récemment, Di Leonardo *et al.* 2009 et Mzoughi et Chouba 2011 ont publié des profils de HAP dans les carottes sédimentaires obtenues dans le golfe de Palerme et entre la côte Tunisienne et le canal de Sicile. Bien que ces études soient très riches en paramètres analysés, l'absence de datation n'a pas permis de déterminer l'historique de la contamination ni le calcul des flux. Mzoughi et Chouba 2011 ont identifié le pétrole comme source prédominante dans le canal de Sicile, seul lien pour le trafic maritime entre les deux bassins de la Méditerranée.

Enfin, des études ont également été entreprises récemment dans des lagunes de la méditerranée telles que l'Étang de Thau en France et le lac Maryout en Égypte (Léaute 2008; Barakat *et al.* 2011b).

#### 8.1.5.4. Tendence des émissions et des concentrations de HAP en Europe: 1980-2000

Sur le continent Européen, les résultats des réductions d'émissions de HAP sont montrés sur la Figure 45. Des données telles que celles fournies par L'EMEP n'existent pas pour les pays Méditerranéens du Moyen-Orient et d'Afrique du Nord.

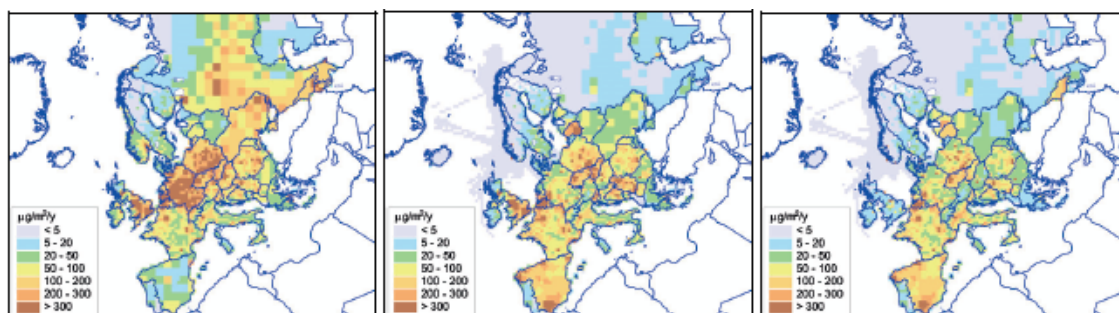


Figure 45 – Émissions atmosphériques de B[a]P ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) en Europe en 1980, 1990, 2000 (de gauche à droite) (source: Shatalov *et al.* 2004)

Les sources d'émission totale de B[a]P et les concentrations atmosphériques de B[b]F ont connu un abattement important en Europe entre 1980 et 2000 (Figure 45 et Figure 46). Cependant les tendances diffèrent dans certains pays d'Europe de l'Est où les avancées technologiques et les législations environnementales n'ont pas commencé avant les années 1990 (Pacyna *et al.* 2003).

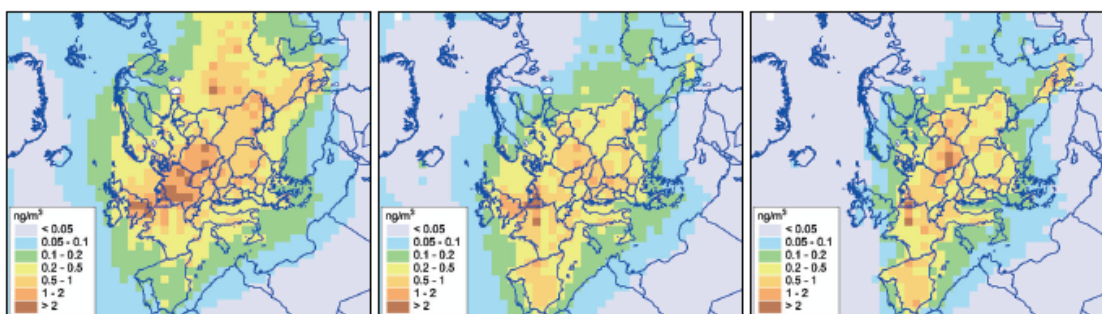


Figure 46 – Concentrations dans l’air de B[b]F (ng m<sup>-3</sup>) en Europe en 1980, 1990, 2000 (de gauche à droite) (source : Shatalov et al. 2004)

La Figure 46 montre bien la réduction des concentrations atmosphériques résultant des restrictions d’émissions, mais ces diminutions concernent surtout les pays du Nord et de l’Ouest (excepté l’Espagne). Alors que les émissions de B[b]F en Europe ont diminué de moitié entre 1980 et 2000, les concentrations dans l’air et dans l’eau ont apparemment suivi la même tendance mais l’abattement dans les sols ne serait que de 30 % (Shatalov *et al.* 2004). De ce fait, il apparaît que la réponse à des réductions d’émissions est plus lente à se faire révéler dans les sols et probablement dans les sédiments lacustres et marins. Il est donc délicat de faire la comparaison directe entre les données d’émissions ou de concentrations atmosphériques et les variations dans les sédiments.

#### 8.1.5.5. Augmentation des feux de forêts sur le continent européen

Les feux de forêts sont la cause naturelle la plus importante de ravage des zones boisées dans le bassin méditerranéen. Les feux de forêts ont certes toujours existé dans le bassin Méditerranéen même avant le Quaternaire à cause du climat méditerranéen dans cette zone (Figure 47). Cependant, une augmentation dramatique en nombre et en étendue a été notée en Europe méditerranéenne au cours du dernier demi-siècle (Shakesby 2011). Les facteurs naturels tels que le réchauffement global et le manque de précipitations y ont joué un grand rôle. Des facteurs socio-économiques tels que l’exode rural, l’expansion urbaine et la repopulation des forêts par des espèces inflammables ont également pu causer de telles répercussions sur les forêts européennes. De plus, le bassin méditerranéen est caractérisé par un nombre important de feux volontaires ou accidentels induits par l’homme (95 – 99 % de tous les feux) (Alexandrian *et al.* 1998).



Figure 47 – Étendue du climat méditerranéen autour du bassin de la Méditerranée selon la classification de Köppen-Geiger (adapté Kottek et al. 2006 dans Shakesby 2011)

La moyenne cumulée de la superficie de forêts brûlées dans les pays méditerranéens est actuellement de près de 600 000 ha, soit le double que dans les années 1970. L'aggravation de la situation est surtout notée pour la Grèce (12 000 à 39 000 ha), l'Italie (43 000 à 118 000 ha), l'Espagne (50 000 à 208 000 ha) (Alexandrian *et al.* 1998). Par ailleurs, aucune amélioration n'est notée sur l'ensemble des 23 pays du bassin inclus dans l'étude malgré les efforts qui ont été déployés.

## 8.2. Les HAP dans le bassin Levantin : cas de la carotte sédimentaire C1

### 8.2.1. Profils sédimentaires des concentrations de HAP

Les profils des concentrations (en  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de poids sec) représentant la somme des composés parents ( $\Sigma\text{HAP}_{16}$ ) et de leurs homologues alkylés ( $\Sigma\text{C-HAP}$ ) sont présentés dans Figure 48. Le groupe des HAP parents comprend 16 composés non substitués de trois à sept noyaux aromatiques à l'exception du rétène et du pérylène (Phe, Ant, F, Py, B[a]An, Chr/Triph, B[e]Py, B[a]Py, IPy, DBA, Bper, B[b]Fl- somme de B[b]Fl et B[j]Fl -, B[k]Fl et Cor). Les homologues alkylés comprennent les ( $\Sigma$ mono-, di- et tri-)alkyl-phénanthrène/anthracène, les ( $\Sigma$ mono-, di-) alkyl- fluoranthène/Pyrene, les ( $\Sigma$  mono-, di-, tri-) alkyl-Chrysène/Triphenylène et les alkyl-benzofluoranthène (C-Phe/Anth, C-F/Py, C-Chr/Triph, C-BFl).

Les profils des HAP non substitués ( $\Sigma\text{HAP}_{16}$ ) et de leurs homologues alkylés ( $\Sigma\text{C-HAP}$ ) dans C1 montrent des aspects complets et relativement riches. Les deux profils des composés parents et alkylés présentent une bonne similitude et sont également comparables aux profils présentés précédemment pour le mercure et le plomb. Les concentrations en HAP ( $\Sigma\text{HAP}_{16} + \Sigma\text{C-HAP}$ ) ont augmenté entre le fond de la carotte  $16,1 \pm 4,3 \mu\text{g kg}^{-1}$  (moyenne pour  $n = 23$  en dessous de 20 cm) et la surface de la carotte  $97,6 \mu\text{g kg}^{-1}$ .

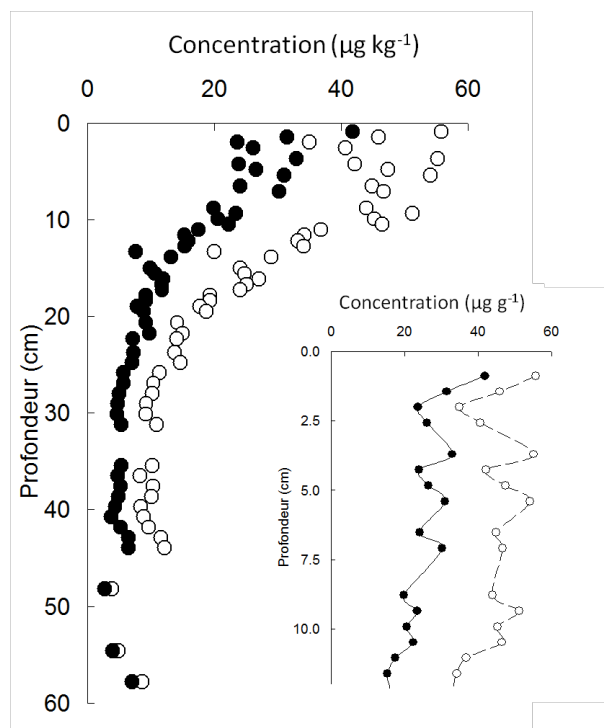


Figure 48 – Profils en fonction de la profondeur des HAP parents  $\Sigma\text{HAP}_{16}$  (Phe, Ant, Fl, Py, B[a]An, Chr/Triph, B[e]Py, B[a]Py, IPy, DBA, Bper, B[b]F, B[k]F et Cor) représentés par les cercles ouverts et des HAP alkylés  $\Sigma\text{C-HAP}$  (C1-Phe/Anth, C2-Phe/Ant, C3-Phe/Anth, C1-F/Py, C2-F/Py, C1-Chr/Triph, C2-Chr/Triph, C3-Chr/Triph, C-BFI) représentés par les cercles fermés exprimés en  $\mu\text{g kg}^{-1}$  p.s.

Dans les couches profondes (entre 20 et 58 cm), les concentrations varient peu et sont représentatives des niveaux préindustriels. Une augmentation notablement régulière en HAP parents et alkylés est observée entre les horizons 20 et 9 cm et une variation importante des concentrations est observée dans toutes les couches de surface entre 9 et 0,9 cm ( $\bar{X} = 74,9 \pm 2,8 \mu\text{g kg}^{-1}$ ,  $n = 23$ ). Cette archive sédimentaire pour les HAP en Méditerranée orientale montre ainsi que, comme pour le Pb et le Hg, l'accroissement des niveaux de HAP par rapport au fond débute vers 1850 et est sans doute lié à la combustion du charbon en tant que source principale d'énergie au début de la première révolution industrielle. Par contre, les concentrations variables, sans tendance claire, commencent à se manifester déjà vers 1934. L'aspect de cette dernière partie du profil est quelque peu singulier.

L'influence historique de la contamination de l'environnement par les HAP due à l'utilisation du charbon est en général bien documentée (Simcik *et al.* 1996; Fernandez *et al.* 2000; Schneider *et al.* 2001; Lima *et al.* 2003; Van Metre et Mahler 2004; Wakeham *et al.* 2004; Gallon *et al.* 2005; Usenko *et al.* 2007). Ces nombreuses études ont présenté l'historique et les tendances de la contamination par des HAP des sédiments marins et lacustres surtout en Europe et en Amérique du Nord. Toutefois, peu d'études fournissent des données avec une résolution suffisante pour comprendre l'évolution récente des HAP dans l'environnement marin sédimentaire. Dans la carotte sédimentaire datée de l'estuaire Pettaquamscutt (Atlantique Nord-Ouest), Lima *et al.* 2003 montrent que les apports en HAP augmentent de manière

régulière entre 1850 et 1934. Cette tendance concorde donc parfaitement avec nos résultats en Méditerranée orientale. Cependant, après le premier pic des années 1930, une forte augmentation en HAP a été également révélée dans les sédiments de l'estuaire Pettaquamscutt (Lima *et al.* 2003). En effet, le maximum de la contamination par les HAP des sédiments lacustres et marins se situe généralement entre 1940 et 1960 et il coïncide avec le maximum de l'utilisation du charbon en Europe et Amérique du Nord (Fernandez *et al.* 2000; Schneider *et al.* 2001; Lima *et al.* 2003; Gallon *et al.* 2005; Léaute 2008). Notre carotte sédimentaire C1 ne révèle ni un maximum dans les années 1950, ni une tendance à la diminution des niveaux en HAP sédimentaires après la réduction de l'utilisation du charbon. Il est possible qu'un tel pic soit masqué dans C1, par les apports locaux. Ceci est probablement dû au fait que les niveaux de HAP dans ces sédiments sont très faibles.

Nous avons noté plus haut l'allure générale similaire des profils des HAP parents et alkylés. L'examen détaillé de ces deux groupes de composés fournit en fait d'autres renseignements sur l'évolution de la contamination par les HAP de sédiments marins en Méditerranée orientale. On note d'abord que sur l'ensemble des couches analysées, les sommes de concentrations de HAP parents et alkylés montrent une bonne corrélation (Figure 49 ;  $r^2=91\%$ ,  $p < 0,05$ ). On note également une prédominance des composés parents le long de la carotte sédimentaire (55 – 73% ; Figure 50). Il convient ici de noter que les HAP parents sont préférentiellement associés aux particules fines de suie et sont, par suite, mieux préservés contre la dégradation par les rayons U.V et les microorganismes que leurs homologues alkylés (Lima *et al.* 2005). Donc, à moins qu'un déversement important de pétrole ne se produise dans le système marin, l'on rapporte communément une prédominance de HAP parents (Gogou *et al.* 2000). L'utilisation d'une approche à ratios multiples, présentée ultérieurement permettra d'éviter la confusion découlant de la dégradation de composés avant ou après le dépôt.

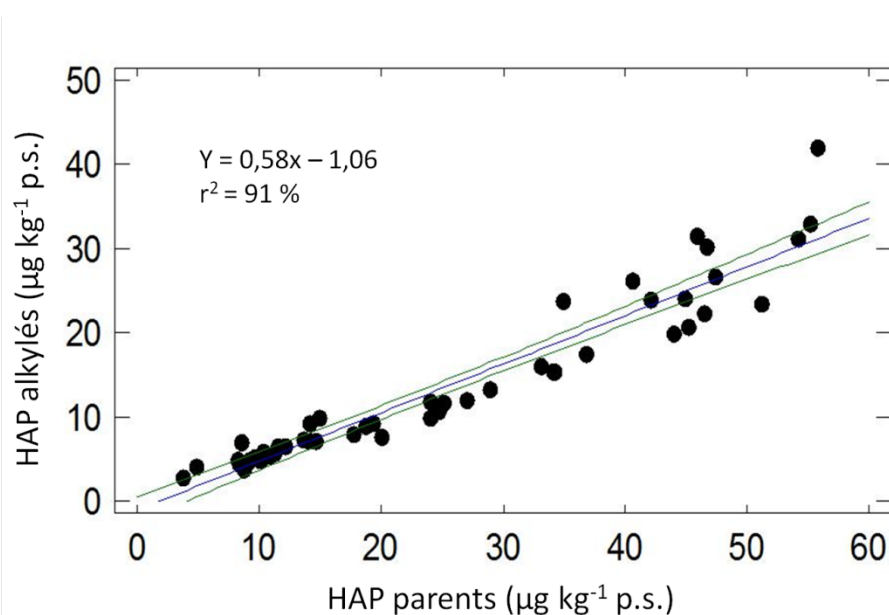


Figure 49 – Relation entre les HAP parents et alkylés représentée par une droite de régression linéaire avec un intervalle de confiance de 95%

Malgré la bonne corrélation entre les composés parents et alkylés, les proportions relatives des deux groupes varient le long de la carotte C1 et montrent des caractéristiques distinctes. En effet, le ratio  $\Sigma\text{HAP}_{16}/(\Sigma\text{C-HAP} + \Sigma\text{HAP}_{16})$  décroît dans les horizons supérieurs de la carotte (entre environ 7 cm et la surface ; Figure 50). Il est également plus faible au fond de la carotte (trois dernières couches ; Figure 50). Toutefois, ce ratio reste relativement constant entre 20 et 10 cm ( $0,69 \pm 0,01$ ) dans la carotte C1, et cela malgré une forte augmentation des niveaux en HAP, pendant cette longue période ( $\sim 80$  ans) de dépôt sédimentaire.

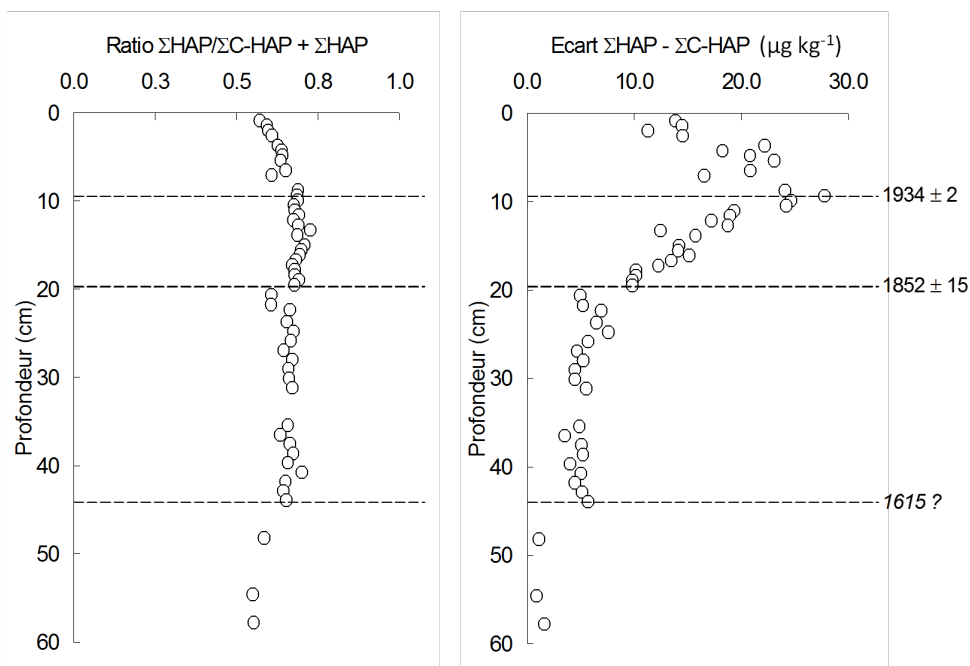


Figure 50 – Profils du ratio  $\Sigma\text{HAP}_{16}/(\Sigma\text{C-HAP} + \Sigma\text{HAP}_{16})$  (panneau gauche) et de l'écart entre les composés parents et alkylés en  $\mu\text{g kg}^{-1}$  ( $\Sigma\text{HAP}_{16} - \Sigma\text{C-HAP}$ ) (panneau droit)

D'autre part, l'écart entre les composés parents et alkylés ( $\Sigma\text{HAP}_{16} - \Sigma\text{C-HAP}$ ) montre une évolution présentant des phases distinctes dans la carotte C1 (Figure 50). Cet écart reste relativement constant dans les couches avant 1852 (sauf pour les trois derniers niveaux où il est le plus faible sur toute la longueur de la carotte), il croît ensuite fortement entre 1852 et 1934 pour atteindre la valeur maximale (en 1934). Après, il diminue jusqu'à la surface de la carotte. Cet examen dégage des tendances claires et permet ainsi de distinguer quatre périodes d'évolution des HAP parents et alkylés dans la carotte C1: avant 1615 (date incertaine car elle dépasse largement les limites de la datation au  $^{210}\text{Pb}$ ), entre 1615 et 1852, entre 1852 et 1934, et à partir de 1934. Dans le Tableau 18 sont présentés les paramètres des droites de régressions entre composés parents et alkylés estimées dans les horizons des sédiments correspondant aux différentes époques du dépôt sédimentaire. Presque les mêmes périodes sont mises en évidence par ces droites de régressions entre  $\Sigma\text{HAP}_{16}$  et  $\Sigma\text{C-HAP}$  (Tableau 18) et les profils de la Figure 50. L'ensemble de ces résultats montre le changement d'apports en HAP issus de la combustion (principalement bois, charbon et pétrole) et probablement de la contamination pétrolière dans les couches plus récentes de sédiments.



Tableau 18 – Régressions linéaires entre HAP parents et homologues alkylés dans les différents horizons de la carotte C1

Niveau (cm)	Période estimée	Pente régression linéaire	Ordonnée à l'origine	r <sup>2</sup>	N
0,9 – 10,5	1999 – 1928	0,66	-3,89	0,41	14
11,1 – 19,5	1923 – 1852	0,48	-0,66	0,95	15
20,7 – 44,0	1842 – 1615	0,66	-1,45	0,84	20
48,2 – 57,8	1588 – 1510	0,87	-0,45	0,99	3

En effet, une prédominance des composés parents caractérise principalement les assemblages de HAP formés à haute température lors de la combustion (Laflamme et Hites 1978; Sporstol *et al.* 1983; Gogou *et al.* 2000). À l'inverse, une prédominance des composés alkylés indique une origine pétrolière (Bouloubassi et Saliot 1993a; Tronczynski *et al.* 2004; Deyme *et al.* 2011). Les paramètres utilisés dans cette analyse de résultats (ratio, écart et pentes de régressions) montrent l'évolution des contributions relatives des différentes sources de HAP dans la carotte C1. Au fond de la carotte, la plus forte proportion des composés alkylés est probablement liée aux apports dus à la combustion de bois, unique source énergétique de l'époque considérée.

Par la suite, ce sont des mélanges plus complexes de sources diverses de HAP qui sont impliqués. La période suivante semble en effet indiquer des apports principalement liés à la combustion du charbon et se caractérise par la plus forte présence des composés parents. Enfin, l'accroissement récent des HAP alkylés est lié aux apports croissants des composés d'origine pétrolière. Néanmoins, dans cette dernière période, les HAP parents sont tout de même légèrement dominants, ce qui contraste avec l'empreinte clairement pétrogénique liée au trafic maritime et au déballastage des navires rapportés au large de la Méditerranée du Nord Ouest (Deyme *et al.* 2011). Par contre, dans les carottes sédimentaires prélevées dans les plateaux continentaux de l'Èbre et du Rhône, les pourcentages de HAP parents (72 – 87 %) sont largement supérieurs à ceux de C1 et cela à cause de leur proximité aux grandes villes Européennes (Tolosa *et al.* 1996). L'influence des activités urbaines et industrielles utilisant des combustibles fossiles semble largement prédominante en comparaison avec les apports liés au transport maritime en zone côtière. Dans le cas des côtes du bassin Levantin, il est clair que l'influence continentale sur l'assemblage des HAP ne s'exerce pas avec la même ampleur qu'en Méditerranée du Nord Ouest. Les niveaux de HAP dans C1 montrent également cette disparité entre les bassins Est et Ouest. Cette analyse reste toutefois très générale et sera davantage nuancée dans les paragraphes suivants lors de l'examen des sources de la contamination où l'on a également recours aux divers indices géochimiques. Une telle approche doit également prendre en compte une évolution possible des indices due à la dégradation spécifique des composés individuels.

### 8.2.2. Niveaux de référence préindustriels

Dans la recherche environnementale, les niveaux de références permettent de déterminer des facteurs d'enrichissements dans une carotte sédimentaire et sur un site donné (tel que présenté

plus haut pour le Hg et le Pb) et fournissent des indicateurs valables pour jauger la pression anthropique en milieu marin. Les notions de concentrations préindustrielles et naturelles pour les HAP, comme pour le Pb et le Hg, sont relativement peu décrites dans la littérature scientifique et elles sont délicates à développer. Ces contaminants sont présents naturellement mais ont également été produits et émis par l'activité humaine bien avant l'ère industrielle, période pendant laquelle leurs émissions ont considérablement augmenté. De plus, la comparaison des niveaux de référence d'un site à l'autre n'est pas aisée, car les concentrations peuvent varier en fonction des conditions du milieu. Pour les métaux, présents naturellement dans la croûte terrestre, ce type de références est ainsi habituellement spécifique à chaque zone géographique. Les HAP ont aussi des origines naturelles (feux de forêts et éruptions volcaniques) et diagénétiques (transformation de précurseurs biogéniques, formation du pétrole) bien établies (Laflamme et Hites 1978; Wakeham *et al.* 1979; Lipiatou et Saliot 1991a).

Cependant, pour les HAP, cette notion est encore moins développée, d'autant plus que ces composés sont multiples et leurs concentrations sont souvent rapportées pour différents groupes des composés analysés. Dans le compartiment sédimentaire marin géologiquement récent, la distinction entre le « vrai » fond géochimique et une éventuelle influence anthropique préindustrielle peut généralement se faire par l'analyse de composés individuels ou de ratios spécifiques. Nous tenterons donc de situer les niveaux en HAP du fond de la carotte C1 dans le contexte de quelques données publiées dans la littérature scientifique et d'un examen des signatures chimiques diverses.

Les niveaux préindustriels ont été estimés à partir de l'ensemble des couches datant d'avant 1852. Des concentrations moyennes très faibles et relativement constantes sont enregistrées :  $10,4 \pm 2,8 \mu\text{g kg}^{-1}$  et  $5,7 \pm 1,6 \mu\text{g kg}^{-1}$  ( $n = 23$ ) pour la somme des HAP parents et alkylés respectivement. Dans les trois dernières couches de la carotte sédimentaire, différenciées par la part des composés alkylés plus importante, les niveaux moyens sont légèrement inférieurs ( $5,8 \pm 2,8 \mu\text{g kg}^{-1}$  et  $4,6 \pm 2,2 \mu\text{g kg}^{-1}$  pour les  $\Sigma\text{HAP}_{16}$  et  $\Sigma\text{C-HAP}$  respectivement). Ces concentrations peuvent éventuellement être considérées comme une référence naturelle pour notre carotte sédimentaire. Les niveaux de HAP parents déterminés dans le fond de la carotte C1, avant 1850, sont inférieurs à la moyenne de référence préindustrielle déterminée pour la période 1800 – 1833 dans la carotte sédimentaire de l'étang de Thau situé sur le littoral Méditerranéen français ; ( $64,7 \pm 7,6 \mu\text{g kg}^{-1}$ ; Léaute 2008), ainsi qu'à celle du plateau continental du Rhône ( $132 \mu\text{g kg}^{-1}$ ; Tolosa *et al.* 1996). Si on intègre les couches jusqu'en 1920 dans notre calcul, les concentrations moyennes pour la somme des HAP ( $\Sigma\text{HAP}_{16} + \Sigma\text{C-HAP}$ ) sont du même ordre de grandeur dans les sédiments de la carotte C1 ( $34,4 \pm 8,8 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) que celles du plateau continental de l'Èbre ( $27 \mu\text{g kg}^{-1}$ ; Tolosa *et al.* 1996), ainsi que dans le fond des carottes de lacs alpins (entre 20 et  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ ; Fernandez *et al.* 2000). Toutefois, calculés ainsi, ces niveaux intègrent les premières décennies de l'industrialisation en Europe (Tableau 19) et ne peuvent pas être considérés comme purement préindustriels. Pour élaborer davantage une telle comparaison, nous avons réalisé des analyses de HAP dans les échantillons

de sédiments du Golfe du Lion en Méditerranée occidentale (il s'agit d'échantillons d'une carotte sédimentaire de plus de 7,5 mètres de longueur prélevée dans le pro-delta du Rhône au cours de la campagne Rhosos et de quelques échantillons de surface présentés plus loin). Les résultats sur les couches profondes de cette carotte RO-KS57 sont également apportés dans le Tableau 19. Il s'avère que la concentration pour la somme des HAP parents et alkylés dans le fond de cette carotte ( $148 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) est relativement élevée. Nous ne disposons pas de la datation précise de cette carotte, cependant les forts taux de sédimentation dans le prodelta du Rhône ( $10 \text{ à } 50 \text{ cm a}^{-1}$  à faible profondeur de 20 m ; Charmasson *et al.* 1998; Radakovitch *et al.* 1999) suggèrent que ce niveau n'est pas purement préindustriel. Il est en effet comparable à ceux déterminés par Tolosa *et al.* 1996 dans le fond de la carotte sédimentaire prélevée sur le plateau continental intégrant toutefois une partie des niveaux post-1850.

Tableau 19 – Niveaux préindustriels mesurés dans des carottes sédimentaires marines et lacustres exprimés en concentrations ( $\mu\text{g kg}^{-1}$  p.s.) et en flux annuels ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ) dans la présente étude ainsi que dans d'autres zones de la Méditerranée et de l'hémisphère Nord en général ; le nombre de HAP considérés est donné à titre indicatif puisqu'il comprend les HAP parents et les séries d'homologues alkylés qui peuvent inclure un ensemble d'isomères

Site	concentration $\mu\text{g kg}^{-1}$	flux $\mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$	nb HAP	Référence
Liban, marge du plateau continental (pré-1852)	$16,1 \pm 4,3$	$11 \pm 3$	25*	Cette étude
Liban, marge du plateau continental (pré-1920)	$34,4 \pm 8,8$	$16 \pm 8$	25*	Cette étude
Rhône prodelta (bas de la colonne RO-KS57)	148,0	–	25*	Cette étude
Rhône plateau continental (pré-1920)	132,0	280	20*	Tolosa <i>et al.</i> 1996
Èbre plateau continental (pré-1920)	27,0	70	20*	Tolosa <i>et al.</i> 1996
Lacs de Montagnes Europe (pré-1900)	20,0 – 100,0	5 – 30	23	Fernandez <i>et al.</i> 2000
France, Étang de Thau (1800-1833)	$64,7 \pm 7,6$	93	13*	Léaute 2008
Mer Baltique (préindustriel)	<100,0	–	35	Ricking et Schulz 2002
NE des États-Unis (1900)	–	24	10	Gschwend et Hites 1981
NE des États-Unis (1822-1842)	–	$2,3 \pm 0,2$	15*	Lima <i>et al.</i> 2003
Stockholm, lac éloigné	–	6 – 9	12*	Elmqvist <i>et al.</i> 2007

\* pérylène et rétène non inclus, \*\* rétène non inclus

Le flux moyen annuel de la somme des HAP parents et alkylés ( $\Sigma\text{HAP}_{16} + \Sigma\text{C-HAP}$ ) sur la période préindustrielle dans la carotte C1 ( $11 \mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ) est comparable aux flux rapportés dans les lacs situés en zones éloignées de sources d'émissions de HAP et dans les lacs de hautes montagnes en Europe recevant principalement les HAP *via* les retombées atmosphériques ( $5 - 30 \mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ) (Tableau 19 ; Fernandez *et al.* 2000; Elmqvist *et al.* 2007). Le flux moyen ( $2,3 \mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  ; corrigé par un facteur de « focusing » de 1,3) enregistré entre 1822 et 1842 dans la rivière du Pettaquamscutt aux États-Unis (Atlantique Nord-Ouest ; Lima *et al.* 2003) est nettement inférieur au flux pré-1850 dans la carotte C1. Même si ce flux ne compte que la somme de 15 HAP, il reste parmi les plus faibles (Tableau 19). Une des

explications peut être que le continent Européen était beaucoup plus densément peuplé que l'Amérique du Nord à cette époque (Elmqvist *et al.* 2007). Les flux moyens ( $\Sigma\text{HAP}_9 + \text{C1-Phen}$ ) calculés pour l'année 1900 par Gschwend et Hites 1981 dans des lacs du NO des États-Unis est déjà un ordre de grandeur plus fort que celui de Lima *et al.* 2003 et se trouvent dans la fourchette de valeurs des zones reculées d'Europe.

Ainsi, on peut retenir une certaine consistance des flux de HAP du fond préindustriel dans les différents sites du monde. Il apparaît que les flux mesurés dans le bassin Levantin sont plus proches des valeurs mesurées dans les zones soumises seulement aux apports atmosphériques (ex. lacs de hautes montagnes) et éloignées des sources urbaines et industrielles. En zones sous influence directe des apports fluviaux (ex. de l'Èbre et du Rhône), en Méditerranée occidentale, les flux préindustriels de HAP sont nettement plus forts.

### 8.2.3. Niveaux dans les sédiments de surface

Les données sur les niveaux actuels de HAP dans les sédiments marins sont nombreuses (Bouloubassi et Saliot 1991; Lipiatou et Saliot 1991b; Bouloubassi et Saliot 1993a; Tolosa *et al.* 1996; Wakeham 1996; Baumard *et al.* 1998d; Woodhead *et al.* 1999; Gogou *et al.* 2000; Guinan *et al.* 2001; Ricking et Schulz 2002; Tronczynski *et al.* 2004; Oros et Ross 2005; Di Leonardo *et al.* 2009; Barakat *et al.* 2011a; Mzoughi et Chouba 2011; Gonul et Kucuksezgin 2012). Ces composés font partie des substances prioritaires dans le cadre de différents programmes de la surveillance de l'environnement marin (CEMP/OSPAR ; MAP/MEDPOL ; DCE ; DCSMM etc.). Dans le présent paragraphe nous limitons la discussion à la présentation des quelques résultats d'analyses de HAP effectués dans les différents échantillons de sédiments de surface de la Méditerranée (échantillons de C1 et échantillons additionnels de la campagne Rhosos dans le Golfe du Lion et du site DYFAMED) ainsi que de quelques références bibliographiques. Dans le Tableau 21 est rassemblée une compilation plus complète pour la Méditerranée. Le niveau mesuré dans C1 apparaît parmi les valeurs les plus faibles rapportées pour l'ensemble de la Méditerranée.

La concentration de la somme des HAP ( $\Sigma\text{HAP}_{16} + \Sigma\text{C-HAP}$ ) atteint  $98 \mu\text{g kg}^{-1}$  à la surface de C1, une valeur comparable à d'autres concentrations rapportées en Méditerranée orientale notamment en mer de Crète (Gogou *et al.* 2000, Tableau 21). Cependant, il faut noter que le niveau en  $\Sigma\text{HAP}_{16} + \Sigma\text{C-HAP}$  dans les sédiments côtiers, aussi fins (plus de 96 % inférieur à  $25 \mu\text{m}$  ; cf par. 3.1) à la surface de la carotte C1 est très faible. Effectivement, en comparaison avec les résultats d'analyse dans les sédiments du Golfe de Lion (sites prodelta du Rhône) et DYFAMED les niveaux de surface de C1 sont 7 à 18 fois plus faibles (Tableau 20).

La station DYFAMED fait partie de l'ensemble des sites d'un réseau de mesures océanographiques dans les mers européennes (Eurosites ). Cette station profonde (2320 m) serait exclusivement soumise aux dépôts atmosphériques (Loÿe-Pilot *et al.* 1986) et est, à priori, représentative d'une faible contamination par les HAP en Méditerranée occidentale. À l'opposé, les stations dans le prodelta du Rhône sont sous l'influence directe des apports

continentaux du Rhône. Les niveaux des HAP dans ces stations sont considérés comme caractéristiques de la contamination chronique intermédiaire, les zones étudiées étant, en effet, sous l'influence des apports continentaux, mais sans présence d'une source proche de la contamination par les HAP (Cathalot soumis). Grâce à l'examen de ces quelques résultats, il apparaît clairement que notre site d'étude n'est pas directement soumis à des émissions de HAP d'origine urbaines et industrielles proches. Des concentrations et des flux sédimentaires de HAP aussi bas indiquent plutôt une source diffuse de ces composés, qui relève de la source chronique à l'échelle globale apportée par l'atmosphère. De plus, notre investigation sur ces composés dans les moules intertidales *Brachidontes variabilis* (cf. partie II de la thèse), organisme filtreur et bon bio-indicateur de la contamination côtière en HAP (Nakhlé 2003) montre clairement que le site de prélèvement de C1 ne se situe pas à proximité d'un « point chaud » local. Les concentrations de HAP dans les moules intertidales dans le sud du Liban sont parmi les plus faibles rapportées dans la région et ont été définies comme niveaux de référence pour le Liban (Cf. partie II).

Tableau 20 – Concentrations de la somme de HAP parents et alkylés dans les sédiments de surfaces des différentes zones de la Méditerranée analysés au cours de cette étude

Carotte	Lieu de prélèvement	Année de prélèvement	Coordonnées	Niveaux (cm)	$\Sigma\text{HAP}_{16} + \Sigma\text{C-HAP}$ ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
C1	Bassin Levantin	2007	33°26'26" N 35°08'20" E	0,9	98
				1,5	77
Rho1	Delta du Rhône	2008	43°13.903N 04°50.457E	1,0	1716
				2,0	1779
RHS-KS57	Delta du Rhône	2008	43°17.106N 04°50.965E	4,0	1343
				16,0	1073
DYFAMED	Mer Ligurienne	2007	43°25.03N 07°51.98E	0,5	691
				1,5	460
				2,0	377

Tableau 21 – Comparaison des concentrations contemporaines ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) de HAP dans la carotte sédimentaire C1 avec d'autres régions du monde, en particulier dans la Méditerranée ; le nombre de HAP considérés comprend le nombre de HAP parents et de séries d'homologues alkylés qui peuvent inclure un ensemble d'isomères

Site	Date de prélèvement	Concentration de surface $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.	nb PAH	Référence
<b>Sédiments côtiers</b>				
Liban, plateau continental	2007	98	25*	Cette étude
Mer de Crète	1994	14,6 – 158,5	25**	Gogou <i>et al.</i> 2000
Méd.E	2001	2,2 – 1056,2	24	Tsapakis <i>et al.</i> 2003
Mer Égée de l'Est (Turquie)	2008	73,5 – 2170	19**	Gonul et Kucuksezgin 2012
France, Baie de Lazaret	1991	86,5 – 48 090	14**	Benlahcen <i>et al.</i> 1997
Rhône, prodelta		1 200 – 2 400		Lipiatou et Saliot 1991b
Rhône, prodelta	2008	1343 – 1716	25*	Cette étude
Golfe du Lion	1987-1994	420 – 760	20*	Tolosa <i>et al.</i> 1996
Èbre, prodelta et plateau	1987-1992	62 – 190	20*	Tolosa <i>et al.</i> 1996
Barcelone, au large	1987-1993	3705	20*	Tolosa <i>et al.</i> 1996
Golfe de Palerme, 712m	2003	<700	16*	Di Leonardo <i>et al.</i> 2009
Golfe de Palerme, 100m	2003	>20 000	16*	Di Leonardo <i>et al.</i> 2009
Canal de Sicile	2004	30 – 406	24	Mzoughi et Chouba 2011
Golfe de Tunis	2004	32 – 709	24	Mzoughi et Chouba 2011
Méd. N-O (mer des Baléares)		0,3 – 100	18	Baumard <i>et al.</i> 1999
Iran, Golfe persique	2009	41,7 – 227,5	14	Mirza <i>et al.</i> 2012
Mer Baltique	1994-1996	4586 – 7813	35	Ricking et Schulz 2002
<b>Sédiments de mer ouverte</b>				
Méd. N-O	1987-1996	150 – 600	20*	Tolosa <i>et al.</i> 1996
Méd. N-O DYFAMED	2007	691	25*	Cette étude
<b>Sédiments de lacs éloignés</b>				
Europe Centrale et de l'Ouest	1993	180 – 1100	23*	Fernandez <i>et al.</i> 1999
Europe de l'Est	1993	13 000 – 18 000	23*	Fernandez <i>et al.</i> 1999
Norvège, Arresjoen	1993	260	23*	Fernandez <i>et al.</i> 1999
<b>Sédiments de lacs urbains</b>				
Egypt, Lac Maryout	2005	106 – 57 800	39	Barakat <i>et al.</i> 2011b
France, étang de Thau	2004-2005	3878	26*	Léaute 2008
<b>Pièges à sédiments</b>				
Méd. N-O (mer Ligurienne), 200m	2000-2002	15 960	35	Deyme <i>et al.</i> 2011
Méd. N-O (mer Ligurienne), 1000m	2000-2002	19 770	35	Deyme <i>et al.</i> 2011

\* pérylène et rétène non inclus, \*\* rétène non inclus

### 8.2.4. Flux de HAP et quantification des tendances temporelles

Dans le paragraphe 8.2.2 nous avons comparé le flux annuel préindustriel de HAP dans la carotte C1 avec d'autres données de la littérature scientifique. Ce flux moyen préindustriel de la somme de HAP parents et alkylés ( $\Sigma\text{HAP}_{16} + \Sigma\text{C-HAP}$ ) reste relativement constant dans toutes les couches avant 1850 dans la C1. Après 1852, le flux de HAP parents augmente en deux phases (Figure 51): d'abord lentement jusqu'à 1892, cette période est caractérisée par une constante du premier ordre  $k_1$  de  $0,0093 \text{ a}^{-1}$  ( $n = 9$ ;  $r^2 = 0,72$ ). Ensuite, pendant la période entre 1901 et 1934, le flux de HAP augmente presque deux fois plus rapidement ( $k_2 = 0,0168 \text{ a}^{-1}$ ;  $n = 8$ ;  $r^2 = 0,88$ ), pour atteindre le flux de  $34,3 \mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  en 1934. Ensuite, le flux des HAP parents n'augmente plus jusqu'aux couches les plus récentes à la surface de la carotte C1 (à la surface le flux est de  $37,3 \mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  et pour la période 1938 – 1999 la moyenne est de  $31,1 \pm 4,2 \mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ;  $n=11$ ).

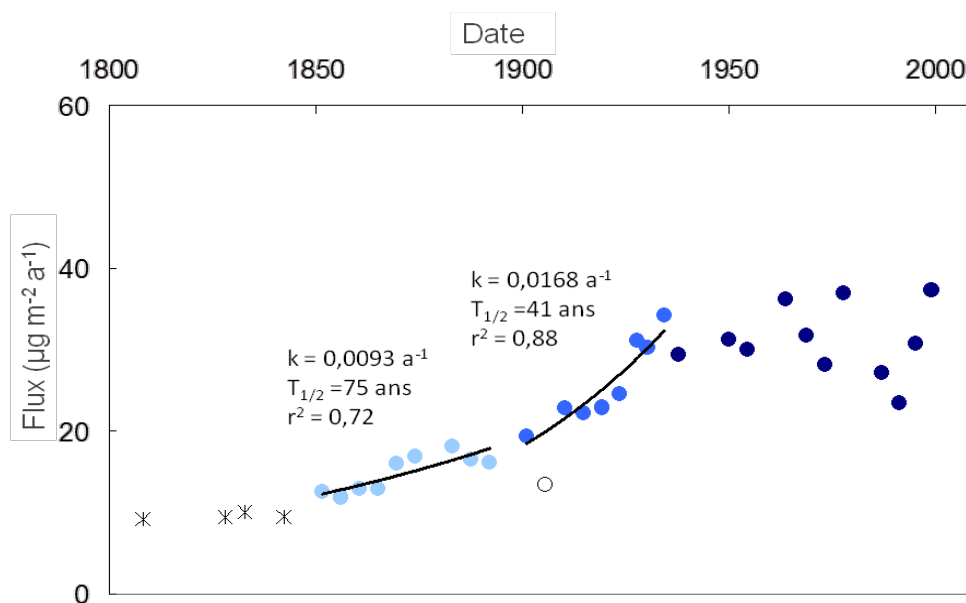


Figure 51 – Tendances d'augmentation des flux des HAP non-substitués ( $\Sigma\text{HAP}_{16}$ ;  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ); quantification des deux phases : la première, représentée par les cercles bleu clair, décrit l'évolution entre 1852 – 1892 ; la deuxième, représentée par les cercles bleu foncé, décrit l'évolution entre 1901 et 1934 ; l'échantillon cercle ouvert est exclu de l'estimation ; pas de tendances significatives pour les autres résultats (représentés par les cercles bleu marine et étoiles)

Dans le cas des homologues alkylés, on n'observe pas de tendance à l'augmentation significative des flux pour la période 1852 – 1890 (Figure 52). Par contre, ce flux double entre 1901 et 1934 et passe de  $8,8 \mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  à  $16,9 \mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  ( $k_2 = 0,0186 \text{ a}^{-1}$ ;  $n = 8$ ;  $r^2 = 0,90$ ). La tendance après 1934 n'est pas nette, mais mis à part les trois pics (en 1950, 1964 et 1999) il est possible que les flux des HAP alkylés continuent à croître lentement dans les sédiments du bassin Levantin (Figure 52).

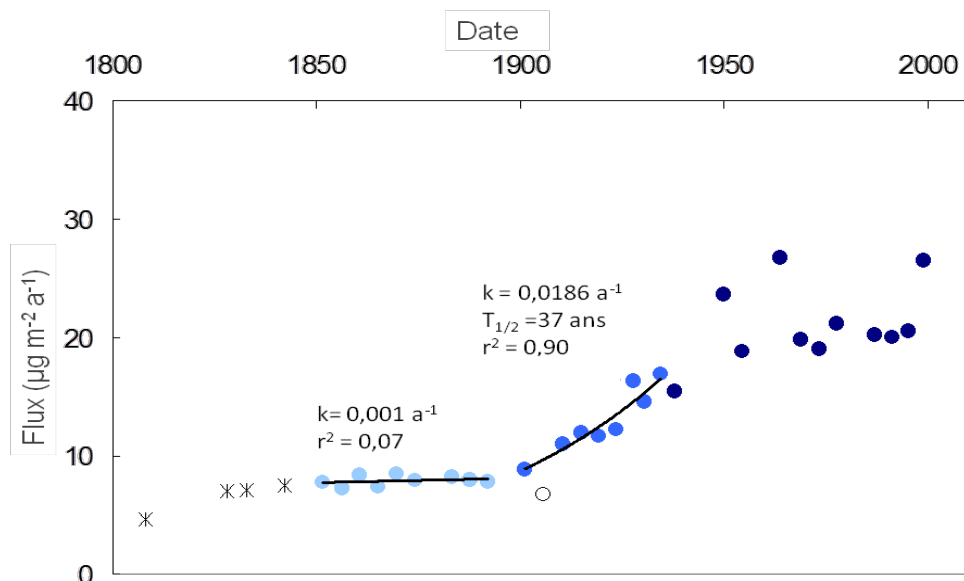


Figure 52 – Tendances des flux de HAP substitués ( $\Sigma\text{C-HAP}$ ;  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ); quantification de deux phases: la première, représentée par les cercles bleu clair, décrit l'évolution entre 1852 – 1892 ; la deuxième, représentée par les cercles bleu plus foncé, décrit l'évolution entre 1901 et 1934 ; l'échantillon cercle ouvert est exclu de l'estimation ; pas de tendances significatives pour d'autres résultats (représentés par les cercles bleu marine et étoiles)

Ces tendances se traduisent par les facteurs d'enrichissement calculés comme le rapport entre le flux préindustriel et les flux post-1852. Les facteurs d'enrichissement à la surface pour les HAP totaux sont compris entre 6 et 3,5 (Figure 53), ce qui se recoupe très bien avec les facteurs obtenus pour le Hg et le Pb.

Malgré des divergences dans certaines parties des profils sédimentaires normalisés du Pb, du Hg et des HAP, un enrichissement est bien mis en évidence. La similitude des facteurs d'enrichissement suggère une origine commune à partir de l'ère industrielle, à savoir, la combustion du charbon. De telles conclusions ont précédemment été proposées par Lamborg *et al.* 2002; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011; Heimbürger *et al.* 2012 pour interpréter les profils de Pb et de Hg dans diverses zones du globe. Dans notre étude, un élément complémentaire essentiel, à savoir le profil de la somme des HAP, permet d'appuyer cette hypothèse dans le bassin Levantin. Quant aux disparités dans les profils, nous les attribuons aux variations des sources secondaires spécifiques à chacun des contaminants (Pb, Hg et famille des HAP).



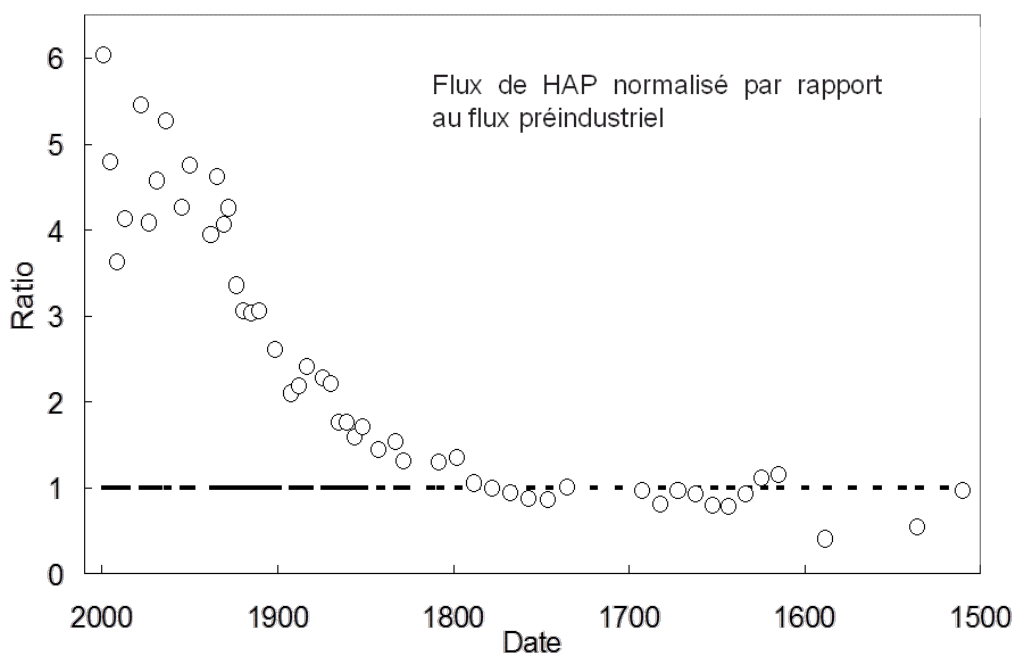


Figure 53 – Le ratio d'enrichissement de flux normalisé par rapport au flux moyen pré -1850 pour la somme des HAP parents et alkylés ( $\Sigma\text{HAP}_{16} + \Sigma\text{HAP}$ ); les dates inférieures à 1850 sont apportées seulement à titre indicatif

Malgré un nombre de données important sur les flux sédimentaires de HAP, un bilan global pour ces composés est difficile à obtenir. À l'échelle de la Méditerranée, un tel bilan est également nécessaire. Dans le Tableau 22 sont rassemblées quelques données sur les flux contemporains en HAP dans les divers sites au monde. Ces données couvrent une large gamme dans des environnements caractérisés par divers degrés d'urbanisation et d'industrialisation. La carotte sédimentaire C1 affiche un flux de surface pour l'ensemble des HAP parents et alkylés ( $\Sigma\text{HAP}_{16} + \Sigma\text{C-HAP}$ ) de  $65 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ . Ce flux se situe dans les intervalles des dépôts atmosphériques secs et humides contemporains en Méditerranée orientale et occidentale (Grimalt *et al.* 1988; Lipiatou et Albaiges 1994; Tsapakis *et al.* 2006) ainsi que dans les aires maritimes ouvertes de la Méditerranée du Nord Ouest (Lipiatou et Saliot 1991b; Tolosa *et al.* 1996). Il est également du même ordre de grandeur que ceux estimés dans des zones soumises exclusivement à l'apport atmosphérique tel que les lacs de hautes montagnes éloignés des zones urbaines en Europe, en Norvège, en Suède et aux Etats-Unis (Cf. Tableau 22). Cette étude comparative met en évidence l'aspect régional et global des apports de HAP vers le bassin Levantin, également souligné pour le plomb et le mercure. Ces flux sont effectivement de l'ordre de ceux retrouvés en zone peu contaminée et cela même sans prendre en considération le facteur de « focusing », donc en prenant le flux maximal. Les apports locaux semblent donc faibles en valeurs absolues mais en valeurs pondérées par rapport au bilan des flux vers le bassin Levantin, l'influence de tels apports peut être significative dans une zone si faiblement contaminée.

En comparaison avec les résultats d'expériences de pièges à sédiments, le flux de surface de C1 est près de 4 fois moins important que celui calculé pour les pièges déployés à 200 m de

profondeur sur le site DYFAMED en Méditerranée du Nord Ouest (Deyme *et al.* 2011) mais 6,5 fois plus élevé que celui mesuré au large de la Méditerranée orientale avec des pièges installés à 250 m de profondeur (Tsapakis *et al.* 2006). Dans le cas de C1, le flux de HAP (non corrigé pour le « focusing ») arrivant à la colonne sédimentaire représenterait 6,6% du flux atmosphérique total en Méditerranée orientale tel que calculé par Tsapakis *et al.* 2006.

Étant donné les directions dominantes des masses d'air et l'ampleur des émissions européennes avant la mise en place de la législation sur les émissions dans les années 1970 (Shatalov *et al.* 2004), il semble que l'Europe soit un contributeur éminent des apports en HAP dans le bassin Levantin. De plus, les pays d'Europe Centrale et de l'Est ne suivent pas le même historique que les autres pays européens et ce n'est qu'à partir des années 1990 que les technologies et législations conduisant à la diminution des émissions de HAP ont été mises en œuvre (Pacyna *et al.* 2003). Par exemple, en 2002, plus de 60% des besoins énergétiques de la Pologne sont encore couverts par le charbon (Paszczka 2003). Les flux contemporains mesurés dans les lacs de hautes montagnes en Europe de l'Est (les montagnes Tatra) témoignent de cela puisqu'ils diffèrent d'un ordre de grandeur avec ceux mesurés dans l'Europe de l'Ouest dans les années 1990 (Fernandez *et al.* 1999).

Il apparaît que les résultats d'analyses de HAP dans la carotte sédimentaire C1 dans le bassin Levantin, reflètent l'historique des apports atmosphériques sans doute principalement en provenance de l'Europe. Les sources locales ou liées à l'accroissement du trafic maritime semblent néanmoins influencer les apports récents en HAP dans les sédiments du bassin Levantin.

Tableau 22 – Comparaison des flux contemporains ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ ) de HAP dans la carotte sédimentaire C1 avec d'autres régions du monde ; le nombre de HAP considérés comprend le nombre de HAP parents et de séries d'homologues alkylés qui peuvent inclure un ensemble d'isomères

Site	Date de prélèvement	Flux (surface) $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$	Nb HAP	Référence
<b>Flux en Méditerranée</b>				
Sédiments côtiers				
Liban, plateau continental	2007	65	25*	Cette étude
Rhône, prodelta	1983 – 1988	4910 – 17 980	14	Lipiatou et Saliot 1991b
Golfe du Lion	1987 – 1994	290 – 680	20*	Tolosa <i>et al.</i> 1996
Èbre, prodelta et plateau	1987 – 1992	120 – 750	20*	Tolosa <i>et al.</i> 1996
France, Étang de Thau	2004 – 2005	700 – 8 310	19*	Léaute 2008
Sédiments au large				
Méditerranée du N-O	1987 – 1996	10 – 190	20*	Tolosa <i>et al.</i> 1996
Dépôts atmosphériques				
Méditerranée du N-O		30 – 160		Grimalt <i>et al.</i> 1988; Lipiatou et Albaiges 1994
Méd. E (mer Ionienne) DS	2000 – 2002	166	35	Tsapakis <i>et al.</i> 2006
Méd. E (mer Ionienne) DH	2000 – 2002	58	35	Tsapakis <i>et al.</i> 2006
Méd. E (mer Ionienne) DAT	2000 – 2002	959	35	Tsapakis <i>et al.</i> 2006
Pièges à sédiments				
Méd. N-O (mer Ligurienne, 200 m)	2000 – 2002	269	35	Deyme <i>et al.</i> 2011
Méd. N-O (mer Ligurienne, 1000 m)	2000 – 2002	229	35	Deyme <i>et al.</i> 2011
Méd. E (mer Ionienne, 250 m)	2000 – 2002	10	35	Tsapakis <i>et al.</i> 2006
Méd. E (mer Ionienne, 1500 m)	2000 – 2002	8	35	Tsapakis <i>et al.</i> 2006
<b>Flux dans d'autres sites</b>				
Sédiments estuariens				
E-U, estuaire Pettaquamscutt	1999	2 000 – 3 000	15*	Lima <i>et al.</i> 2003
Sédiments de lacs éloignés				
Europe (Ouest et Centrale)	1993	44 – 150	23*	Fernandez <i>et al.</i> 1999
Europe de l'Est	1993	960 – 1 700	23*	Fernandez <i>et al.</i> 1999
Norvège, Arresjoen	1993	6	23*	Fernandez <i>et al.</i> 1999
Stockholm	2005	40	12*	Elmquist <i>et al.</i> 2007
N-E des États-Unis	1978 – 1980	122	10	Gschwend et Hites 1981
Sédiments de lacs urbains				
N-E des États-Unis	1978 – 1980	122	10	Gschwend et Hites 1981
Dépôts atmosphériques				
États-Unis		4 – 150		Gschwend et Hites 1981

\* pérylène et rétène non inclus, \*\* rétène non inclus

DS: dépôts secs, DH: dépôts humides, DAT: dépôts atmosphériques totaux

## 8.2.5. Identification et évolution des sources de HAP dans le bassin Levantin

### 8.2.5.1. Empreintes et indices géochimiques

Dans l'ensemble, malgré les phénomènes de dégradation (photolytique, chimique ou microbienne) (Budzinski *et al.* 1998; Johnsen *et al.* 2005; Tang *et al.* 2005), les assemblages des HAP dans les sédiments tendent à être persistants. Cette persistance est d'autant prononcée que la colonne sédimentaire est anoxique (Neff 2002). Les assemblages de HAP étant constitués de combinaisons de milliers de composés individuels, la caractérisation d'un échantillon donné nécessite un choix de composés majoritaires ayant des propriétés bien spécifiques. Une caractérisation de la composition utilisant ces composés permet en général de définir des sources probables et de suivre leur évolution dans les archives sédimentaires.

Dans les paragraphes précédents, nous avons effectué un examen préliminaire consistant à définir les proportions de HAP d'origine pétrolière et ceux issus de la combustion. Ces derniers se sont avérés être prédominants tout le long de la carotte C1. Dans le présent paragraphe, nous allons suivre l'évolution de quelques ratios « diagnostiques » de HAP tout le long dans la carotte C1. Le principe est d'étudier le rapport des concentrations de composés ayant des origines différentes et des degrés de réactivité contrastés. Cette analyse fournira des renseignements complémentaires. Toutefois, l'utilisation de tels rapports pour distinguer les sources de HAP dans les sédiments demande une compréhension approfondie des processus qui peuvent influencer sur leur composition dans le compartiment sédimentaire (Yunker *et al.* 2002) limitant ainsi l'interprétation de ces rapports.

Dans un premier temps nous allons étudier les ratios isomériques de poids moléculaires variables de HAP parents :  $B[a]An/(B[a]An+Chr)$ ,  $IPy/(IPy+BghiP)$  et  $Ant/(Ant+Phe)$ . Ces rapports ont été proposés comme indices pour distinguer les HAP issus de sources pétrolières et ceux issus de la combustion de charbon (Budzinski *et al.* 1997; Baumard *et al.* 1998d; Yunker *et al.* 2002). Les profils de ces trois ratios sont présentés dans la Figure 54.

Les profils de  $B[a]An/(B[a]An+Chr)$ ,  $IPy/(IPy+BghiP)$  montrent des intervalles de variations très étroits dans C1. Le long de C1, ces ratios varient respectivement dans les intervalles suivants: 0,34 – 0,51, 0,58 – 0,63. Pour le rapport  $B[a]An/(B[a]An+Chr)$ , une valeur inférieure à 0,2 indique la présence de pétrole tandis qu'une valeur supérieure à 0,35 suggère une source de HAP pyrolytiques et une valeur se situant entre les 2 indique un mélange des deux sources (Yunker *et al.* 2002). Quant au rapport  $IPy/(IPy+BghiP)$ , il indique des HAP provenant de pétrole non brûlé quand il est inférieur à 0,4, de la combustion de bois ou de charbon quand il est supérieur à 0,5, et de la combustion du pétrole quand il se situe dans l'intervalle 0,4 – 0,5 (Sicre *et al.* 1987; Gogou *et al.* 1996; Baumard *et al.* 1998d; Yunker *et al.* 2002). Ces ratios permettent de caractériser l'ensemble des couches de cette carotte sédimentaire par une prédominance des HAP résultant de processus de combustion autant dans le fond préindustriel que dans la période ultérieure. Cependant, en termes de variation du type de combustibles, nous constatons que ces ratios ne sont pas concluants et créent même une ambiguïté dans

l'interprétation. Par exemple, le ratio  $IPy/(IPy+BghiP)$  suggère que la combustion de charbon et de bois tout le long de la période couverte par C1. Nous notons cependant un saut important vers 20 cm ce qui correspondrait à 1850. Sans toutefois pouvoir expliquer un changement aussi brusque avec certitude, il s'agirait selon toute logique d'un passage très rapide à l'ère du charbon.

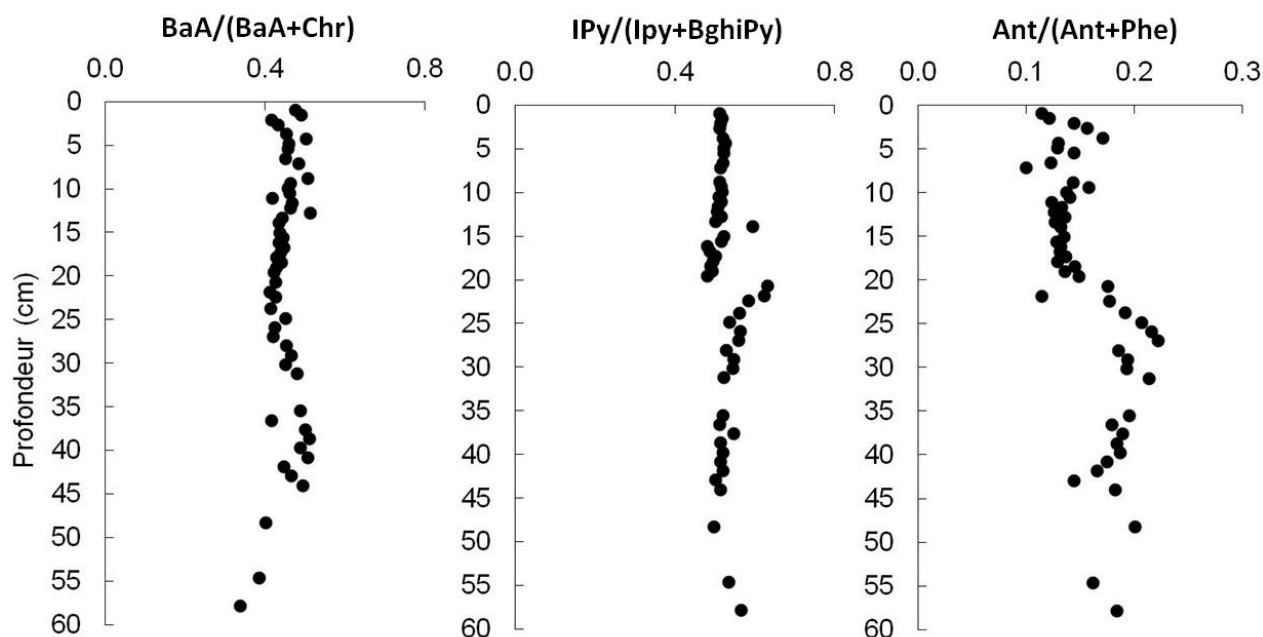


Figure 54 – Profils en fonction de la profondeur des ratios de source :  $B[a]A/(B[a]A+Chr)$ ,  $IPy/(IPy+BghiPy)$ ,  $Ant/(Ant+Phe)$

Le profil du ratio  $Ant/(Ant+Phe)$  dans C1 est beaucoup plus riche que les précédents et exhibe beaucoup plus de changements. L'un des plus importants est noté entre 27 cm et 20 cm et il est tracé par un grand nombre de points, mettant en évidence l'étendue temporelle de cette transition. Il est suivi d'une phase où les valeurs sont constantes entre 20 cm et 10 cm puis le profil présente une variabilité accrue dans les 10 cm de surface. Généralement, le ratio  $Ant/Ant+Ph$  révèle la présence de HAP d'origine pétrolière quand il est inférieur à 0,1, et une prédominance de HAP issus de la combustion lorsqu'il est supérieur à 0,1 (Budzinski *et al.* 1997). Des matériaux de références analysés en laboratoire (LBCO-Ifremer-Nantes) donnent des valeurs de 0,19, 0,11, 0,003 pour la combustion de charbon (résidu de houille industrielle), les particules urbaines (SRM 1649) et les particules diesel (SRM 1650), respectivement. D'après ces valeurs de références il semble que la prédominance des HAP issus de la combustion dans C1 est réaffirmée. Le ratio  $Ant/(Ant+Phe)$  enregistré entre 20 cm et 10 cm correspondant à la période 1850 – 1928 n'est pas tout à fait cohérent avec la valeur définie pour la combustion de charbon attendue pour cette période. Mais, il apparaît clairement que la transition entre 27 cm et 20 cm s'inscrit dans le cadre du basculement progressif vers une nouvelle source d'énergie qui commence vers 1800 dans le bassin Levantin, à savoir le charbon.

Nous nous intéressons aussi aux ratios utilisant des composés parents et leurs homologues alkylés. La pertinence de leur utilisation pour suivre l'évolution des sources de HAP a été démontrée dans plusieurs études (Youngblood et Blumer 1975; Gschwend et Hites 1981; Benner *et al.* 1995; Yunker *et al.* 2002; Léaute 2008). Nous avons d'abord sélectionné des ratios de triméthylphénanthrènes C3-Phe/(C3-Phe+Phe) et de diméthylchrysènes C2-Chr/(C2-Chr+Chr). Les profils des deux ratios en fonction de la profondeur sont dressés dans la Figure 55.

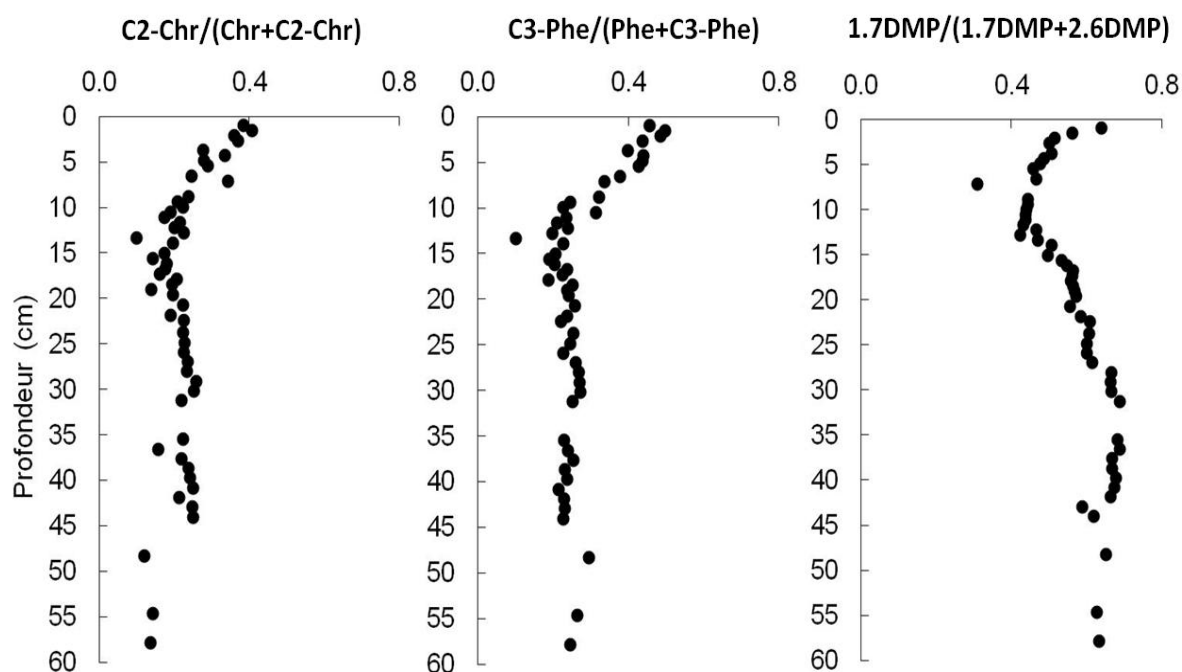


Figure 55 – Profils en fonction de la profondeur des ratios de source: C2-Chr/(Chr+C2-Chr), C3-Phe/(Phe+C3-Phe), 1,7DMP/(1,7DMP+2,6DMP)

Les deux ratios C3-Phe/(C3-Phe+Phe) et C2-Chr/(C2-Chr+Chr) varient quasiment de la même manière. Nous observons, pour les deux ratios, une valeur presque constante en dessous de 10 cm ( $\sim 0,2$ ) suivie d'une augmentation régulière jusqu'à la surface qui permet d'atteindre des valeurs de 0,4 et 0,5 pour C2-Chr/(C2-Chr+Chr) et C3-Phe/(C3-Phe+Phe) respectivement. Le changement observé commence en 1934 et coïncide avec la phase qui est caractérisée par de multiples variations de concentrations et par le découplage des HAP parents et alkylés. Ces ratios indiquent un déclin relatif de l'utilisation du charbon au profit du pétrole. Dans les trois derniers horizons de la carotte C1, les ratios C2-Chr/(C2-Chr+Chr) sont plus faibles et semblent indiquer une influence plus importante de la combustion du bois. Par ailleurs, les chrysènes sont reconnus pour leur grande stabilité et leurs ratios sont utilisés comme un bon indicateur de sources (Douglas *et al.* 1996; Simo *et al.* 1997; Christensen *et al.* 2004). Il a été démontré que le chrysène est photostable alors que le phénanthrène réagit aux UV-visibles (Simo *et al.* 1997). De même, il est avéré qu'un nombre de noyaux aromatiques plus élevé permet de rendre un composé plus récalcitrant à une dégradation biologique (Budzinski *et al.*

1998). La similitude des profils pour les deux ratios suggère donc une très faible dégradation des phénanthrènes dans la carotte C1. Ceci est également démontré dans le paragraphe 8.2.5.2.

Le ratio de dimethylphenantrènes (DMP) spécifiques, le  $1,7\text{DMP}/(1,7\text{DMP}+2,6\text{DMP})$ , a été également utilisé pour compléter cette étude en mettant en évidence la transition bois/combustibles fossiles. En général, la prédominance du 1,7DMP est attribuée à la combustion du bois tel que le chêne et le pin et sert en tant que marqueur pour cette source de HAP (Laflamme et Hites 1978; Simoneit et Mazurek 1982; Benner *et al.* 1995; Léaute 2008). Le 2,6DMP, a été plutôt associé à la combustion de fuels fossiles et particulièrement aux émissions de véhicules à moteurs (Benner *et al.* 1995). De ce fait, l'intervalle de 0,70 – 0,90 est généralement utilisé pour indiquer la combustion du bois et les valeurs de approximations inférieures à 0,45 et égales à 0,62 pour indiquer les émissions résultants du trafic routier et de la combustion du charbon respectivement (Grimmer *et al.* 1983; Benner *et al.* 1989; Benner *et al.* 1995). Cependant, les dimethylphenantrènes sont présents aussi dans le pétrole brut, les bitumes et kérogènes qui en sont des sources (Budzinski *et al.* 1995). Leurs proportions varient avec la maturation. Les valeurs de  $1,7\text{DMP}/(1,7\text{DMP}+2,6\text{DMP})$  se situant dans l'intervalle étendu de 0,42 – 0,82 peuvent aussi indiquer la présence de pétrole brut dans les sédiments (Budzinski *et al.* 1995). Par suite, toute valeur dans cet intervalle est susceptible d'indiquer un mélange de HAP pyrogénique/pétrogénique.

Le profil du ratio  $1,7\text{DMP}/(1,7\text{DMP}+2,6\text{DMP})$  montre un fond préindustriel en dessous de 28 cm (<1800) qui se caractérise par la plus haute contribution de 1,7DMP avec un ratio variant entre 0,61 et 0,69 suivi d'une phase (27 – 13 cm) correspondant à l'ensemble du XIX<sup>ème</sup> siècle où la proportion diminue jusqu'à 0,42. Il apparaît que le fond préindustriel (<1800) reflète bien la combustion du bois. La contribution de HAP issus de la combustion du charbon est observée au cours du siècle suivant. Dans les couches superficielles de C1, on remarque une stabilisation entre 13 et 7 cm (entre 1910 et 1954) puis une inversion de la tendance vers l'augmentation particulièrement accentuée dans les 2 derniers centimètres (à partir de 1973), permettant de retrouver les valeurs mesurées dans le fond préindustriel (de 0,51 à 0,64). Cette tendance mérite une attention particulière considérant que ce ratio devrait théoriquement diminuer avec l'augmentation des émissions de HAP issus du trafic d'automobiles. La question des apports en pétrole brut peut se poser ici, mais elle n'est pas confirmée à priori par l'ensemble des autres indicateurs de sources. L'autre alternative serait un retour considérable au chauffage au feu de bois ou encore l'augmentation régulière des surfaces d'aires boisées ravagées par les feux de forêts (Alexandrian *et al.* 1998; Shakesby 2011). Enfin, l'utilisation du ratio des DMP a été critiqué suite à une expérience de biodégradation de pétrole menée en laboratoire (Budzinski *et al.* 1998). Lors de cette étude, une différence remarquable apparaît entre la stabilité du 1,7DMP et du 2,6 DMP, beaucoup plus labile, ce qui peut mener par défaut à une signature de combustion de biomasse (Budzinski *et al.* 1998; Mazeas *et al.* 2002). Ce biais n'est néanmoins pas considéré dans notre analyse puisque le ratio  $1,7\text{DMP}/(1,7\text{DMP}+2,6\text{DMP})$  ne subit pas une augmentation systématique en profondeur qui serait indicatrice d'une décomposition du 2,6DMP en profondeur. De plus, en ce qui concerne l'augmentation du ratio observée à la

surface, la source de HAP suspectée est effectivement liée à un processus de combustion et cela en concordance avec le profil obtenu pour le rétène (Cf. Figure 57).

Pour l'ensemble de ces ratios, les valeurs mesurées dans C1 ne sont pas toujours celles qui sont attendues selon les données de référence de la littérature. Mais, il faut garder en mémoire que ces données sont fournies à titre indicatif et sont souvent le résultat d'études expérimentales effectuées dans les conditions bien définies. Il en est autrement dans l'environnement naturel et la complexité des mélanges de HAP parvenant à un site donné ne saurait être facilement interprétée. De plus, entre la source et le dépôt, les ratios ne sont pas forcément conservés notamment quand les composés utilisés n'ont pas la même réactivité. Malgré les réserves que l'on peut avoir sur l'utilisation des ratios présentés ci-dessus, ils demeurent de bons outils diagnostiques notamment si l'on en considère plusieurs dans l'analyse. Ainsi, le recoupement des informations obtenues pour C1 nous a permis de situer le passage du bois au charbon vers le début du XIX<sup>ème</sup> siècle soit bien avant la révolution industrielle et celui du charbon vers les combustibles fossiles liquides aux alentours de 1940, ce qui est consistant avec les données rapportées dans des études similaires menées dans d'autres régions.

#### 8.2.5.2. Profils des abondances de HAP individuels

Dans la partie qui suit, nous allons apprécier les variations de certains composés ayant des profils typiques des HAP parents et d'autres présentant des profils plus particuliers exprimés en abondance par rapport à la totalité des HAP analysés (incluant les HAP parents et alkylés plus les composés d'origine diagénétique plus la somme des composés de  $m/z = 302$ , le picène et le 252). Ceci mettra en évidence les comportements individuels de chacun de ces composés en « normalisant » sur l'ensemble des HAP.

#### Profils d'abondance du phénanthrène et du benzo[a]pyrène

Le profil d'abondance du phénanthrène (Figure 56) ne montre pas de variations notables le long de la carotte C1, ce qui suggère sa présence ubiquitaire, indépendamment des basculements historiques entre les sources énergétiques prédominantes. Ceci implique également que les processus diagénétiques de dégradation ne sont pas significatifs dans notre site d'étude. Enfin, l'abondance relative du phénanthrène est faible ( $\bar{X} = 4,13 \pm 0,63$ ), ce qui est caractéristique d'une zone où les apports en HAP par la phase gazeuse ne sont pas significatifs, contrastant ainsi avec les résultats trouvés en mer ouverte dans la Méditerranée orientale (Tsapakis *et al.* 2003).

Le B[a]Py montre des tendances nettes (Figure 56). Son abondance varie entre 0,9 et 4,5 % et montre une valeur quasi constante en dessous de 20 cm suivi d'une augmentation entre 20 cm et 9 cm. Son abondance se stabilise dans l'intervalle 9 – 4 cm et se décline dans les derniers 4 cm. La contribution maximale de B[a]P est observée sur la période 1938 – 1973 et ceci est consistant avec ce qui est observé pour l'abondance de l'ensemble des 16 HAP parents. La diminution nette en abondance dans les quatre premiers centimètres est également commune



aux HAP parents analysés. En réalité, bien que dans l'absolu la concentration en  $\Sigma\text{HAP}_{16}$  augmente, en relatif (sur la somme des HAP), elle diminue puisque le rétène masque toutes les tendances (Cf. par. 8.2.5.2). Il y aurait une autre raison pour expliquer la diminution du B[a]Py et des HAP parents en général et, particulièrement les composés à haut poids moléculaire visés par les législations mises en place dans les années 1970. En effet, le B[a]Py représente principalement les émissions issues de la combustion de charbon. Par exemple, 90 % du B[a]Py a été attribué à cette source en 1968, aux États-Unis (U.S.EPA. 1975). Il apparaît par ailleurs que les composés qui ne varient pas en surface tel que le phénanthrène montrent un tel profil d'abondance parce que leurs concentrations augmentent de la même manière que le rétène. Une source commune avec le rétène serait envisageable pour ces composés.

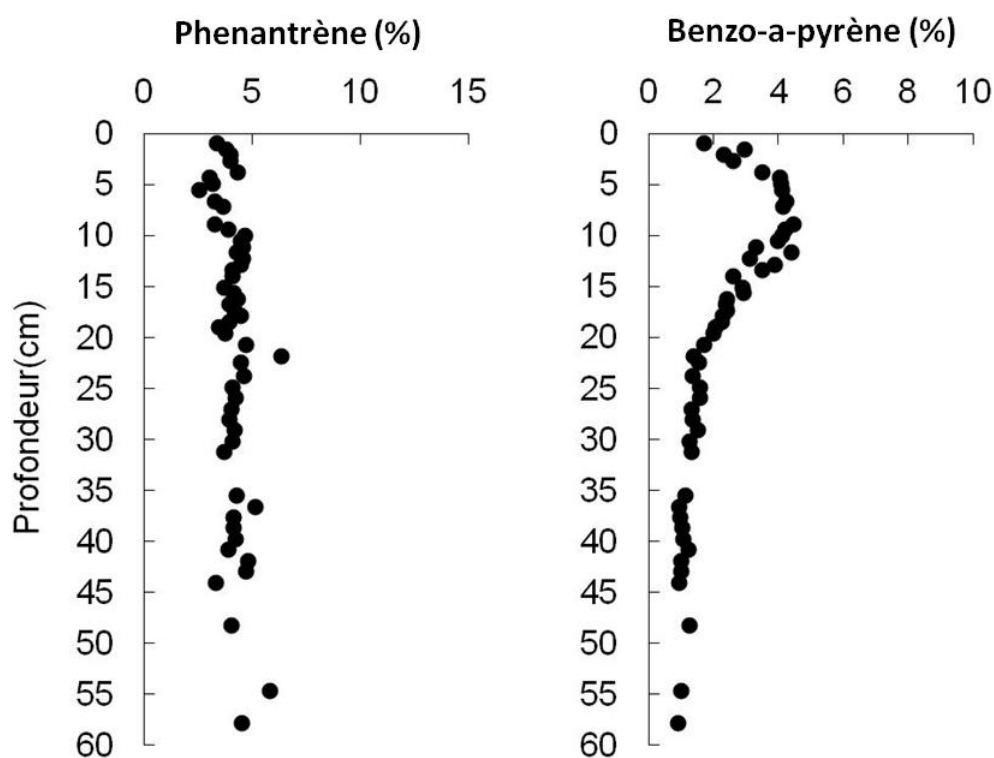


Figure 56 – Profils des abondances exprimées par rapport aux HAP totaux (somme des HAP parents, alkylés, rétène, pérylène, picène et 252) en fonction de la profondeur du phénanthrène et du benzo[a]pyrène

### Profils d'abondance du rétène, pimanthrène et pérylène

Le rétène (1-méthyl-7-isopropyl-phénanthrène) a été proposé comme traceur de la combustion de bois provenant de conifères (Ramdahl 1983) mais il est aussi formé lors de la dégradation naturelle de l'acide abiétique présent dans la résine des conifères (Laflamme et Hites 1978; Lima *et al.* 2003). Sa présence en milieu marin ou lacustre serait donc possiblement diagénétique dans le cas où le site d'étude recevait des apports de débris de plantes terrestres. Par exemple, aux lacs Malawi et Victoria, en Afrique de l'Est, l'augmentation du rétène dans les sédiments récents a été attribuée entre autre à l'érosion du sol dû à la déforestation et aux

activités humaines (Lipiatou 1996; Castaneda *et al.* 2011). De même, des modifications dans le bassin versant de l'étang de Thau ont été proposées pour expliquer le profil du rétène dans ce dernier (Léaute 2008). Alternativement, la présence de ce composé indiquerait forcément une source de combustion de bois naturelle (feux de forêts) ou anthropique (chauffage résidentiel). Laflamme et Hites 1978 ont fait le lien entre la présence du rétène et celle du pimanthrène (1,7DMP) qui dérive de l'acide pimarique, également présent dans les résines de conifères. Les profils d'abondance de ces deux composés sont présentés dans la Figure 57. Bien que les intervalles de valeurs pour ces abondances soient très différents, on note certaines similarités dans les profils. Les abondances des deux composés varient peu en dessous de 20 cm et augmentent significativement en surface (4 derniers centimètres). Nous observons, pour le rétène uniquement, une augmentation des niveaux entre 20 et 10 cm de profondeur. Dans ce contexte, il est important de mentionner que chacun des deux composés a d'autres origines possibles que la combustion de bois (Gogou *et al.* 2000). Un découplage entre les deux profils peut résulter de ce fait.

Le rétène révèle une concentration maximale à la surface de  $67,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ , ce qui compte pour 38 % de l'ensemble des HAP analysés (somme des HAP parents, alkylés, rétène, pérylène, picène et 252). Des concentrations et des pourcentages similaires ( $52 \mu\text{g kg}^{-1}$  ; 40 %) ont été rapportés dans des sédiments de surface dans la mer de Crète qui ne sont pas soumis à des apports fluviaux importants (Gogou *et al.* 2000) mais également dans le delta du Rhône, directement sous l'influence du Rhône ( $13 - 68 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) (Bouloubassi *et al.* 1997). Ainsi, les apports terrigènes ne sauraient être la seule source de rétène. Notre site de prélèvement reçoit des quantités considérables de sédiments et débris du Nil et les résultats de l'analyse du  $\delta^{13}\text{C}$  ont montré que les plantes terrestres constituent une proportion importante du carbone organique total dans C1. Néanmoins, l'aspect du profil augmentant vers la surface nous pousse à écarter la piste diagénétique. Il semble plutôt que les deux composés : pimanthrène et le rétène indiquent les apports d'HAP dans les sédiments du bassin Levantin dus aux récents feux de forêts dans la région méditerranéenne.

En effet, les feux de forêts ont connu une augmentation en nombre et en ampleur dans la région méditerranéenne de l'Europe depuis les années 1960 (Shakesby 2011). Parmi les facteurs qui ont participé à cette augmentation, on cite le réchauffement, la sécheresse générale (Cf. schéma des zones ayant un climat méditerranéen ; Figure 47) ainsi que des facteurs socio-économiques divers (Shakesby 2011). Ces feux de forêts seraient donc indirectement dus à l'activité humaine bien qu'ils ne soient pas tous intentionnellement déclenchés. Il est important de noter que ces apports viennent majoritairement des pays du Nord et de l'Ouest de la Méditerranée.

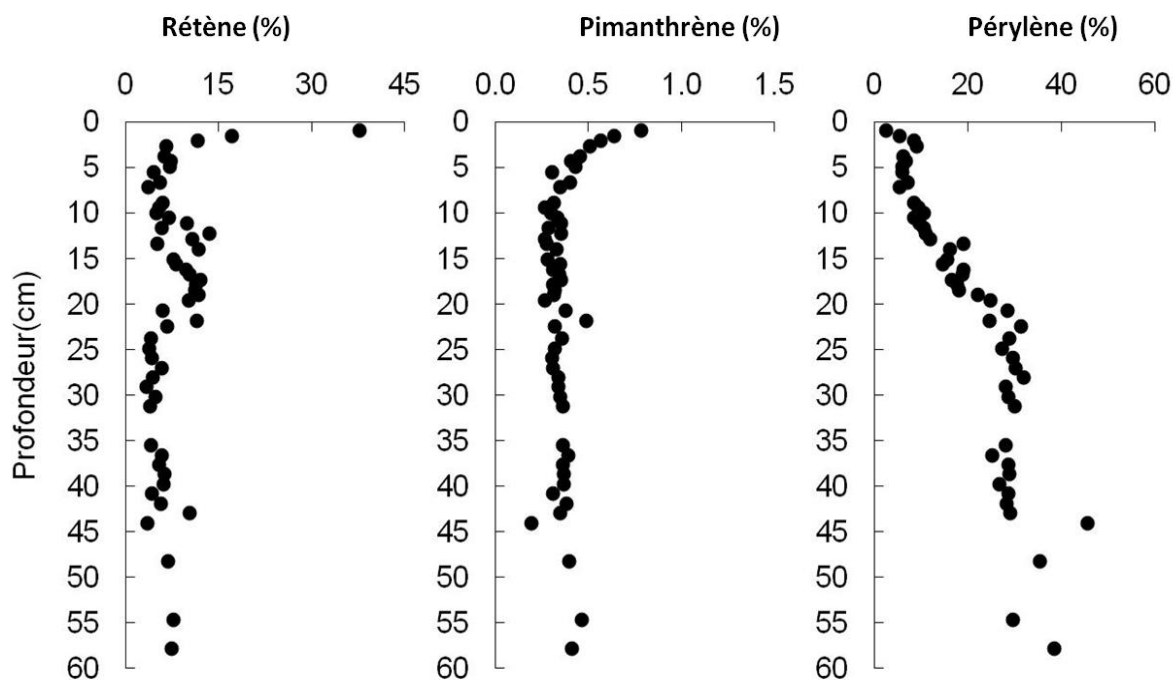


Figure 57 – Profils des abondances (%) exprimées par rapport aux HAP totaux (somme des HAP parents, alkylés, rétène, pérylène, picène et 252) en fonction de la profondeur du rétène, pimanthène et pérylène

Le pérylène montre un profil d'abondance très différent des autres HAP (Figure 57). L'origine du pérylène est encore un sujet de recherche (Grice *et al.* 2009). Des concentrations élevées de pérylène ont été associées d'une part au processus de combustion et d'autre part à une origine biogénique (Venkatesan 1988). En effet, formé par la dégradation de précurseurs d'origine biogénique, il constitue parmi les HAP, le composé diagénétique le plus commun. Un enrichissement en pérylène a été signalé dans des milieux aquatiques à haute activité biologique ce qui en ferait un traceur de la dégradation de matière organique autochtone telle que les diatomées (Venkatesan 1988). Il a été également associé à des apports continentaux ce qui en a fait un traceur de l'influence terrigène (Wakeham *et al.* 1979; Budzinski *et al.* 1997; Luo *et al.* 2006). Dans la mer de Crète, une comparaison entre des sédiments côtiers et des sédiments du large a démontré que les premiers étaient plus enrichis en pérylène en mettant en évidence le rôle des apports terrigènes (Gogou *et al.* 2000). Plus récemment, des auteurs ont utilisé l'approche produit-précurseur avec des quinones aromatiques ayant le squelette carbone du pérylène. La présence de pérylène a été ainsi reliée à un champignon responsable de la dégradation du bois (Grice *et al.* 2009).

Le pérylène est détecté dans toutes les couches de la carotte C1 et le profil de son abondance par rapport au total des HAP (somme des HAP parents, alkylés, rétène, pérylène, picène et 252) (Figure 57) montre une augmentation de 20 fois en profondeur (2,4 à 45 %). Typiquement, ce genre de profil est consistant avec une origine diagénétique et indique bien que des précurseurs de pérylène sont apportés dans la colonne d'eau puis dans les sédiments à ce site. Baumard *et al.* 1998b stipulent qu'une proportion de pérylène sur la somme des HAP penta-aromatiques supérieure à 10% indique la prédominance de la source diagénétique sur les

processus de combustion. Dans la carotte C1, cela était le cas dans tous les horizons. Ceci soutient l’hypothèse de l’origine diagénétique pour le pérylène dans notre site d’étude contrairement aux conclusions admises pour le delta du Rhône (Lipiatou et Saliot 1992) et dans la mer de Crète (Gogou *et al.* 2000), à savoir une prédominance des apports de pérylène issus de la combustion.

### Profils d’abondance des HAP à six cycles : $m/z=302$

Parmi les composés de haut poids moléculaire que nous avons analysés, nous avons pu identifier des composés à six noyaux aromatiques ( $m/z=302$  ;  $C_{24}H_{14}$ ) dont la toxicité est avérée (Allen *et al.* 1998; Durant *et al.* 1998). Ces composés sont rarement analysés malgré un potentiel mutagène largement supérieur à celui du benzo[*a*]pyrène pour certains. Ils ont été identifiés dans les particules urbaines à des concentrations supérieures à  $3000 \mu\text{g kg}^{-1}$  et leur présence a été rapportée dans des milieux marins, riverains et lagunaires (Canton et Grimalt 1992; Tronczynski *et al.* 1999; Léaute 2008).

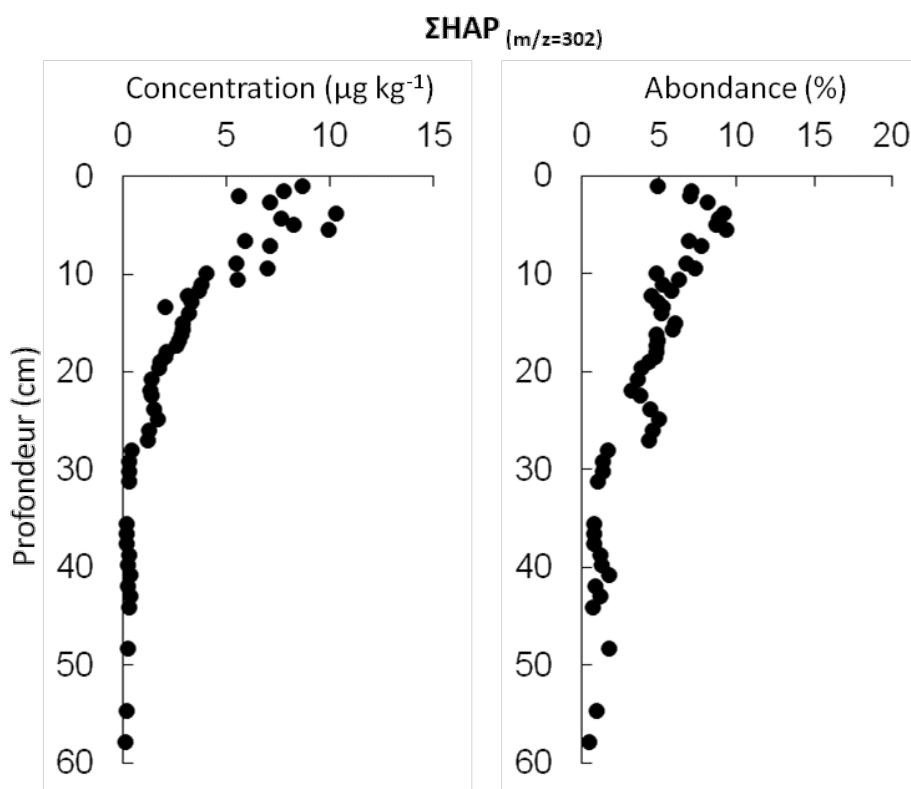


Figure 58 – Profils des concentrations ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) et des abondances (%) exprimées par rapport aux HAP totaux de la somme des HAP de  $m/z = 302$  en fonction de la profondeur

Dans les différents horizons de C1, les concentrations de la somme de ces composés est très faible ( $0,1 - 10,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Nous constatons que la famille des 302 ( $\Sigma\text{HAP}_{(m/z=302)}$ ) exhibe une évolution des concentrations similaire à celle de la somme des HAP parents. Néanmoins, le profil de l’abondance de  $\Sigma\text{HAP}_{(m/z=302)}$  diffère significativement de celui des autres composés lourds tel que le benzo[*a*]pyrène. D’abord, un décrochement notable spécifique à  $\Sigma\text{HAP}_{(m/z=302)}$

est observé pour les horizons situés de part et d'autre de la profondeur de 27 cm. De plus, alors que l'abondance B[a]P augmente le plus rapidement entre 20 et 10 cm (1852 – 1930), celle de  $\Sigma\text{HAP}_{(m/z=302)}$  est plus marquée entre 10 et 5 cm (1930 – 1964) où ils atteignent les 9 % des HAP totaux mesurés et près de 19 % des HAP parents, généralement attribués à la combustion. Une proportion semblable est rapportée dans les sédiments de l'étang de Thau, principalement soumis à des apports urbains et où les concentrations sont près de 300 fois plus élevées. La présence de la famille des 302 dans une telle proportion suggère une origine urbaine des HAP qui parviennent au bassin Levantin. Les concentrations très faibles mettent en évidence la distance géographique entre notre site d'étude et ces sources. En revanche, bien que les concentrations soient en augmentation dans les 2 premiers centimètres, la somme  $\Sigma\text{HAP}_{(m/z=302)}$  montre une diminution relative de l'abondance en surface (à partir de 1987), qui, tout comme dans le cas du B[a]P, est expliquée par le pic superficiel du rétène. Bien que les tendances de la surface restent à confirmer, l'augmentation entre les années 1990 et 1999 de ce type de HAP, particulièrement nocif constitue un point de questionnement sur les causes de cette augmentation et des sources énergétiques actuellement utilisées qui peuvent émettre ces composés. Cette augmentation reste tout de même dans le cadre d'une augmentation de l'apport de tous les HAP sur le site étudié et n'indique nullement un basculement vers une source enrichie en HAP de la famille des 302. Au contraire, la contribution de ces derniers sur les HAP parents a diminué de la moitié entre 1964 et 1999.



## 9. Étude des contaminants organiques : le DDT

Dans la partie qui suit, un exposé de l'état des connaissances sur le DDT est présenté. En s'appuyant sur ce bref aperçu sur le DDT et ses métabolites, notamment en Méditerranée, nous présentons ensuite les résultats de l'analyse du p,p'-DDE dans la carotte sédimentaire C1. Cette partie comprendra un examen du profil vertical de ce composé ainsi qu'une étude des niveaux et des tendances temporelles du p,p'-DDE dans la colonne sédimentaire en marge du plateau continental libanais. Les interprétations sont présentées dans le contexte des données fournies par d'autres études dans des milieux sédimentaires marins ou lagunaires de la Méditerranée.

### 9.1. État des connaissances sur le DDT et sa distribution dans le bassin Méditerranéen

#### 9.1.1. Historique de l'utilisation du DDT

Les composés organochlorés tels que les polychlorobiphényles (PCB) et les pesticides organochlorés ont connu une augmentation globale considérable depuis leur introduction sur le marché (Grimalt *et al.* 2004). Dans les années 1970, la mise en évidence d'une contamination générale de l'environnement et des données concernant leur toxicité, leur rémanence et leur transport sur de longues distances ont conduit à la mise en place de réglementations. Depuis, plusieurs études ont été menées afin d'évaluer et de suivre l'efficacité de la politique de restriction à l'égard de ces composés. En Méditerranée, des lacunes géographiques et temporelles ont été observées dans les données disponibles (Gomez-Gutierrez *et al.* 2007).

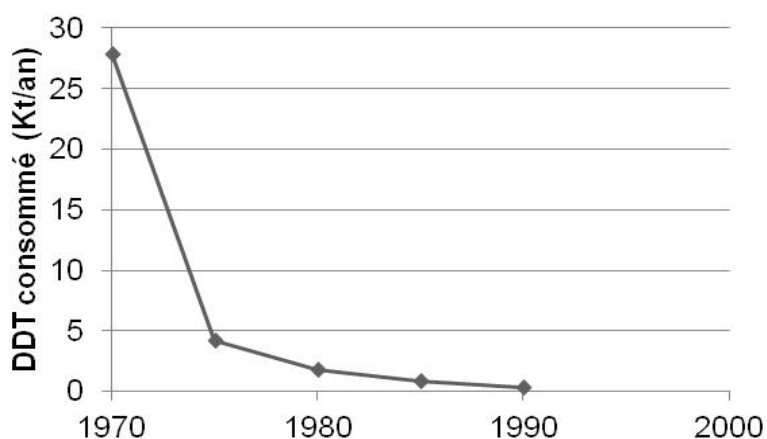


Figure 59 – Consommation annuelle de DDT en kt/an pour l'ensemble de 31 pays européens en fonction du temps (d'après Pacyna *et al.* 2003)

Le dichloro-diphényl-trichloro-éthane (DDT) est, parmi les pesticides organochlorés, celui qui a été le plus utilisé dans le monde entre 1946 et 1972 (Pacyna *et al.* 2003). Pour ses caractéristiques neurotoxiques contre les insectes, il a été intensivement employé dans un grand nombre de pays pour combattre la propagation du typhus et de la malaria durant la seconde Guerre Mondiale, puis, pour protéger les productions agricoles et pour éradiquer le paludisme.

Il a été parmi les premiers insecticides chlorés utilisés en Afrique du Nord depuis les années 1950 (Osibanjo 1994). Entre la période 1950 – 1993, son utilisation globale a été estimée à  $2,6 \cdot 10^6$  t (Voldner et Li 1995). Suite à la publication du Livre « Le printemps silencieux » et à la polémique qui a suivi concernant les effets néfastes du DDT, il a été banni aux États-Unis en 1972 et en Europe, à partir de 1979 (Pacyna *et al.* 2003). Différentes actions concernant le DDT ont été menées dans les pays Européens entre 1966 en Hongrie et 1993 au Danemark. La Figure 59 illustre le changement quantitatif notable de la consommation de DDT dans 31 pays européens entre 1970 et 1990. En ce qui concerne les pays du bassin Levantin, le DDT a été banni entre autres en Égypte à partir de 1971 et en Grèce en 1972. Il est à noter que le Liban est également parmi les pays qui ont interdit l'utilisation du DDT depuis 1978 cependant, il y est toujours commercialisé sous des noms différents selon le rapport PlanBleu 2000. En accord avec les préconisations de l'OMS, le DDT est encore utilisé dans certains pays contre les vecteurs d'épidémies (UNEP 1995). Au vu de ses propriétés de persistance, de bioaccumulation et de toxicité pour l'environnement (Carter et Hubanks 1948), il fait partie de la liste de composés réglementés par la convention de Stockholm.

### 9.1.2. Formes du DDT et leur devenir dans l'environnement

Le DDT est formé de deux noyaux aromatiques substitués par des atomes de chlore. Il possède deux isomères le 1,1,1-trichloro-2-(2-chlorophényl)-2-(4-chlorophényl)éthane (o,p'-DDT) et le 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophényl)éthane (p,p'-DDT). Il s'agit de molécules stables, semi-volatiles pouvant être transportées sur de grandes distances et pendant de longues périodes. Même 30 ans après l'interdiction de son utilisation, le DDT et ses métabolites sont encore détectés même en mer ouverte en Méditerranée (Tolosa *et al.* 1995) ou dans les lacs de hautes montagnes en Europe (Grimalt *et al.* 2004). Cependant, la principale voie d'entrée du DDT dans le milieu marin est l'apport riverain (Tolosa *et al.* 1995).

En général, les composés organochlorés ont une demi-vie de 6 à 30 ans (Ritter *et al.* 1996) et pour le DDT, elle est supérieure à 10 – 15 ans (Ritter *et al.* 1996). Les principales voies de dégradation du DDT sont la photodégradation et la biodégradation (Iwata *et al.* 1993). Quatre métabolites en résultent dont :

- le 1,1-dichloro-2-(2-chlorophényl)-2-(4-chlorophényl)éthane (o,p'-DDD) ;
- le 1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophényl)éthane (p,p'-DDD) ;
- le 1,1-dichloro-2-(2-chlorophényl)-2-(4-chlorophényl)éthylène (o,p'-DDE) ;
- et le 1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophényl)éthylène (p,p'-DDE).

Ces derniers sont plus persistants que les composés parents (Ritter *et al.* 1996).

Il est rapporté que l'efficacité de la rétention des organochlorés est supérieure dans les sédiments par rapport aux sols. Les températures plus élevées dans les sols favoriseraient la bioturbation, et par suite, la volatilisation du DDT (Grimalt *et al.* 2004). Dans la colonne sédimentaire, la dégradation dépend du potentiel redox. Les conditions oxydantes sont favorables



à la formation préférentielle de DDE (Tolosa *et al.* 1995) alors que dans les conditions anoxiques, le produit de dégradation majeur est le DDD (Tolosa *et al.* 1995). Le rapport DDD/DDE est donc un indicateur des conditions redox de dépositions qui prédominent. Les conditions de pH, notamment un pH alcalin utilisé dans le traitement des eaux peut rendre la conversion du DDT en DDE plus rapide (Tolosa *et al.* 1995). En revanche, le rapport DDE/DDT est couramment utilisé pour indiquer si les apports sont anciens, particulièrement quand il est supérieur à 3 (De Mora *et al.* 2004).

### 9.1.3. Aperçu des données sur le DDT en Méditerranée

Dans la Méditerranée, suite à la convention de Barcelone et à la mise en place du programme de monitoring MED POL (UNEP/PAM - la composante d'évaluation et de maîtrise de la pollution marine du Plan d'Action pour la Méditerranée), les investigations sur le DDT se sont multipliées, notamment sur les sédiments. Étant donné l'hydrophobicité du DDT, les sédiments, qui constituent le réceptacle final, sont une bonne matrice pour le monitoring de ce composé (Karickhoff *et al.* 1979, Tolosa *et al.* 1995). Une compilation et une appréciation des données de plus de 100 sources ainsi que des données officielles nationales dans les sédiments marins entre 1971 et 2005 ont été effectuées par Gomez-Gutierrez *et al.* 2007. Ces données proviennent essentiellement de zones côtières puisqu'elles sont au cœur des inquiétudes mais aussi parce qu'elles sont accessibles pour des prélèvements réguliers. Les concentrations de DDT sont couramment exprimées comme la somme de p,p'-DDE, p,p'-DDD et p,p'-DDT. La majeure contribution (69 %) des données utilisées dans l'étude précitée concerne la Méditerranée du Nord Ouest et la mer Adriatique. Des lacunes importantes ont été rapportées dans le bassin Est, particulièrement dans le bassin Levantin à l'exception de l'Égypte. Les principales conclusions de l'étude de Gomez-Gutierrez *et al.* 2007 ainsi que celles d'autres travaux sont exposées ci-après.

Gomez-Gutierrez *et al.* 2007 montrent que les apports de DDT en Méditerranée sont principalement locaux (effluents urbains/industriels/riverains) et non diffus. Un gradient décroissant des concentrations de DDT est généralement observé avec la distance à la côte, la distance aux sources ponctuelles et la profondeur de l'eau. La Méditerranée est un bassin semi-fermé où les échanges d'eau sont faibles d'autant plus que les masses d'eau douces ont été réduites par la construction de barrages tels que le barrage d'Assouan sur le Nil (De Madron *et al.* 2011). De plus, les marées et les courants côtiers sont trop faibles pour disperser les contaminants au large. Il s'avère que les prodeltas des grandes rivières (Rhône, Èbre, Po, Nil) sont de véritables centres de dépôt de DDT et que les concentrations y sont largement supérieures à celle trouvées à proximité des villes et cela, à cause de l'origine principalement agricole du DDT. Le Tableau 23 regroupe les concentrations dans les divers sites de la Méditerranée selon leur distance à la côte et aux différentes sources de pollution. Les valeurs maximales de DDT ont été trouvées à l'embouchure du Nil (29 – 826  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) (Eldib et Badawy 1985; Abdallah *et al.* 1992). Le Nil et les grands canaux d'irrigation et de drainage ainsi que les lagunes côtières sont les principales sources de contamination des côtes

égyptiennes par les pesticides (Osibanjo 1994). Ensuite vient le Rhône (2 – 643  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) (Marchand 1975; Cousteau 1979; RNO 1987; Tolosa *et al.* 1995) puis l'Èbre (1 – 73  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) (Cousteau 1979; Tolosa *et al.* 1995) et enfin, le Po (0,01 – 4,30  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) (Baldi 1991; Galassi *et al.* 1993).

Tableau 23 – Concentrations de  $\Sigma\text{DDTs}$  et de p,p'-DDE (entre parenthèses) exprimées en  $\mu\text{g kg}^{-1}$  dans les sédiments des différents sites du bassin méditerranéen (extrait de Gomez-Gutierrez *et al.* 2007)

Sites de prélèvement	Concentration moyenne	Concentration médiane	Intervalle de concentration ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
<b>Ports</b>	7922 (942,6)	37 (26,5)	0,3 – 75600 (0,03 – 21500)
<b>Lagunes côtières</b>	41 (4,6)	6 (0,6)	0,1 – 640 (0,05 – 79)
<b>Influence urbaine</b>	31 (17,9)	5 (2,0)	0,003 – 1406 (0,001 – 1585)
<b>Influence riveraine</b>	60 (33,7)	11 (6,3)	0,01 – 826 (0,05 – 513)
<b>Plateaux continentaux</b>	6 (2,3)	2 (0,4)	0,003 – 366 (0,001 – 360)
<b>Mer ouverte</b>	2 (0,8)	1 (0,6)	0,08 – 5 (0,02 – 2,9)

Les grandes métropoles européennes et nord-africaines sont également à l'origine des flux de  $\Sigma\text{DDTs}$  vers la Méditerranée. Ces principales métropoles sont regroupées dans le Tableau 24 avec les concentrations de  $\Sigma\text{DDTs}$  dans les sédiments prélevés à une distance de moins de 10 km des villes. En Méditerranée orientale, les données fournies concernent uniquement la Grèce et l'Égypte. Sur les côtes d'Alexandrie, les hauts niveaux seraient attribués aux déversements d'effluents agricoles et industriels non traités et aux caractéristiques des baies étudiées (Abdallah et Abbas 1994). En ce qui concerne la Grèce, les plus hauts niveaux ont été trouvés près de Piraeus et correspondent aux années 1970 (Hatzianestis et Botsou 2005), l'époque de leur usage intense dans la région. Mais des études récentes montrent également des niveaux contemporains élevés sur les côtes grecques et des ratios de DDT/DDE qui indiquent des rejets récents (Hatzianestis et Botsou 2005). Des niveaux allant jusqu'à 76  $\mu\text{g kg}^{-1}$  sont actuellement déterminés dans les sédiments du port de Piraeus (Galanopoulou *et al.* 2005). De plus, une étude sur les mammifères qui métabolisent très lentement le DDT tels que les phoques a démontré que durant la période 1995 – 1999, les individus capturés en Grèce présentaient des concentrations significativement supérieures à celle de leurs semblables capturés en Atlantique, ce qui rend compte des activités agricoles intensives et de l'utilisation du DDT en Grèce (UNEP/MAP 2010). Aucune donnée sur les sédiments de la côte turque n'est fournie. En revanche, des concentrations élevées dans *Mytilus Galloprovincialis* ont été rapportées dans certains sites turques (UNEP/MAP 2010), soulignant la nécessité de générer des résultats pour ce pays. Les lacunes sont à signaler également au Liban, en Syrie, en Israël dans le bassin Levantin.

Tableau 24 – Intervalles de concentrations de  $\Sigma$ DDTs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) dans les sédiments à une distance inférieure à 10 km des centres urbains importants dans le bassin méditerranéen ; données entre 1971 et 2005 (extrait de Gomez-Gutierrez et al. 2007)

Métropole	Sous-bassin	$\Sigma$ DDTs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
Venise (Italie)	Adriatique	1 – 43
Naples (Italie)	Tyrrhénien	1 – 312
Marseille (France)	Nord-Ouest	2 – 225
Barcelone (Espagne)	Nord-Ouest	1 – 195
Piraeus (Grèce)	Ionien	0,3 – 1406
Thessalonique (Grèce)	Ionien	0,3 – 33
Alexandrie (Égypte)	Sud Levantin	0,7 – 299
Alger (Algérie)	Sud-Ouest	40

Les « points chauds » en Méditerranée pour l'ensemble des organochlorés représentés dans la Figure 60 regroupent les zones à proximité des principales rivières et des grandes métropoles citées précédemment. Il convient de noter que d'autres « points chauds » peuvent exister mais n'ont pas encore été identifiés. Mis à part ces points, les concentrations de  $\Sigma$ DDTs sont, en général, assez faibles. Cependant, à des profondeurs élevées, loin des « points chauds », la dégradation du DDT est plus lente et sa durée de vie plus longue (Gomez-Gutierrez *et al.* 2007).

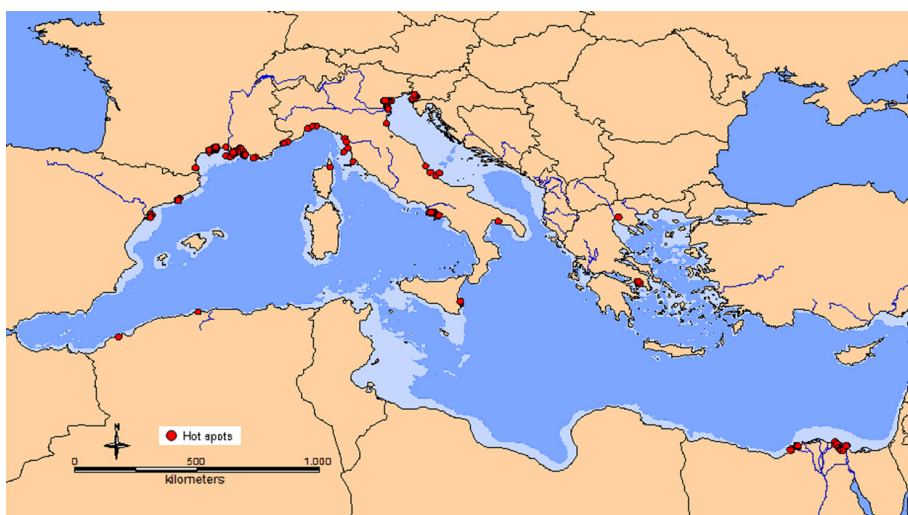


Figure 60 – Points chauds identifiés pour les concentrations de composés organochlorés dont le DDT dans les sédiments de surface de la Méditerranée (d'après Gomez-Gutierrez et al. 2007)

Une comparaison entre les différents bassins est illustrée à la Figure 61. Pour cette étude comparative, les seuls échantillons utilisés sont ceux des plateaux continentaux, éloignés de sources directes. Aucune différence significative n'est notée pour les niveaux de DDT sur l'ensemble des sous-bassins de la Méditerranée. Bien que faiblement représenté, le bassin Levantin Nord montre les concentrations les plus élevées associées à une agriculture intensive et un non-respect de la réglementation du DDT. Par ailleurs les résultats présentés

précédemment montrent que certains « points chauds » de la Méditerranée Est montrent des concentrations supérieures à celles de la Méditerranée de l'Ouest (ex. le delta du Nil).

La reconstitution de l'historique de la contamination par les composés chlorés a été très peu effectuée en Méditerranée. On retient les travaux de Tolosa *et al.* 1995 dans les plateaux continentaux du Rhône et de l'Èbre où les périodes de flux maximum de DDT sont 1960 – 1975 et 1975 – 1990, respectivement. En effet, l'interdiction de l'utilisation du DDT s'est fait à 10 ans d'écart entre la France (1976) et l'Espagne (1986), ce qui pourrait expliquer cette disparité. Des études similaires rapportées en Grèce (Hatzianestis et Botsou 2005) et dans le lac Manzala en Égypte (Yamashita *et al.* 2000) montrent des maxima dans les années 1970 et 1980 respectivement. La période de l'introduction du DDT dans l'environnement est commune pour toutes les régions, mais les périodes enregistrant des maxima indiquant le début de l'interdiction du DDT varient d'une région de plus d'une décennie. Les apports de DDT locaux affectent donc considérablement les archives sédimentaires. Les conditions physico-chimiques de la zone étudiée sont aussi des facteurs à considérer lors de l'investigation des colonnes sédimentaires.

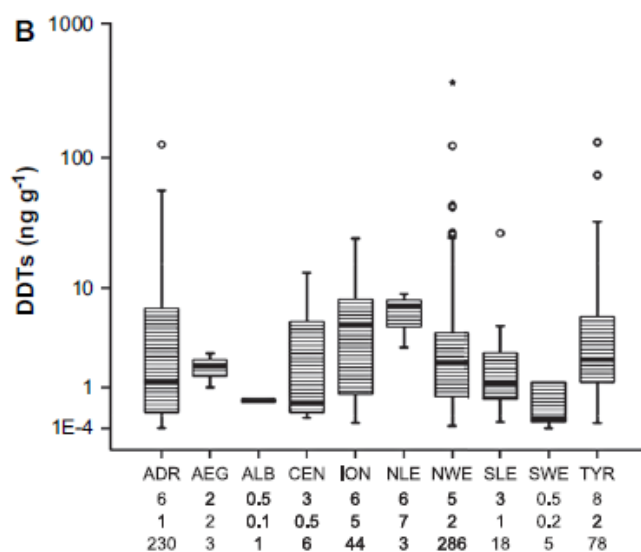


Figure 61 – Intervalles, moyennes et médianes des concentrations de  $\Sigma$ DDTs en  $\text{ng g}^{-1}$  représentés pour chacun des sous-bassins de la Méditerranée ( d'après Gomez-Gutierrez et al. 2007) Légende de haut en bas : médiane, moyenne et nombre d'échantillons. Les sous-bassins de la Méditerranée sont désignés comme suit : ADR, mer Adriatique ; AEG, mer Égée ; ALB, mer d'Albore ; CEN, Méditerranée Centrale ; ION, mer Ionienne ; NLE, mer Levantine du Nord ; NWE, Méditerranée de Nord-Ouest ; SLE, mer Levantine du Sud ; SWE, Méditerranée du Sud-Ouest ; TYR, mer Tyrrhénienne

## 9.2. Le DDT/DDE dans le bassin Levantin : cas de la carotte C1

### 9.2.1. Profil sédimentaire des concentrations de p,p'-DDE

L'évolution de la contamination des sédiments par le DDT dans la carotte sédimentaire C1 a été appréciée indirectement par l'examen du profil sédimentaire de son produit de dégradation, le p,p'-DDE, en fonction des horizons datés (Figure 62). Le p,p'-DDE et le o,p'-DDE sont des produits de dégradation du DDT en milieu oxygène (Tolosa *et al.* 1995). Le p,p'-DDE est très stable et il est considéré comme majoritaire dans l'environnement. Les études de Yamashita *et al.* 2000 et Hatzianestis et Botsou 2005 et Tolosa *et al.* 1995 sur carottes sédimentaires en Égypte et sur les côtes Grecques et en Méditerranée du Nord Ouest soulignent bien sa contribution majoritaire par rapport à la somme des DDTs (molécules mères et filles). De ce fait, nous considérons qu'il est représentatif de l'ensemble des molécules de DDT et de leurs métabolites. Le profil sédimentaire du p,p'-DDE est original et se distingue des autres profils de contaminant dans C1. Les concentrations sont très peu variables dans la période précédant 1950 puis, augmentent de manière nette jusqu'en 1978. Les concentrations ne montrent pas de tendance claire dans les couches les plus récentes. Dans les paragraphes suivants, ces tendances seront confrontées à la chronologie du DDT documentée dans la littérature.

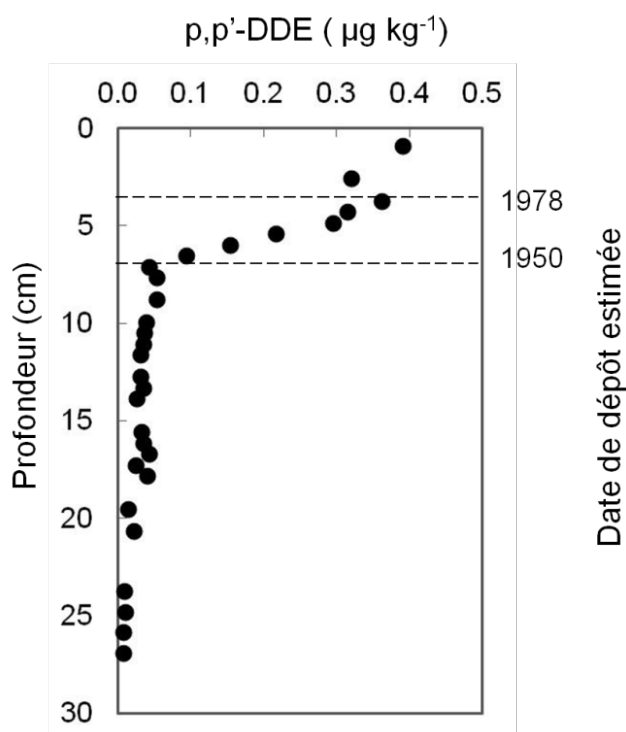


Figure 62 – Profils des concentrations en p,p'-DDE exprimées en µg kg<sup>-1</sup> en fonction de la profondeur de la carotte sédimentaire C1 avec horizons datés selon le modèle mixte CRS/CIC

Il convient de souligner le caractère exclusivement anthropique des insecticides organochlorés en général et celui du DDT en particulier. Du fait de la bonne connaissance de l'historique de

l'utilisation du DDT puis, de son interdiction ainsi que de son comportement en milieu marin, il est considéré comme un très bon traceur de l'activité anthropique. Il est également un bon marqueur stratigraphique et permet, dans le cas de C1 par exemple, de confirmer la bonne stratification des sédiments et de valider le modèle de datation mixte CRS/CIC que nous avons choisi.

### 9.2.2. Niveaux de p,p'-DDE

Le profil du p,p'-DDE en fonction des couches de sédiments datées de C1 montre des concentrations très faibles mais détectables avant 1950 ( $\bar{X} = 0,03 \pm 0,01 \mu\text{g kg}^{-1}$  p.s. ;  $n = 20$ ). Théoriquement, avant 1945, le signal de référence dans le monde entier doit être nul puisqu'il s'agit d'une molécule synthétisée qui n'a pas pu exister avant sa fabrication industrielle. En effet, l'activité insecticide puissante du DDT qui a conduit à son utilisation généralisée en agriculture n'a été découverte qu'en 1939 et l'emploi spécifique du DDT en larges quantités pour la lutte antivectorielle remonte à la deuxième Guerre Mondiale (Grimalt *et al.* 2004). Néanmoins, des phénomènes biogéochimiques et mécaniques tels que la bioturbation, la diffusion moléculaire et le mélange physique peuvent généralement expliquer les faibles concentrations détectables là où elles ne devraient pas l'être. C'est ainsi que des concentrations pré-1920 variant entre 0,08 et 0,24  $\mu\text{g kg}^{-1}$  ont été également mesurées en Méditerranée occidentale (Tolosa *et al.* 1995).

Dans la carotte C1, les concentrations de p,p'-DDE se situent entre 0,042  $\mu\text{g kg}^{-1}$  p.s. pour la couche correspondant à 1950 et 0,39  $\mu\text{g kg}^{-1}$  p.s. pour la couche la plus récente, un intervalle qui correspond aux plus faibles concentrations mesurées dans les zones méditerranéennes éloignées de l'influence directe de rivières ou de grandes métropoles (Gomez-Gutierrez *et al.* 2007). En revanche, les régions lagunaires, les plateaux continentaux, les prodeltas et les golfes de la Méditerranée présentent des concentrations largement plus élevées (Tableau 25). Les niveaux mesurés dans les sédiments de surface du Nil et du lac Manzala sont respectivement plus de 180 et plus de 1200 fois supérieurs à ceux de C1 (Yamashita *et al.* 2000). Les sédiments de surface du golfe de Thermaikos en Grèce contiennent des concentrations en p,p'-DDE entre 3 et 38 fois supérieures (Hatzianestis et Botsou 2005). Les plateaux continentaux de l'Èbre et du Rhône montrent des concentrations 2,5 à 250 fois supérieures à celles trouvées dans C1 (Tolosa *et al.* 1995). L'inventaire total d'apport de p,p'-DDE depuis 1950 dans la zone de prélèvement de la carotte C1 est de 26  $\mu\text{g m}^{-2}$  et indique un apport très faible dans la zone d'étude relativement aux inventaires obtenus dans l'étang de Thau (120 – 1360  $\mu\text{g m}^{-2}$  ; Léaute 2008) soulignant une distance considérable par rapport à des sources potentielles directes de DDT. En effet, l'inventaire de C1 est comparable aux inventaires rapportés dans les lacs arctiques de Hanson et Lindeman (20 – 40  $\mu\text{g m}^{-2}$  ; Rawn *et al.* 2001)

Tableau 25 – Concentrations de p,p'-DDE ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) dans la couche de surface de C1 et de différents sites méditerranéens plus ou moins pollués ; lorsque le pays n'est pas précisé, il s'agit de données recueillies dans l'ensemble de la Méditerranée

Site de prélèvement	Année de prélèvement	p,p'-DDE ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Référence
Bassin Levantin (Liban)	2007	0,39	Cette étude
Lac Manzala (Égypte)	1994	470	Yamashita <i>et al.</i> 2000
Nil (Égypte)	1994	69	Yamashita <i>et al.</i> 2000
Golfe de Thermaïkos (Grèce)	1995	1,2 – 14,8	Hatzianestis et Botsou 2005
Lagunes côtières	1971 – 2005	0,05 – 79	Gomez-Gutierrez <i>et al.</i> 2007, Léaute 2008
Plateaux continentaux	1971 – 2005	0,001 – 360	Gomez-Gutierrez <i>et al.</i> 2007
Méditerranée profonde	1971 – 2005	0,02 – 2,9	Gomez-Gutierrez <i>et al.</i> 2007
Prodelta de l'Èbre (Espagne)	1987 – 1991	1 – 2,2	Tolosa <i>et al.</i> 1995
Prodelta du Rhône (France)	1987 – 1991	13 – 97	Tolosa <i>et al.</i> 1995
Golfe du Lion (France)	1987 – 1991	1,0 – 2,2	Tolosa <i>et al.</i> 1995

### 9.2.3. Tendances des flux post-1950

Avant 1950, les flux de p,p'-DDE ne montrent aucune tendance (Figure 63). Entre les années 1950 et 1978, on observe une augmentation rapide et constante des flux qui grimpent de 0,03 à 0,24  $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$  soit près d'un ordre de grandeur. Le taux calculé pour cette phase est de 0,0079  $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-2}$  ( $n = 7$  ;  $r^2 = 0,99$ ). La tendance à l'augmentation s'arrête et les concentrations se stabilisent relativement entre 1978 et 1999. Une légère augmentation est notée entre 1987 et 1999 mais sa significativité ne peut être confirmée. Cependant, le rapprochement pourrait être fait avec une tendance similaire rapportée récemment sur les côtes Grecques (Hatzianestis et Botsou 2005).

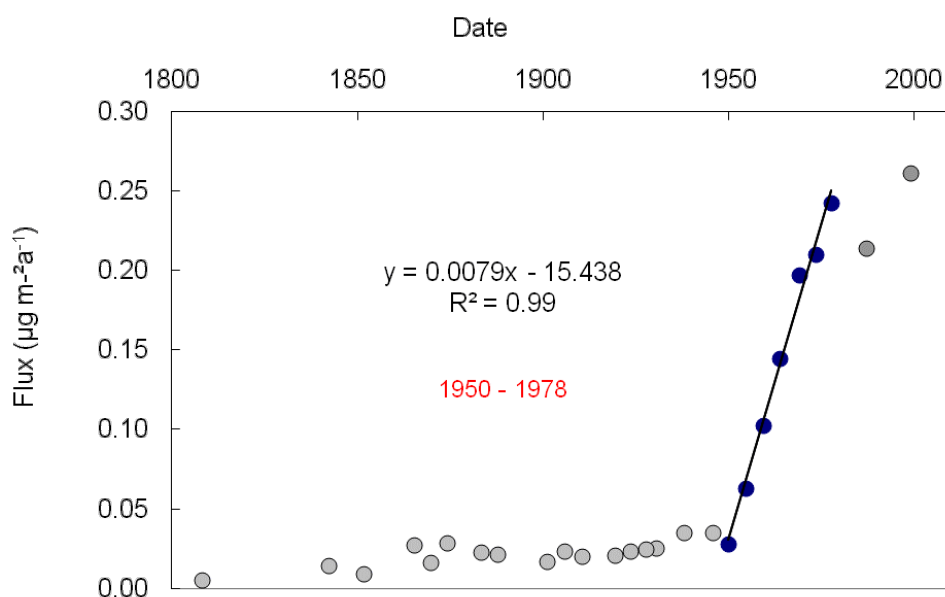


Figure 63 – Tendances de flux de p,p'-DDE sur les 200 dernières années dans les sédiments du bassin Levantin à la marge du plateau continental de la côte libanaise ; les cercles bleus correspondent à la période entre 1950 et 1978

Le premier maximum de p,p'-DDE (correspondant à 1978) est en concordance avec ce qui est généralement rapporté en Méditerranée comme dans les sédiments de l'étang de Thau en France mais aussi dans les plateaux continentaux de l'Èbre et du Rhône en Méditerranée du Nord-Ouest où les maxima sont observés dans les périodes 1973 – 1980 (Léaute 2008), 1975 – 1990 et 1960 – 1975 (Tolosa *et al.* 1995) respectivement. Il en est de même pour les maxima de p,p'-DDE dans les sédiments en Grèce (années 1970) et dans le lac Manzala en Égypte (1980), dans le bassin Est. Il est à noter que le début de l'augmentation des concentrations de p,p'-DDE dans la carotte C1 est légèrement en retard par rapport à la Méditerranée du Nord puisqu'il ne se situe qu'à partir des années 50. C'est en cette même période qu'aurait commencé la pulvérisation intensive du DDT en Afrique du Nord (Osibanjo 1994). Le changement de la tendance dans C1 se produit à une date intermédiaire de la réglementation du DDT dans les différents pays qui bordent la Méditerranée: l'Égypte (début des années 80), le Liban (1978), la Grèce (1988), la France (1976), l'Espagne (1986) (Tolosa *et al.* 1995; PlanBleu 2000; Yamashita *et al.* 2000; Pacyna *et al.* 2003).

Tableau 26 – Comparaison des flux contemporains de DDT exprimés en  $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$  dans C1 et dans d'autres sites du monde

Site	Année de Prélèvement	Flux de surface (ΣDDTs ; $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ )	Référence
<b>Méditerranée</b>			
<b>Bassin Levantin</b>	2007	0,26*	Cette étude
<b>Prodelta du Rhône</b>	1987 – 1991	620 – 6750	Tolosa <i>et al.</i> 1995
<b>Prodelta de l'Èbre</b>	1987 – 1991	40 – 290	Tolosa <i>et al.</i> 1995
<b>Golfe du Lion et plateau continental de l'Èbre</b>	1987 – 1991	2 – 12	Tolosa <i>et al.</i> 1995
<b>MNO (mer profonde)</b>	1987 – 1991	0,2 – 2,3	Tolosa <i>et al.</i> 1995
<b>Arctique</b>			
<b>Lacs arctiques (Lindeman, Hanson)</b>	1992 – 1995	0,2 – 0,4	Rawn <i>et al.</i> 2001

\*flux de pp'-DDE

On n'a pas observé dans la carotte C1 une diminution nette qui permet de retrouver les concentrations des années 1950 tel qu'observé dans l'étang de Thau par exemple. L'aspect du profil de C1 dans les dernières décennies reflète plutôt celui observé dans les sédiments du lac Manzala où les concentrations stagnent et ne diminuent que de près de 20% par rapport à la concentration maximale (Yamashita *et al.* 2000). Par ailleurs, les ratios de DDT/DDE dans le golfe de Saronikos en mer Égée indiquent un apport récent de DDT. Des concentrations de la somme des DDTs près de Psytalia (Grèce) allant jusqu'à  $400 \mu\text{g kg}^{-1}$  (dont molécule mère représente 95 %) ont été communiqués par Hatzianestis et Botsou 2005 à la 9<sup>ème</sup> Conférence Internationale sur l'Environnement et la Technologie, à Rhodes. Il semble que cet ensemble de données à l'échelle locale soit lié aux tendances que nous observons dans les sédiments de surface de C1.

Le flux de p,p'-DDE à la surface de C1 est largement inférieur à ce qui est mesuré dans les prodeltas et les plateaux continentaux de l'Èbre et du Rhône (Tolosa *et al.* 1995). Le flux contemporain de C1 est de l'ordre de celui observé en Méditerranée profonde ou dans les lacs



de l'Arctique (Tolosa *et al.* 1995; Rawn *et al.* 2001). Alors que des études mettent en évidence des concentrations élevées de DDT en Méditerranée orientale liées à une mauvaise application des mesures d'interdiction, des niveaux si faibles sur le plateau continental libanais sont surprenants. Ces faibles flux de p,p'-DDE mesurés dans C1 sont sans doute dus à la grande distance des apports riverains, notamment ceux du Nil, qui typiquement, concentrent le DDT et ses produits de dégradation près de leurs embouchures (Tolosa *et al.* 1995).

Bien que les niveaux de p,p'-DDE pour l'ensemble des horizons soient très faibles, une bonne stratification dans la carotte C1 a permis de reconstituer l'historique de la contamination par le DDT du site où elle a été prélevée dans le bassin Levantin (exprimée par son produit majeur de dégradation, le p,p'-DDE). Le profil du p,p'-DDE semble bien reproduire l'historique du DDT à l'échelle de la Méditerranée mais aussi à l'échelle du bassin Levantin (Tolosa *et al.* 1995; Yamashita *et al.* 2000; Hatzianestis et Botsou 2005; Gomez-Gutierrez *et al.* 2007). Les indices de l'influence locale sont d'une part, le début de l'augmentation quelque peu tardive par rapport à la Méditerranée occidentale et d'autre part, l'absence d'une diminution nette à partir de 1978 qui rappelle ce qui est observé en Égypte et qui peut également avoir une explication liée aux niveaux de DDT qui ont récemment augmenté en mer Égée (Hatzianestis et Botsou 2005).



## Synthèse – partie I

L'excellente préservation de la stratigraphie dans la carotte sédimentaire C1, prélevée à l'extrême Est du bassin Levantin a permis d'obtenir des enregistrements temporels pour le plomb, le mercure, les HAP et le *p,p'*-DDE. L'étude de la matrice minérale et biologique a permis de caractériser la zone d'étude et d'extrapoler certaines interprétations sur les conditions de sédimentation et des processus post-dépositionnels. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence une faible dégradation de la matière organique. En outre, la signature isotopique de la matière organique semble indiquer un apport d'origine continental non négligeable et les profils des traceurs clastiques suggèrent une consistance des apports tout le long de la carotte sédimentaire.

Le profil de  $^{210}\text{Pb}$  en excès soutient une bonne stratification et une absence de perturbations superficielles. L'absence de bioturbation, l'uniformité de la morphologie attestent également des bonnes conditions de sédimentation et de la fidélité des enregistrements obtenus. La composition granulométrique montre la prédominance de sédiments exceptionnellement fins et homogènes sur toute la longueur de la carotte sédimentaire indiquant ainsi une sédimentation régulière et stable. Le modèle de datation mixte CRS/CIC a permis de fournir la géochronologie qui permet de retracer l'historique des contaminants. Bien que la datation au  $^{210}\text{Pb}$  ne permette pas d'aller au-delà de 150 ans d'âge, l'hypothèse d'un taux de sédimentation constant permettrait de remonter à plus de 500 ans. La vitesse de sédimentation et le taux d'accumulation ont été estimés à  $0,122 - 0,128 \text{ cm a}^{-1}$  et  $0,0643 - 0,0647 \text{ g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ , respectivement selon le modèle adopté. Le modèle mixte choisi a pu être validé par les dates-clé du profil de  $^{137}\text{Cs}$  qui se sont révélées dans des pics très bien résolus. Enfin, une bonne résolution temporelle de la carotte C1 a été estimée (4 – 5 ans) pour les 23 premiers centimètres.

Les analyses de contaminants dans les sédiments de la carotte C1 combinés à la datation au  $^{210}\text{Pb}$  ont permis d'obtenir un enregistrement fiable des variations de dépôt du mercure et de plomb et de HAP sur le plateau continental libanais, dans le bassin Levantin. Bien que les concentrations et les flux soient relativement faibles, une augmentation en deux phases des concentrations est bien mise en évidence par le profil sédimentaire de C1. En définissant le niveau de référence dans C1 (Tableau 27), il a été possible de quantifier un enrichissement global entre 1852 et 2003 de près de cinq et trois fois pour le Hg et le Pb, respectivement et entre quatre et six fois pour les HAP totaux au cours des dernières décennies (Tableau 27). Ces enrichissements sont comparables à ceux des zones où les dépôts de Hg et Pb sont principalement d'origine atmosphérique. Cependant pour les HAP, le facteur d'enrichissement est de deux à trois ordres de grandeur plus faible que dans d'autres zones d'études.

Tableau 27 – Récapitulatif des concentrations et des flux de Pb, de Hg et de HAP totaux mesurés en surface de C1 et au fond (moyenne  $n = 39$  pour les métaux et  $n = 23$  pour les HAP) ainsi que les signatures isotopiques correspondantes et les facteurs d’enrichissement en surface pour chacun des éléments et composés par rapport à la référence préindustrielle

	Hg		Pb		$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	HAP totaux	
	Conc. $\mu\text{g g}^{-1}$	Flux $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$	Conc. $\mu\text{g g}^{-1}$	Flux $\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$		Conc. $\mu\text{g g}^{-1}$	Flux $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$
<b>Surface de C1</b>	0,051	35,4	30,2	18,9	1,178	96	65
<b>Fond de C1 (moyenne)</b>	$0,013 \pm 0,02$	$8,1 \pm 1,3$	$11,3 \pm 0,079$	$7,3 \pm 0,5$	$1,208 \pm 0,002$	$16 \pm 4^*$	$11 \pm 3^*$
<b>Facteur d’enrichissement</b>	4,5		2,7		–	6	

Les débuts d’accroissement des concentrations et des flux concordent pour le Hg, le Pb et les HAP. Ceci indique le caractère anthropique de ces augmentations et suggère l’existence d’une source commune d’émission. Cette augmentation générale de la contamination dans le bassin Levantin coïncide avec le début de la première révolution industrielle, particulièrement intense dans les pays occidentaux (Europe et Amérique du Nord). Ce constat implique que les archives sédimentaires dans la carotte C1 fournissent le signal d’un dépôt à l’échelle globale. Le charbon est identifié comme source principale de Pb, de Hg et de HAP dans le bassin Levantin entre la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle et la moitié du 20<sup>ème</sup> siècle. Les résultats des ratios isotopiques du Pb et des ratios diagnostiques de HAP appuient ce constat. La prédominance des HAP parents tout le long de la carotte sédimentaire permet, entre autres, d’écarter une influence notable des composés d’origine pétrolière. Les ratios isotopiques du Pb et les signatures des HAP suggèrent une contribution majoritaire des contaminants provenant de la combustion de fiouls fossiles. Ces signatures chimiques et les caractéristiques météorologiques de la région permettent d’attribuer une grande part des dépôts de contaminants aux sources d’émissions atmosphériques d’Europe Centrale et de l’Est auxquelles se superposent les sources locales. Le pic très bien défini de  $^{137}\text{Cs}$  correspondant à l’explosion du réacteur nucléaire de Tchernobyl que nous avons noté dans la carotte sédimentaire C1 corrobore cette hypothèse également.

Par ailleurs, l’utilisation croissante du charbon par les pays émergents serait à considérer pour expliquer certaines caractéristiques de C1, notamment en surface. D’une part, les signatures isotopiques de Pb ne correspondent pas aux signatures locales (Liban et Israël) et sont très faiblement affectées par les émissions dues au trafic routier. D’autre part, les concentrations du Pb et du Hg augmentent de façon régulière entre 1970 et 1990 alors que dans les pays développés, on signale plutôt un déclin associé aux réglementations des émissions liées à la combustion de fiouls fossiles (charbon et essence au plomb). D’autres études présentent des conclusions similaires dans d’autres zones géographiques. De plus, l’activité géothermale et volcanique ainsi que l’activité minière spécifique au bassin méditerranéen ne semblent pas affecter significativement les dépôts de mercure et de plomb en cette zone, même dans la période préindustrielle. Ceci soutient également une portée élargie de C1 au delà du cadre local ou même régional.

Hormis les études de paléontologie, cette carotte sédimentaire est à notre connaissance, celle qui remonte le plus loin dans l'ère préindustrielle dans le bassin Levantin. Notre étude a ainsi permis de déterminer des concentrations préindustrielles des contaminants étudiés. Les niveaux d'enrichissement en contaminants s'avèrent représentatifs pour la zone côtière du bassin Levantin où de telles valeurs manquent. De plus, l'approche multi-traceurs est sans doute un des aspects originaux de cette étude qui lui confère une robustesse et une portée sans équivalent dans cette zone. De tels éléments sont nécessaires pour compléter nos connaissances sur les niveaux, et les tendances temporelles du Pb, du Hg et des HAP dans les sédiments de la Méditerranée.



## **Article I – Historical records of Hg, Pb and PAH deposition in an Eastern Mediterranean dated sediment core**

Authors: Azoury S.<sup>1</sup>, Tronczyński J.<sup>1\*</sup>, Chiffolleau JF.<sup>1</sup>, Cossa D.<sup>1</sup>, Nakhlé K.<sup>2</sup>, Schmidt S.<sup>3</sup>, Khalaf G.<sup>2</sup>

Affiliations:

1. IFREMER, Centre de Nantes, Département des Ressources Biologiques et Environnement, BP 105, 44311 Nantes, France

2. CNRS Liban, Centre des Sciences Marines, BP 534 Batroun, Liban

3. Université Bordeaux 1, UMR 5805 EPOC OASU, 33405 Talence Cedex, France

\* Corresponding author: Jacek Tronczyński; phone +33 2 40 37 41 36;

e-mail: [jtronczy@ifremer.fr](mailto:jtronczy@ifremer.fr)

To be submitted to: Environmental Science and Technology

## Abstract

Depth-distribution profiles of mercury (Hg), lead (Pb) and its stable isotope ratios, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their ratios were determined in a dated sediment core from the Levantine basin. Sedimentary records show an almost concurrent uniform increase of both metals and PAHs occurring around the time of the Industrial Revolution onset, whereas their levels remain largely constant before 1850. Pre-industrial levels of Hg, Pb and PAHs in the region were:  $0.013 \pm 0.002 \mu\text{g g}^{-1}$ ;  $11.3 \pm 0.74 \mu\text{g g}^{-1}$  ( $n = 39$ ) and  $16.1 \pm 4.4 \text{ ng.g}^{-1}$ ; ( $n = 23$ ), respectively. The temporal coherence of the initial increase in metals and PAH fluxes suggests coal combustion as a main source of these contaminants in the Levantine basin after the 1850s. However, none of the contaminant profiles indicates a decline in surface layers characteristic of coal use reduction. The modern fluxes of Hg and Pb reveal a three to five-fold increase over pre-industrial loads, in agreement with other findings. While the contemporaneous flux of PAHs rises only by four to seven times, that is a much lower enrichment than for other sites. On the whole, records in the Eastern Mediterranean Sea suggest atmospheric inputs from relatively distant sources, likely from Central and Eastern Europe.

## Introduction

Mercury (Hg), lead (Pb) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) all have natural and anthropogenic origins in the environment. These elements and compounds of anthropogenic origin are produced by various actions including the combustion of the biomass and fossil fuels (coal, petroleum, natural gas), waste incineration, as well as mining and smelting industries (Wakeham *et al.* 1980a; Nriagu et Pacyna 1988; UNEP 2005). Large quantities of petroleum PAHs may also originate from direct discharges, especially in a marine environment, such as natural and accidental oil seeps, oil spills and maritime traffic (Youngblood et Blumer 1975). The relative contributions of anthropogenic sources in global emissions of Hg, Pb and PAHs have considerably varied over time. A number of studies have used archiving media, such as sediment cores from marine and lake environments, Arctic ice and snow, and ombrotrophic peat for evaluating and reconstructing the historical records of contaminant inputs in the environment (Hites *et al.* 1977; Weiss *et al.* 1999; Fernandez *et al.* 2000; Schneider *et al.* 2001; Lamborg *et al.* 2002; Lima *et al.* 2003; Gallon *et al.* 2005; Shotyk *et al.* 2005). The emerging trends show a global/regional deposition of these contaminants in various environmental compartments and also provide evidence for their transboundary long-range transport to remote locations (Laflamme et Hites 1978; Fitzgerald *et al.* 1998; Fernandez *et al.* 2000; Lamborg *et al.* 2002). Generally, good correlations have been observed between trends of contaminants in sediment and energy consumption records (Schneider *et al.* 2001; Lima *et al.* 2003; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011). Determination of Pb stable isotopes in sediment cores permit further discrimination among different anthropogenic sources, and provide additional information on contaminant environmental inputs and pathways (Renberg *et al.* 2002; Gallon *et al.* 2005; Angelidis *et al.* 2011; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011).



Nevertheless, a limited number of dated sedimentary records are available for Hg, Pb and PAHs. This is because, initially, such records imply a well-preserved continuous stratification, and low energy and stable sedimentation conditions at the sampling location. They also assume that the influence of diagenesis and degradation processes, as well as post-depositional bioturbation and mobility on contaminant distributions is negligible at the study site. Finally, on the one hand, they should cover a sufficient time span to provide pre-industrial levels and fluxes of contaminants, which is necessary data for the appraisal of a magnitude of anthropisation. On the other hand, they should afford just enough temporal resolution, to minimize short-term temporal variations, but also to permit the reconstruction of historical records. All these conditions are rarely completely fulfilled. Furthermore, most of the available sedimentary records on Hg, Pb and PAHs have been obtained in Europe and North America. There is a need for more data from other sites, with appropriate sedimentary conditions, in order to assess and provide broader geographical budgets and more representative trends for these contaminants.

In this study, we will report on the distribution of mercury, lead, stable Pb isotopes and polycyclic aromatic hydrocarbons in a dated sediment core from the Levantine basin in the eastern Mediterranean Sea.  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  depth-profiles are used to assess sedimentation dynamics and to determine depositional chronology. These records are used to: i) determine the detailed down-core concentration profiles and chronological changes of contaminants, ii) estimate their pre- and post-industrial fluxes and appraise the extent of anthropogenic inputs of contaminants in the area, iii) quantify temporal trends and highlight distinct periods, iv) examine sources of Pb and PAH revealed by their specific chemical signatures. The findings presented on vertically expanded and relatively well-resolved historical sedimentary records of Hg, Pb and PAHs might be representative for the eastern Mediterranean basin.

## Experimental section

**Sampling.** Sediment cores were collected aboard the *R/V Europe* (Genavir/Ifermer) at a 300 m depth from the southern Lebanese continental margin in the Eastern Levantine Basin (33°26,373'N and 35°8,211'E) in July, 2007 (Figure 1). Sampling was done with a modified dual gravity stainless steel corer. The cores were frozen at  $-40^{\circ}\text{C}$  and were transported to the laboratory. Frozen sediment cores were extruded and sliced in the cold clean laboratory ( $T = -5^{\circ}\text{C}$ ), using a clean stainless steel table mounted with a band saw (0.63 mm blade width). Sediment slices (0.5 and 1 cm) were stored at  $-20^{\circ}\text{C}$ , and then freeze-dried and grounded, using agate mortar.

**Pb-210 analysis and dating.** Dry sediment (1 to 5 g) aliquots were measured for  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{137}\text{Cs}$  by direct gamma counting, using a low-background, well-type germanium detector (Canberra, Ge volume 280  $\text{cm}^3$ ). Schmidt *et al.* 2009 The unsupported  $^{210}\text{Pb}$  was calculated by subtracting the  $^{226}\text{Ra}$  activity, corresponding to the supported  $^{210}\text{Pb}$ , from total  $^{210}\text{Pb}$ . Counting

errors for  $^{210}\text{Pb}$  total and  $^{226}\text{Ra}$  were propagated to excess  $^{210}\text{Pb}$  ( $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ) and ranged from 4.6 to 23 %.

**Grain size distribution determination.** Sediment-particle size distribution analyses were done by laser diffraction with a Beckman–Coulter LS-200. Water content was determined by weighing before and after drying sediment samples at 105°C, and porosity was subsequently calculated, assuming a mineral density of 2.6 g.cm<sup>-3</sup>.

**Lead and stable isotopes ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{204}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}$ ) analysis.** Analyses were performed on an inductively coupled plasma mass spectrometer ICP-MS (Thermo, Element X series) after digestion of approximately 200 mg of dry sediment in Teflon bombs by HCl/HNO<sub>3</sub>/HF mixture (Chiffolleau *et al.* 2003). Analytical accuracy of Pb determination was checked by analyzing a reagent blank and replicates of a certified reference material (MESS-3) within each 25-sample batch. Blank concentrations were below detection limit. Accuracy check showed that measurements were within  $\pm 14$  % of the certified value. Analytical precision was better than  $\pm 4.1$  % for the Pb determinations in MESS-3 ( $n = 9$ ). NIST-SRM 981 standard was used for a standard bracketing technique that allows correction of instrument drift in Pb isotopes analyses. Gallon *et al.* 2005 Relative standard deviations of isotope determinations varied between 0.2 and 0.6 %.

**Mercury analysis.** Total Hg concentration was measured in aliquots of approximately 20 mg of sediments by an atomic absorption spectrometer integrated to an automated mercury analyzer AMA-254<sup>®</sup> (Cossa *et al.* 2002). Blank concentrations were lower than detection limit (0.0007  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and certified reference material MESS-3 concentrations were found to be within the range of the certified value (0.091 $\pm$  0.009  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ). Analytical precision was better than  $\pm 2.1$  % ( $n = 6$ ).

**PAH analysis.** Dry sediments (5 – 20 g) were spiked with deuterated recovery standards (phenanthrene- $d_{10}$ , benzo[*e*]pyrene- $d_{12}$ ) and extracted twice by accelerated solvent extraction (Dionex ASE 200), using dichloromethane. Tronczyński *et al.* 2005 Fractionation and purification of extracts were done by a two-layer 5% deactivated silica/alumina column. Analysis was performed using an Agilent 7890 gas chromatograph coupled to an Agilent 5975 mass selective detector. Prior to GC-MS analysis, extracts and calibration solutions were each spiked with a deuterated internal standard mixture (acenaphthene- $d_{10}$ , fluorene- $d_{10}$ , pyrene- $d_{10}$ , benz[*a*]anthracene- $d_{12}$  and indeno[1,2,3-*cd*]pyrene- $d_{12}$ ). Quantification of individual PAH peak areas was corrected with the correspondent surrogate standard mass and area. Precision and accuracy were assessed by analyses of EC-2 NWRI reference materials. The overall accuracy was within 60 to 93 % of certified values ( $n = 6$ ) except for anthracene, benzo[*k*]fluoranthene and benzo[*a*]pyrene. Relative standard deviation was better than  $\pm 11$  % for all analytes considered in this study except trimethyl-chrysenes ( $\sim 30$  %,  $n = 6$ ). Average recovery of perdeuterated standards (phenanthrene- $d_{10}$ , benzo[*e*]pyrene- $d_{12}$ ) was 64.5  $\pm$  9.3% and 83.0  $\pm$  10.8 % respectively.

## Results and discussion

**Sedimentation rates and chronology.** The unsupported  $^{210}\text{Pb}$  activity decreases exponentially with depth from the surface of the sediment core until uniform levels of supported  $^{210}\text{Pb}$  are attained (at 11 cm depth and at a cumulative dry mass of  $5.4 \text{ g cm}^{-2}$ ; Figure 2a). Such a profile of unsupported  $^{210}\text{Pb}$  is the best argument for a constant sedimentation rate and a good preservation of the undisturbed sediment sequence with no or little surficial mixing (Robbins 1978). Furthermore, the granulometric size distribution is nearly homogenous, exclusively assembled with clayey fine grain sediment over the entire sediment core length ( $98.3 \pm 1.2\% < 25 \mu\text{m}$ ; Figure S-1 in Supporting Information). Continuous sediment morphology and absence of biological activity (photos of visual examination during sediment core slicing are given in Supporting Information) also indicate homogenous composition and lack of bioturbation in the sediment, including those below the depth of unsupported  $^{210}\text{Pb}$ . These results and observations presume regular, low energy sediment transport and deposition processes and good stratigraphic sediment preservation in C1 core.

CIC and CRS models were used to calculate sedimentation and sediment mass accumulation rates. Both models give very similar results (Table S-1 in Supporting Information). Estimated mass accumulation rates are  $0.0643$  and  $0.0647 \text{ g cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$  and sedimentation velocities are  $0.128$  and  $0.122 \text{ cm y}^{-1}$  for CIC (with compaction correction) and CRS models respectively. No significant difference was found when using CIC with and without compaction correction. These data were used for an appraisal of sediment core chronology. The validity of the sediment core dating by different models (CRS and CIC) was also checked against an independent  $^{137}\text{C}$  activity profile reflecting its historical fallout (Figure 2b). Cs-137 profile exhibits a subsurface peak with maximum activity in  $1987 \pm 1$  consistent with widespread fallout of  $^{137}\text{Cs}$  in many sites of the Northern Hemisphere after the Chernobyl reactor disaster in 1986 (Aoyama *et al.* 1987; Kansanen *et al.* 1991; Michel 1999). Significant fallout of  $^{137}\text{Cs}$  after the Chernobyl accident was also reported in the Eastern Mediterranean seawaters (Papucci *et al.* 1996) and in Syrian soils (Al-Masri 2006). A smaller peak is detected in deeper layers in C1 core corresponding to  $1964 \pm 1$  and may be related to  $^{137}\text{Cs}$  fallout due to maximum nuclear weapon testing in 1962 (Ritchie et McHenry 1990; Robbins et Edgington 1975).

An overestimation of sedimentary fluxes may be related to sites where the sediment focussing occurs, i.e., the lateral transport and deposition of resuspended sediments elsewhere. For the C1 core focusing factor estimation, we used  $^{210}\text{Pb}$  of  $0.32 \text{ Bq cm}^{-2}$  as a Mediterranean regional inventory of atmospheric fallout (Radakovitch *et al.* 1999) and determined value of  $0.46 \text{ Bq cm}^{-2}$  of an unsupported  $^{210}\text{Pb}$  inventory, which gives a FF of 1.45. The calculated fluxes and inventories reported in this paper will, however, not be corrected for this relatively low focusing factor, because the expected regional  $^{210}\text{Pb}$  inventories cover a wider range of reference data (Radakovitch *et al.* 2003; Miralles *et al.* 2006).

**Vertical distributions of lead and mercury.** The Pb and Hg concentrations are given in Table S-2 (in Supporting Information). The depth profiles of total sedimentary lead and mercury concentrations show a very similar shape throughout the entire C1 core (Figure 3). The low mean background concentrations of Pb and Hg below 20 cm depth remained largely constant ( $11.3 \pm 0.74 \mu\text{g g}^{-1}$  and  $0.013 \pm 0.002 \mu\text{g g}^{-1}$   $n = 39$ , respectively). The slow but significant increase from background to intermediate levels (Pb =  $21.1 \mu\text{g g}^{-1}$  and Hg =  $0.031 \mu\text{g g}^{-1}$ ) is observed upward to about 6 cm depth. An almost synchronous, sharp increase of both mercury and lead concentrations is recorded in subsequent sections of the core up to about 3 cm depth, followed by more variable concentrations of Hg ( $0.051 - 0.061 \mu\text{g g}^{-1}$ ) and slightly higher concentrations of Pb ( $27.7$  to  $30.2 \mu\text{g g}^{-1}$ ) in the most recent sediment deposits. These profiles reveal low levels of sedimentary Pb and Hg, which remained constant until the onset of their exponential increase around the time of the Industrial Revolution (i.e. after 1850). The uniform increase in concentrations stretches to the early 1950's for Hg and to the 1960's for Pb. The following abrupt increase of Pb and Hg concentrations in C1 sediment falls between the mid-1960s until the 1990s (Figure 3).

This chronology, for the lower portion of our profiles, agrees well with the sedimentary records of Pb and Hg reported in the Eastern and Western Mediterranean Sea (Le Roux *et al.* 2003; Miralles *et al.* 2006; Ogrinc *et al.* 2007; Angelidis *et al.* 2011; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011; Heimbürger *et al.* 2012), as well as in lake sediments, ombrotrophic peat bogs and snow in many locations worldwide (Fitzgerald *et al.* 1998; Weiss *et al.* 1999; Lamborg *et al.* 2002; Gallon *et al.* 2005; Shotyk *et al.* 2005). The increasing trends that are emerging from these studies for both elements, are related to the growing use of coal, as a main source of energy from approximately the mid-19<sup>th</sup> century until about the mid-20<sup>th</sup> century, when petroleum and natural gas gradually replaced coal based fuels (Lamborg *et al.* 2002; Gallon *et al.* 2005; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011). The question of whether the Pb and Hg profiles at our sampling site provide their preindustrial background concentrations, and truly reflect in the first ascending portions an increasing influence of their global/regional emissions related to fossil fuels combustion, will be further examined.

Regarding the more recent deposits of Pb and Hg, it is more difficult to discern a clear picture of actual trends from sediment records reported in published data. Some studies have reported significant decreasing concentrations of lead and mercury in sediments since the 1970s, in relation to regulatory measures and the effective reduction in Pb and Hg atmospheric deposition (Gallon *et al.* 2005; Miralles *et al.* 2006; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011). Other reports show increasing and variable concentrations of lead and mercury in recent deposits (Lamborg *et al.* 2002; Angelidis *et al.* 2011; Heimbürger *et al.* 2012). Pb and Hg profiles in the present study show a sharp increase in their concentrations over three decades (between 1960 and 1990) and more variable levels in the most recent sediment sections. Lamborg *et al.* 2002 have reported similar profiles of Hg in remote Nova Scotia lakes, representative of the Northern Hemisphere. Nevertheless, the emissions control in the seventies and eighties, introducing vehicles with catalytic converters, and measures for phasing out leaded gasoline, are not

reflected in C1 core. It may be possible that this signal, which was well established in other locations in Europe and North America (Ferrand *et al.* 1999; Gallon *et al.* 2005; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011) is overwhelmed by recent inputs of anthropogenic lead in the studied region. An appraisal of the sources of lead is further examined using lead isotopic ratios.

**Variation of stable isotopic ratios of lead.** The depth profile of the vertical distribution of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  is shown in Figure 3 ( $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios are given in SI, Table S-2). The  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio depth-profile mirrors that of lead and mercury concentrations. It remains relatively constant below 20 cm depth and then decreases regularly toward the sediment surface as the Pb concentration increases. Lead concentrations and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio are negatively correlated ( $r^2 = 0.95$ ,  $p < 0.05$ ) over the entire core length. The average isotopic composition of lead determined below 20 cm depth i.e. prior to  $1852 \pm 20$  ( $1.208 \pm 0.0023$  and  $0.487 \pm 0.0008$ ,  $n=38$ , for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ , respectively) is close to that reported for natural rock residue in Israeli soils (1.210 and 0.488 respectively; Erel *et al.* 1997). The isotopically distinct preindustrial  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  signature at our sampling site is also comparable to those generally found in deep sections of sediment cores, or remote sites in the Western and Eastern Mediterranean (1.199 – 1.220; Ferrand *et al.* 1999; Le Roux *et al.* 2003; Veron *et al.* 2006; Abi-Ghanem *et al.* 2009; Angelidis *et al.* 2011; Heimbürger *et al.* 2012). Recently, Elbaz-Poulichet *et al.* 2011 have also reported an average of  $1.2011 \pm 0.0015$  ( $n = 24$ ) for the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  isotopic ratio, determined in ancient sediments (prior to 650 BC) in a Mediterranean lagoon, and these authors consider this value as the local natural lead signature. Thus it reasonably appears that preindustrial background lead was determined in the deepest sections of C1 core. No signal of ancient local activities such as ore smelting or preindustrial mining may be revealed in the C1 core, perhaps because of the too short temporal span covered by our sampling (Le Roux *et al.* 2003; Veron *et al.* 2006; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011). The concomitant regular decrease of the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  isotope ratio and the increase of concentrations of Pb from background to the present is thus best explained by an additional flux of anthropogenic lead (i.e. less radiogenic) during the mid-19<sup>th</sup> and 20<sup>th</sup> centuries. The mixing plot of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus  $1/\text{Pb}$  in sediment samples is illustrated in Figure 4. Two linear regression lines separate samples into two time intervals (1852 – 1964 and 1969 – 2003) and suggest the existence of two isotopically different types of anthropogenic lead, apparently admixed with preindustrial lead. The isotopic compositions of both anthropogenic source end-members are given by regression intercepts (Ferrand *et al.* 1999). Preindustrial lead is also well distinguished by the lowest Pb concentrations and the highest  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio (Figure 4). The first type of anthropogenic lead is most likely concurrent with higher worldwide emissions of Pb derived from coal combustion (Lamborg *et al.* 2002; Gallon *et al.* 2005; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011). The average  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $1.197 \pm 0.004$  and  $2.475 \pm 0.003$ ; respectively;  $n = 25$ ) is consistent with central Europe coal signatures ( $1.196 \pm 0.019$  and  $2.468 \pm 0.011$  (Novak *et al.* 2003; Diaz-Somoano *et al.* 2009); see also compiled literature data of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  signatures for different lead source end-members Table S-3 and Figure S-2). However, such source assignment is uncertain and might be incidental, because of

the wide ranges of lead isotopic signatures from different source end-members (Erel *et al.* 1997; Bollhofer et Rosman 2001; Novak *et al.* 2003; Diaz-Somoano *et al.* 2009). The presence of a second type of anthropogenic lead at our sampling site corresponds to the sharp increase of lead concentrations. This lead may be ascribed to local sources and may contain additional lead emitted from the combustion of petroleum fuels. Isotopic signatures in the top sediment sections of C1 core (1.178 for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and 2.458 for  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) are in agreement with the end-members of lead in air aerosols in the Eastern Mediterranean region. Furthermore, the recent increase of coal consumption in Israel (between 1980 and 2002; IndexMundi ) may contribute additionally, as a local source, to a higher Pb emission and its sedimentary burdens. On the other hand, there is a possible contribution of continuing distant sources related to lead emissions from Western, Central and Eastern Europe and Russia (such atmospheric fallout is ascertained by well-defined  $^{137}\text{Cs}$  peak in the C1 indicative of the Chernobyl emissions). Sedimentary lead in our samples is likely composed of a mixture of preindustrial lead and of several sources of anthropogenic lead. The relative contributions of different sources possibly varied in time, and their isotopic signatures could also differ temporally. Therefore, an assignment of lead end-member/source isotope signatures to our data is quite tentative.

**Isolation of preindustrial/background and anthropogenic Pb and Hg.** Below the anthropogenic imprint, concentration levels of both Pb and Hg in the C1 core (given earlier) are in the ranges of background / natural or preindustrial concentrations reported in Eastern Mediterranean (11,2 – 20  $\mu\text{g g}^{-1}$  and 0.01 – 0.02  $\mu\text{g g}^{-1}$  for Pb and Hg, respectively; Le Roux *et al.* 2003; Ogrinc *et al.* 2007; Angelidis *et al.* 2011) and in Western Mediterranean sediments (11.0 – 20.1  $\mu\text{g g}^{-1}$  and 0.016 – 0.018  $\mu\text{g g}^{-1}$  for Pb and Hg, respectively; Ferrand *et al.* 1999; Ogrinc *et al.* 2007; Angelidis *et al.* 2011; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011; Heimbürger *et al.* 2012). Assuming that pre-1850 samples define constant preindustrial levels in the area (i.e. background), anthropogenic lead and mercury were estimated as the difference between measured values and background values. Isolation of the anthropogenic components shows contribution of Pb and Hg between 52 and 63% and between 70 – 79 % respectively, from the early 1980s to the present. By taking the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio as an independent index, and by using a simple mixing mass balance model (calculation given in SI) for the determination of lead components, we have also calculated the percentage of anthropogenic lead in each sediment layer. In the post 1980s sediments, anthropogenic lead contributions vary between 46 and 59%. The very close results with those calculated by removing background from measured total lead concentrations confirm the estimations of anthropogenic Pb and argue for a sizeable anthropization in the area. The levels and in situ sedimentation rates were used to calculate depositional fluxes for both metals (flux ranges comparison with literature data and their temporal changes are more detailed in Supporting Information). The postindustrial Pb and Hg depositional fluxes normalized by the mean background flux, reveal a four to five-fold increase of Hg and an almost three fold rise in Pb accumulation in the surface sediments. Lamborg *et al.* 2002 have reported a similar 4 fold rise of normalized Hg postindustrial flux in the Northern Hemisphere (Nova Scotia sediment lakes). Furthermore, our findings show that the relative rise

in Pb accumulation was lower than that of Hg perhaps because of stricter measures of Pb emissions reductions.

**Vertical distributions of parent and alkylated PAHs.** Parent ( $\Sigma\text{PAH}_{16}$ ) and their alkylated homologues ( $\Sigma\text{C-PAH}$ ) display similar depth profiles in the Levantine sedimentary C1 core (Figure 5). In horizons below 20 cm depth concentrations are very low and relatively steady (mean  $10.4 \pm 2.8$  and  $5.7 \pm 1.6 \text{ ng.g}^{-1}$ ;  $n = 23$  for the sums of parent and alkylated PAHs, respectively). These concentrations seem to correspond to the preindustrial background levels of PAHs in C1 core. Between 20 and 9 cm depth, PAH concentrations gradually increase and show higher but variable concentrations in the uppermost layers (mean  $46.5 \pm 6.5$  and  $28.3 \pm 6.0 \text{ ng.g}^{-1}$ ;  $n = 11$ ; for  $\Sigma\text{PAH}_{16}$  and  $\Sigma\text{C-PAH}$  respectively). The rise of PAH levels in the eastern Mediterranean starts after 1850, i.e., at the same time as for Hg and Pb implying a common source of emission, definitely related to worldwide coal use. However, PAH concentrations already levelled off in our C1 core at the depth of 9 cm (i.e. as early as  $1934 \pm 2$ ), whereas Pb and Hg continued to increase until the 1990s (Figure 3). The influence of coal combustion on PAH emissions are now relatively well demonstrated by several historical records in marine and lake sediments in North America and in Western Europe (Simcik *et al.* 1996; Fernandez *et al.* 2000; Schneider *et al.* 2001; Lima *et al.* 2003; Van Metre et Mahler 2004; Wakeham *et al.* 2004; Gallon *et al.* 2005; Usenko *et al.* 2007). Gallon *et al.* 2005 also show a general agreement, in sedimentary trend archives in lake sediments in Canada, between the Pb and PAHs derived from coal. However, most of the PAH records show that maximum levels emerge between 1940 and 1960, and coincide well with the period of the highest coal consumption, mostly in the USA, Canada and Western Europe (Schneider *et al.* 2001; Lima *et al.* 2003; Gallon *et al.* 2005; Usenko *et al.* 2007). In the present study PAH profiles in the Levantine basin sediments reveals neither a maximum during the 1940-60s, nor decreasing levels after a significant reduction in coal consumption in Europe. Indeed, variable concentrations, with no clear trend, were determined for both alkylated and parent PAHs in the upper 10 cm of the C1 core (Figure 5;  $n = 14$ ). Furthermore, the contemporary depositional fluxes of total PAHs rose only between four to seven times compared to preindustrial background in the study area (PAH flux ranges comparison with literature data and their temporal changes are more detailed in Supporting Information), which is much lower than enrichment factors of  $10^2$  to  $10^3$  reported in European mountain lakes (Fernandez *et al.* 2000) and in Pettaquamscutt estuary (North-eastern Atlantic of USA; Lima *et al.* 2003). On the whole, the magnitude and relatively low increase in PAH fluxes in the Levantine basin imply inputs that are characteristic of remote sites, mainly under atmospheric depositional fluxes. The exact geographical origin of these inputs of PAH in the eastern Mediterranean is not absolutely clear. The temporal coherence between a rise of PAHs fluxes, and accounts of coal usage, especially in Europe (Elbaz-Poulichet *et al.* 2011), and the isotopic signature of sedimentary lead, imply that PAH loads in the eastern Mediterranean may also be associated with their remote atmospheric emissions from more industrialized and densely-populated areas of Europe. The extent of atmospheric emissions of contaminants related to the use of fossil fuels

in Europe, and the dominant air masses reaching Levantine basin from the European continent further support such assumptions (Shatalov *et al.* 2004; Kallos *et al.* 2007). In addition, in Central and Eastern Europe the technological improvements and regulation efforts for emissions of atmospheric contaminants took place later, only since the 1990s (Pacyna *et al.* 2003). For instance, in Poland, in 2002, more than 60 % of energy needs were still covered by coal (Paszczka 2003). Thus, it is possible that the lack of clear trends in PAH records in the C1 core, after the 1930s, reflects continuing inputs from eastern and central Europe, probably admixed with more local and regional loads.

**PAH compositional signature changes.** Alkylated and parent PAHs show very similar profiles in the C1 core and both suites of compounds are highly correlated ( $\Sigma\text{PAH}_{16}$  versus  $\Sigma\text{C-PAH}$ ; slope = 0.58;  $r^2 = 0.95$ ;  $p < 0.05$ ). Parent compounds predominate over the entire core length, representing from between 55 to 73% of the total quantified PAHs (Figure 5). The predominance of parent compounds over alkylated homologues is commonly associated with combustion-derived pyrogenic PAH (formed during the incomplete combustion of fossil fuels and the biomass) (Laflamme et Hites 1978; Sporstol *et al.* 1983; Lima *et al.* 2005). Alkyl substituted compounds are formed during combustion in lower proportions, but certain alkyl isomers have been identified as more specific markers of biomass burning (Benner *et al.* 1995). The alkylated compounds are also in higher proportions in petroleum derived PAHs and have frequently been used as indicators of petroleum hydrocarbon inputs into the marine environment (Bouloubassi et Saliot 1993b; Budzinski *et al.* 1995; Douglas *et al.* 1996; Tronczynski *et al.* 2004; Deyme *et al.* 2011). Several isomer ratios and the relative abundance of selected individual PAHs let us to further evaluate the contribution of PAH sources in the Levantine sediments (Schneider *et al.* 2001; Lima *et al.* 2003) (Figure 6).

Ratios of anthracene to (anthracene + phenanthrene), An/(An + Ph) and trimethyl-phenanthrenes/-anthracenes to (trimethyl-phenanthrenes/-anthracenes + phenanthrene), C3-Ph/(C3-Ph + Ph), dimethylchrysenes to (dimethylchrysenes + chrysenes), C2-Ch/(C2-Ch + Ch) as well as that of 1,7-dimethylphenanthrene to (1,7-dimethylphenanthrene + 2,6-dimethylphenanthrene), 1,7-DMP/(1,7-DMP + 2,6-DMP) have varied over time, respectively, to the key features of the PAH records in the C1 core (Figure 6). In contrast the ratios of fluoranthene to (fluorathene + pyrene), Fl/(Fl + Py) and of ideno(1,2,3-*cd*)pyrene to (ideno(1,2,3-*cd*)pyrene + benzo(*ghi*)perylene), Ipy/(IPy + BghiPy) did not vary greatly over the entire sediment core length. The transition, around 1852, may be seen in all the depth profiles of the first group of ratios (Figure 6). The lowest values of An/(An + Ph) and C3-Ph/(C3-Ph + Ph) were determined between 1850 and the 1930s. Then C3-Ph/(C3-Ph + Ph) shows a continuous increase in the upper portion of the core. The corresponding changes can also be seen for 1,7-DMP/(1,7-DMP + 2,6-DMP). However, a significant shift of this ratio is already notable at the 27 cm sediment core depth (i.e. around 70 years before 1852). The 1,7-DMP/(1,7-DMP + 2,6-DMP) ratio declines gradually during maximum PAH concentration and fluxes increase and also shows an abrupt rise in the uppermost horizons (Figure 6). The ratio An/(An + Ph) is used to distinguish roughly between petrogenic (inferior to 0.1) and



pyrogenic (superior to 0.1) sources, while a higher 1,7-DMP/(1,7-DMP + 2,6-DMP) ratio may be indicative of a soft wood combustion source (Benner *et al.* 1995; Budzinski *et al.* 1997; Yunker *et al.* 2002). 1,7-DMP (pimanthrene) is primarily emitted by soft wood burning which tends to indicate that during the early portion of the preindustrial PAH record (below 27 cm depth, i.e. before ca. 1770) the higher ratios are related to biomass combustion, but the precise explanation of an early decline in 1,7-DMP/(1,7-DMP + 2,6-DMP) ratio is not known. After 1852 the mean value of An/(An + Ph) ( $0.135 \pm 0.014$ ;  $n = 29$ ) remains higher than the threshold value of 0.1 and suggests combustion-derived PAHs (Budzinski *et al.* 1997; Yunker *et al.* 2002). Almost invariable and high ratios of Fl/(Fl + Py) and Ipy/(IPy + BghiPy) also imply sediments dominated by PAHs from combustion processes. The mean value  $0.52 \pm 0.031$  of the ratio Ipy/(IPy + BghiPy) for the entire core, lies within the range of 0.48 and 0.57, values reported mainly for coal combustion (Yunker *et al.* 2002; Lima *et al.* 2005). The ratio of Fl/(Fl + Py) follows a very slow steady increase from the bottom to the surface sediment (except for the top few layers), though it is comprised within the narrow range of 0.42 to 0.54, values indicative of pyrogenic PAHs. However, both ratios do not primarily discriminate for PAH derived from different combustion fuels (wood, coal, petroleum). Whereas, in the series of methylphenanthrene ratios (C3-Ph/(C3-Ph + Ph and 1,7-DMP/(1,7-DMP + 2,6-DMP), such changes are better revealed. The beginning of the increase of both ratios is dated between the mid-1930s and the 1950s and could reasonably come from the main shift in energy sources from coal to petroleum. However, the most recent increase of these ratios might perhaps also be related to a higher relative contribution of PAHs derived from wood combustion. To support this assumption, the relative abundances (compared to total  $\Sigma$ PAH) of retene (1-methyl-7-isopropylphenanthrene) and pimanthrene (1,7-DMP) are shown in Figure 6. Both compounds have been proposed as markers of soft wood combustion (Ramdahl 1983; Benner *et al.* 1995), but they may be also formed by the natural degradation of their precursors (abietic and pimaric acids) contained in coniferous resins and even in marine algal organic matter (Laflamme et Hites 1978; Lima *et al.* 2005). A very high fraction of retene (12 to 37 %) is found in the uppermost layers of the C1 core along with an increase in the abundance of 1,7-DMP since the early 1970s. High concentrations of retene were also recently found in the surface sediments in Greece and they were related to forest fires (Gogou *et al.* 2000). The cumulative mean of forest fire surface in the Mediterranean basin has doubled since 1970 (Alexandrian *et al.* 1998; Shakesby 2011). The exact origin of retene and 1,7-DMP in marine sediments remains uncertain, but in C1 core, their abundance profiles seem rather to indicate a recent wood combustion source.

Finally, the abundance profile of perylene is different from other PAHs in the C1 core. Perylene may derive from natural and anthropogenic sources (Wakeham *et al.* 1979; Venkatesan 1988; Budzinski *et al.* 1997). Related to *in situ* diagenesis of terrestrial and marine organic matter in specific sedimentary settings, perylene was proposed as a marker of inputs of allochthonous or autochthonous organic matter (Wakeham *et al.* 1979; Venkatesan 1988; Budzinski *et al.* 1997; Luo *et al.* 2006). More recently, Grice *et al.* 2009, have also provided

evidence of the possible formation of perylene by fungus activity at some stage of sedimentary wood degradation processes. Frequently coastal sediments are enriched with pérylène (Budzinski *et al.* 1997; Gogou *et al.* 2000). In C1 core, the relative percentage of perylene steadily increases with depth and shows an almost 20-fold rise between the surface and deeper horizons. The relative proportion of perylene issuing from combustion is thus weak and such a profile is usually associated with its diagenetic origin.

The excellent stratigraphic sediment preservation in the C1 core from the eastern Mediterranean continental margin has allowed us to provide well-resolved temporal sedimentary records for Hg, Pb and PAHs. The synchronized and rapid increase of concentrations and fluxes of both metals and PAHs in the eastern Mediterranean sediments occurring around the time of the Industrial Revolution in Western countries, suggests that these records provide a picture of more global depositional trends of these contaminants and indicate coal combustion burning as an important source of Hg, Pb and PAHs in Levantine basin sediments between 1850s and the 1950s. This assumption is further supported by the stable isotope ratio signatures of Pb as well as by compositional signatures in PAH assemblage. However, unlike some sedimentary records from Europe and North America (Schneider *et al.* 2001; Lima *et al.* 2003; Gallon *et al.* 2005; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011), surface layers in C1 core indicates no decline in contemporaneous depositional fluxes of Hg, Pb and PAHs related to reduction of coal use (Schneider *et al.* 2001; Lima *et al.* 2003; Gallon *et al.* 2005; Elbaz-Poulichet *et al.* 2011). It is supposed that modern fluxes in eastern Mediterranean sediments may reflect central and eastern European atmospheric emissions of contaminants, where shifts among fossil fuels, reduction of coal consumption, technological industrial improvements and better control of emissions, took place later (Pacyna *et al.* 2003). In C1 core the combustion-derived contaminants appear to predominate, however local loads seem to be low and not very well constrained. We believe that our findings also provide well-defined and relatively steady pre-industrial sedimentary past fluxes of Hg, Pb and PAHs in the region. Modern fluxes of anthropogenic Hg and Pb reveal a three to five-fold increase over pre-industrial loads, which is in agreement with other findings (Lamborg *et al.* 2002) while contemporaneous fluxes of PAH in the C1 core rose only four to seven times, that is a much lower enrichment than for certain European and West Atlantic sites (Fernandez *et al.* 2000; Lima *et al.* 2003). We believe, finally, that our findings make a supplementary contribution to existing data sets on sedimentary historical records of Hg, Pb and PAHs in various geographical regions. Such data is needed in order to better assess and constrain the worldwide contemporary trends and cycles of these contaminants.

## Figures

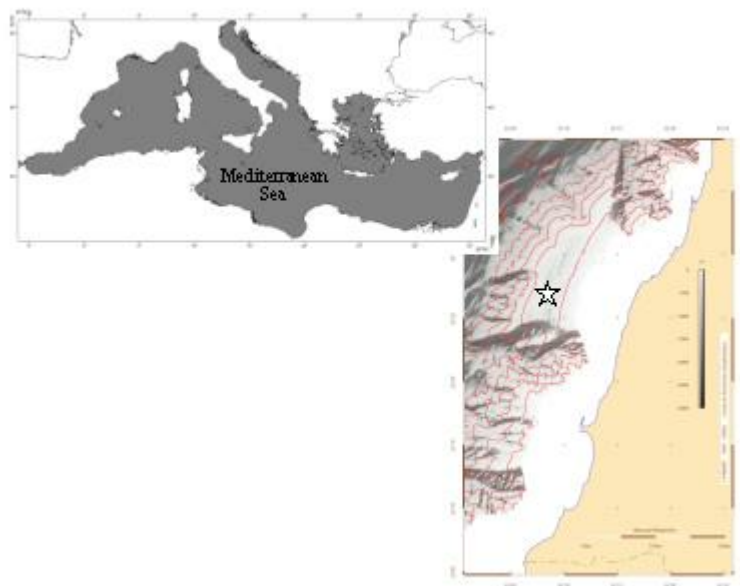


Figure 1. Map of Lebanese coast in the Eastern Mediterranean showing the C1 core sampling station

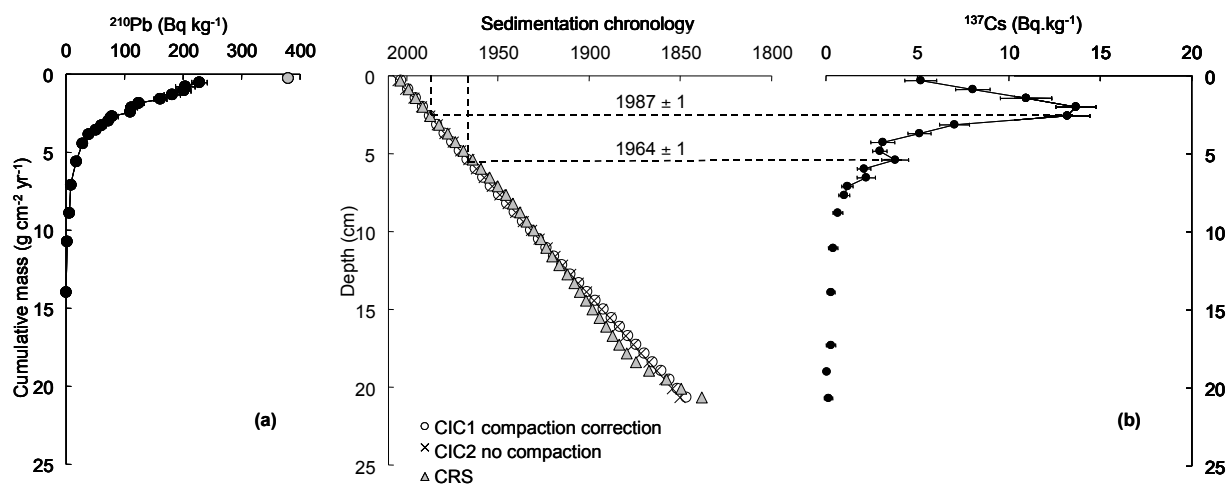


Figure 2. a) Unsupported  $^{210}\text{Pb}$  activity profile plotted against cumulative sediment mass accumulation in C1 core; b) Sedimentation chronology estimated by  $^{210}\text{Pb}$  CIC model (with and without compaction correction) and by CRS model and  $^{137}\text{Cs}$  activity profile plotted against sediment depth.

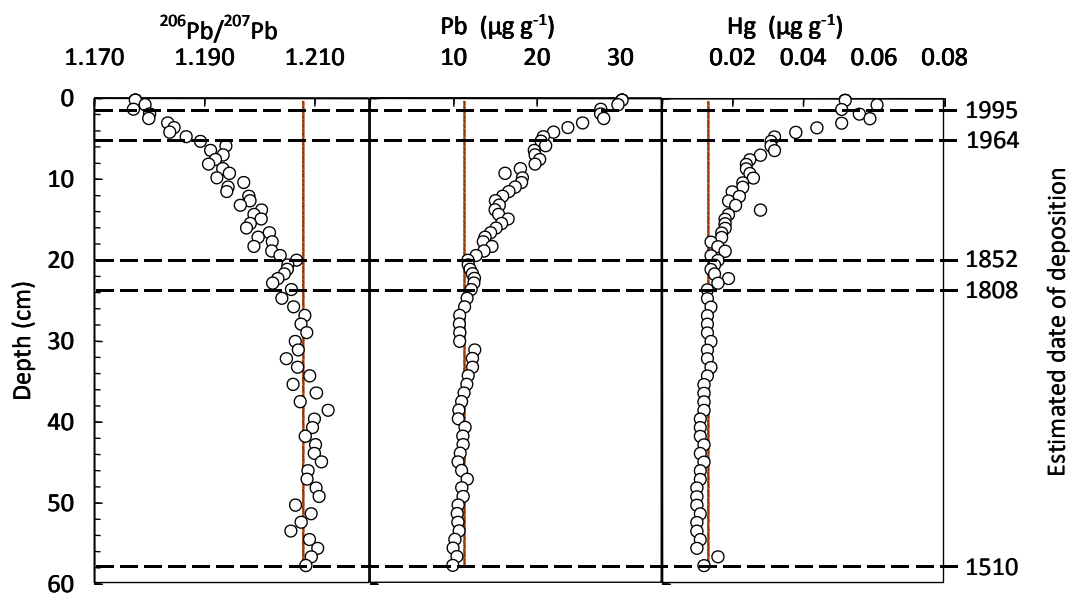


Figure 3. Vertical down-core depth profiles of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios and Pb and Hg concentrations in C1 sediment core; full vertical line indicates mean ( $n = 38$ ) of background pre-industrial  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio and concentrations before  $1852 \pm 20$ . For older ages of sediment a constant mass accumulation was assumed (ages before 1850 are beyond a limit of  $^{210}\text{Pb}$  datation method).

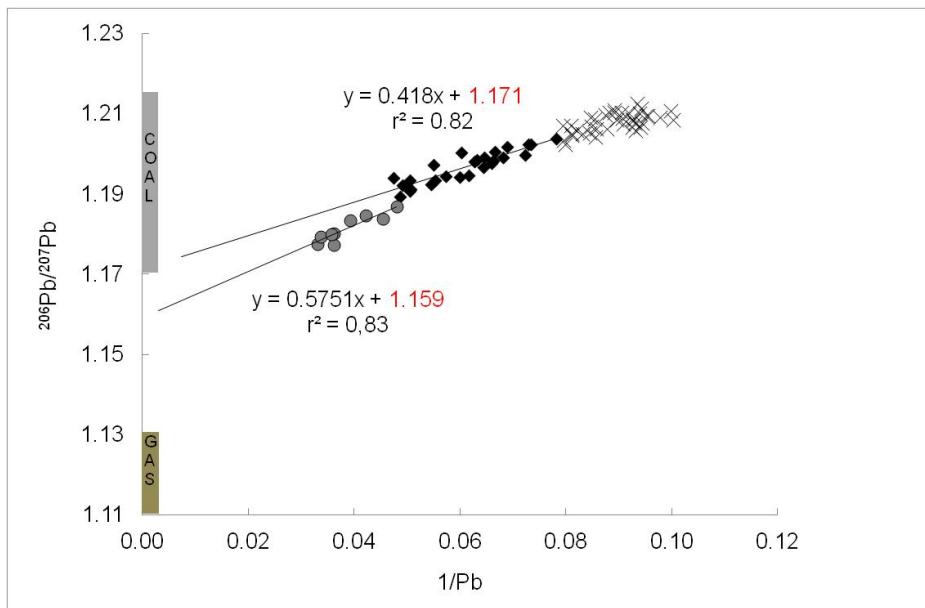


Figure 4. Mixing plot :  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus  $1/\text{Pb}$  in C1 core samples; star, diamond and circles symbols represent the following periods: pre-1852, 1852 – 1964 and 1969 – 2003, respectively; Two linear regression lines indicate the presence of two isotopically different types of anthropogenic lead: between 1852 and 1964 (black diamonds) and between 1964 to present (grey circles);  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  signatures of coal and gasoline from Europe are represented on the y axis.

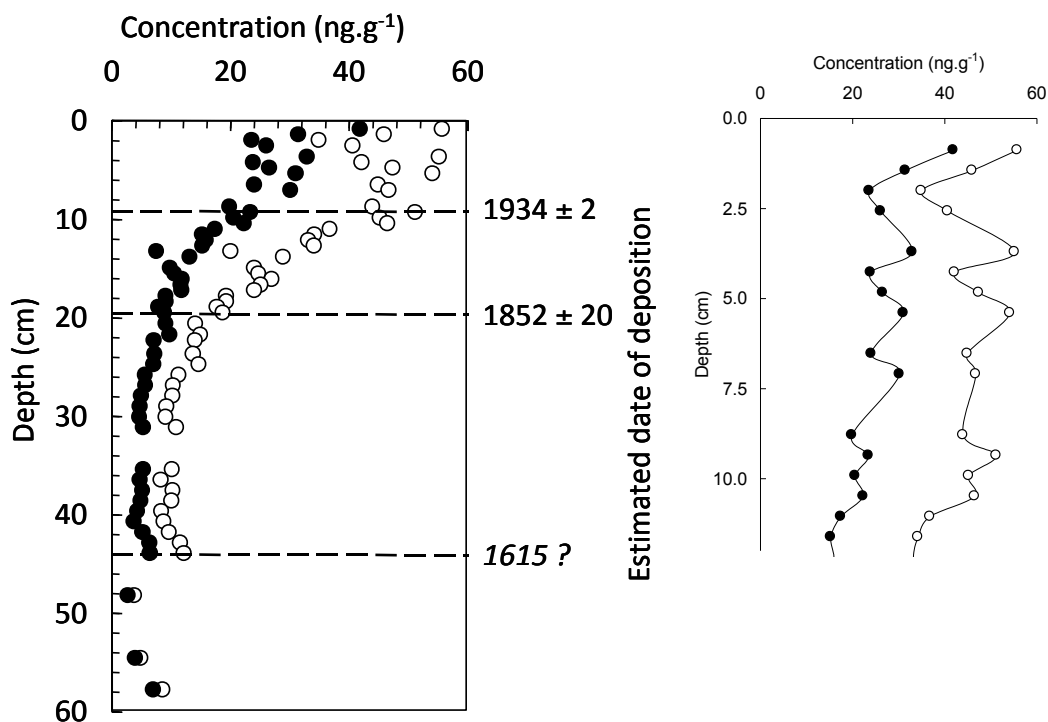


Figure 5. Vertical down-core depth profiles of PAHs in C1 sediment core: open circles parent  $\Sigma\text{PAH}_{16}$  sum of: phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benz[a]anthracene, chrysene + triphenylene, benzo[b]fluoranthene + benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, benzo[e]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, dibenz[ah]anthracene, benzo[ghi]perylene and coronene and closed circles alkylated homologues  $\Sigma\text{C-PAH}$  sum of: C1, C2, C3-alkyl-phenanthrenes / anthracenes, C1, C2-alkyl-fluoranthenes / pyrenes, C1, C2, C3-alkyl-chrysenes, C1-alkyl-benzofluoranthenes.

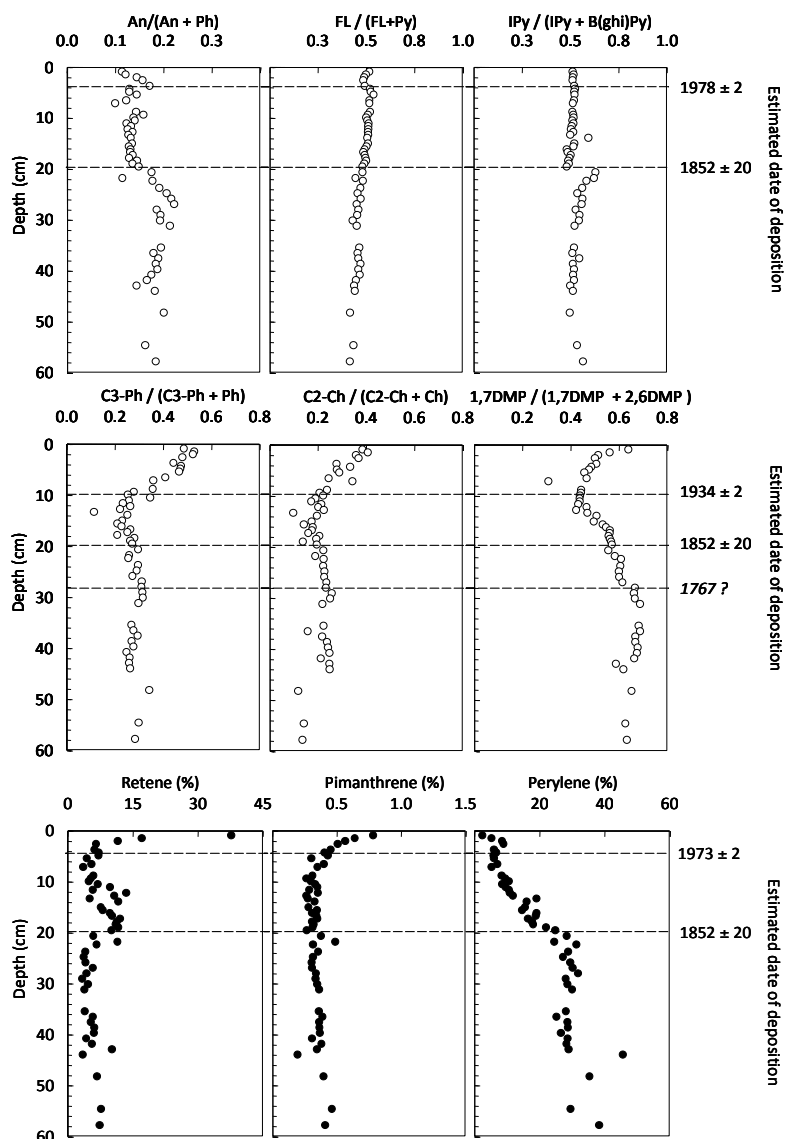


Figure 6. Selected PAH ratios (empty circles) and down-core profiles of relative abundances (to total  $\Sigma$ PAH) of selected individual compounds (solid circles).

**Supporting information.** Additional information and data, Pb source model calculation, and references. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Corresponding author

\*Jacek Tronczyński, e-mail: [jtronczy@ifremer.fr](mailto:jtronczy@ifremer.fr); phone +33 2 40 37 41 36

ACKNOWLEDGMENTS:

This study was financially supported by: « Convention cadre de coopération en matière de recherche scientifique et technique entre Ifremer et CNRS-Liban », and by CEDRE project « Coopération pour l'Évaluation et le Développement de la Recherche » - under French –



Lebanese scientific cooperation; S. Azoury obtained PhD fellowship from Ifremer and CNRS-Liban ; Special thanks go to all crew members of R/V Europe for help during sampling and to F. Galgani (Ifremer, chief scientist of MYTI-MED cruise) for ship time.

## REFERENCES

1. Nriagu, J. O.; Pacyna, J. M., Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace-metals. *Nature* **1988**, *333*, (6169), 134-139.
2. UNEP *Substances chimiques - Evaluation mondiale du mercure*; Genève, Suisse, 2005.
3. Wakeham, S. G.; Schaffner, C.; Giger, W., Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments.1. Compounds having anthropogenic origins. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1980**, *44*, (3), 403-413.
4. Youngblood, W. W.; Blumer, M., Polycyclic aromatic hydrocarbons in environment - homologous series in soils and recent marine sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1975**, *39*, (9), 1303-1314.
5. Hites, R. A.; Laflamme, R. E.; Farrington, J. W., Sedimentary polycyclic aromatic-hydrocarbons - historical record. *Science* **1977**, *198*, (4319), 829-831.
6. Fernandez, P.; Vilanova, R. M.; Martinez, C.; Appleby, P.; Grimalt, J. O., The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34*, (10), 1906-1913.
7. Lima, A. L. C.; Eglinton, T. I.; Reddy, C. M., High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century. *Environmental Science & Technology* **2003**, *37*, (1), 53-61.
8. Gallon, C. L.; Tessier, A.; Gobeil, C.; Beaudin, L., Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2005**, *69*, (13), 3199-3210.
9. Schneider, A. R.; Stapleton, H. M.; Cornwell, J.; Baker, J. E., Recent declines in PAH, PCB, and toxaphene levels in the northern Great Lakes as determined from high resolution sediment cores. *Environmental Science & Technology* **2001**, *35*, (19), 3809-3815.
10. Weiss, D.; Shotyk, W.; Kempf, O., Archives of atmospheric lead pollution. *Naturwissenschaften* **1999**, *86*, (6), 262-275.
11. Lamborg, C. H., et al., Modern and historic atmospheric mercury fluxes in both hemispheres: Global and regional mercury cycling implications. *Global Biogeochemical Cycles* **2002**, *16*, (4).
12. Shotyk, W., et al., Predominance of industrial Pb in recent snow (1994-2004) and ice (1842-1996) from Devon Island, Arctic Canada. *Geophysical Research Letters* **2005**, *32*, (21).
13. Laflamme, R. E.; Hites, R. A., Global distribution of polycyclic aromatic-hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1978**, *42*, (3), 289-303.
14. Fitzgerald, W. F.; Engstrom, D. R.; Mason, R. P.; Nater, E. A., The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environmental Science & Technology* **1998**, *32*, (1), 1-7.
15. Elbaz-Poulichet, F.; Dezileau, L.; Freydier, R.; Cossa, D.; Sabatier, P., A 3500-Year Record of Hg and Pb Contamination in a Mediterranean Sedimentary Archive (The Pierre Blanche Lagoon, France). *Environmental Science & Technology* **2011**, *45*, (20), 8642-8647.
16. Angelidis, M. O., et al., Anthropogenic metal contamination and sapropel imprints in deep Mediterranean sediments. *Marine Pollution Bulletin* **2011**, *62*, (5), 1041-1052.

17. Renberg, I.; Brannvall, M. L.; Bindler, R.; Emteryd, O., Stable lead isotopes and lake sediments - a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history. *Science of the Total Environment* **2002**, *292*, (1-2), 45-54.
18. Schmidt, S., et al., Particle fluxes and recent sediment accumulation on the Aquitanian margin of Bay of Biscay. *Continental Shelf Research* **2009**, *29*, 1044-1052.
19. Chiffolleau, J.-F.; Auger, D.; Boutier, B.; Rozuel, E.; Truquet, I., *Dosage de certains métaux dans les sédiments et la matière en suspension par absorption atomique*. Ifremer ed.; 2003; p 45.
20. Cossa, D.; Coquery, M.; Nakhlé, K.; Claisse, D., *Dosage du mercure total et du monométhylmercure dans les organismes et les sédiments marins*. Ifremer ed.; 2002; p 26.
21. Tronczyński, J.; Munsch, C.; Héas-Moisan, K.; Guiot, N.; Truquet, I., *Analyse de contaminants organique (PCB, OCP, HAP) dans les sédiments marins*. Ifremer ed.; 2005; p 44
22. Robbins, J. A., Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. In *The biogeochemistry of lead in the environment*, Nriagu, Ed. Elsevier/North-Holland Biomedical Press: 1978; pp 285-393.
23. Kansanen, P. H.; Jaakkola, T.; Kulmala, S.; Suutarinen, R., Sedimentation and distribution of gamma-emitting radionuclides in bottom sediments of southern lake Paijanne, Finland, after the Chernobyl accident. *Hydrobiologia* **1991**, *222*, (2), 121-140.
24. Aoyama, M.; Hirose, K.; Sugimura, Y., Deposition of gamma-emitting nuclides in Japan after the reactor-IV accident at Chernobyl. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles* **1987**, *116*, (2), 291-306.
25. Michel, H. Séparation par chromatographie séquentielle des éléments américium, plutonium et neptunium: application à l'étude de la migration des transuraniens dans un système lacustre européen. Université de Nice, France, 1999.
26. Papucci, C., et al., Time evolution and levels of man-made radioactivity in the Mediterranean Sea. In *Radionuclides in the Oceans*, Gueniat, P., Germain, P., Metivier, H., Ed. Les Ulis, 1996; pp 177-197.
27. Al-Masri, M. S., Vertical distribution and inventories of Cs-137 in the Syrian soils of the eastern Mediterranean region. *Journal of Environmental Radioactivity* **2006**, *86*, (2), 187-198.
28. Ritchie, J. C.; McHenry, J. R., Application of radioactive fallout cesium-137 for measuring soil-erosion and sediment accumulation rates and patterns - a review. *Journal of Environmental Quality* **1990**, *19*, (2), 215-233.
29. Robbins, J. A.; Edgington, D. N., Determination of recent sediment-rates in lake-Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1975**, *39*, (3), 285-304.
30. Radakovitch, O.; Charmasson, S.; Arnaud, M.; Bouisset, P., Pb-210 and caesium accumulation in the Rhone delta sediments. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **1999**, *48*, (1), 77-92.
31. Miralles, J., et al., Atmospheric lead fallout over the last century recorded in Gulf of Lions sediments (Mediterranean Sea). *Marine Pollution Bulletin* **2006**, *52*, (11), 1364-1371.
32. Radakovitch, O.; Sanchez-Cabeza, J. A.; Abassi, A.; Masque, P.; Heussner, S., Meso and small-scale variations of Pb-210 fluxes on the Northwestern Mediterranean continental margins. *Continental Shelf Research* **2003**, *23*, (7), 693-715.
33. Le Roux, G.; Veron, A.; Morhange, C., Geochemical evidences of early anthropogenic activity in harbour sediments from Sidon. *Archeology and History in Lebanon* **2003**, (18), 115 - 119.
34. Ogrinc, N., et al., Distribution of mercury and methylmercury in deep-sea surficial sediments of the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* **2007**, *107*, (1), 31-48.

35. Heimbürger, L.-E., et al., Natural and anthropogenic trace metals in sediments of the Ligurian Sea (Northwestern Mediterranean). *Chemical Geology* **2012**, *291*, 141-151.
36. Ferrand, J. L.; Hamelin, B.; Monaco, A., Isotopic tracing of anthropogenic Pb inventories and sedimentary fluxes in the Gulf of Lions (NW Mediterranean sea). *Continental Shelf Research* **1999**, *19*, (1), 23-47.
37. Erel, Y.; Veron, A.; Halicz, L., Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1997**, *61*, (21), 4495-4505.
38. Abi-Ghanem, C., et al., Lead and its isotopes in the sediment of three sites on the Lebanese coast: Identification of contamination sources and mobility. *Applied Geochemistry* **2009**, *24*, (10), 1990-1999.
39. Veron, A.; Goiran, J. P.; Morhange, C.; Marriner, N.; Empereur, J. Y., Pollutant lead reveals the pre-Hellenistic occupation and ancient growth of Alexandria, Egypt. *Geophysical Research Letters* **2006**, *33*, (6).
40. Novak, M., et al., Origin of lead in eight central European peat bogs determined from isotope ratios, strengths, and operation times of regional pollution sources. *Environmental Science & Technology* **2003**, *37*, (3), 437-445.
41. Diaz-Somoano, M., et al., Stable Lead Isotope Compositions In Selected Coals From Around The World And Implications For Present Day Aerosol Source Tracing. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, (4), 1078-1085.
42. Bollhofer, A.; Rosman, K. J. R., Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2001**, *65*, (11), 1727-1740.
43. IndexMundi <http://www.indexmundi.com/fr/>
44. Simcik, M. F., et al., Atmospheric loading of polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan as recorded in the sediments. *Environmental Science & Technology* **1996**, *30*, (10), 3039-3046.
45. Van Metre, P. C.; Mahler, B. J., Contaminant trends in reservoir sediment cores as records of influent stream quality. *Environmental Science & Technology* **2004**, *38*, (11), 2978-2986.
46. Wakeham, S. G., et al., Hydrocarbons in Lake Washington sediments. A 25-year retrospective in an urban lake. *Environmental Science & Technology* **2004**, *38*, (2), 431-439.
47. Usenko, S.; Landers, D. H.; Appleby, P. G.; Simonich, S. L., Current and historical deposition of PBDEs, pesticides, PCBs, and PAHs to rocky mountain national park. *Environmental Science & Technology* **2007**, *41*, (21), 7235-7241.
48. Shatalov, V.; Breivik, K.; Berg, T.; Dutchak, S.; Pacyna, J. *EMEP Assessment Report-Persistent Organic Pollutants*; Norwegian Meteorological Institute: 2004; pp 129-150.
49. Kallos, G.; Astitha, M.; Katsafados, P.; Spyrou, C., Long-range transport of anthropogenically and naturally produced particulate matter in the Mediterranean and North Atlantic: Current state of knowledge. *Journal of Applied Meteorology and Climatology* **2007**, *46*, (8), 1230-1251.
50. Pacyna, J. M.; Breivik, K.; Munch, J.; Fudala, J., European atmospheric emissions of selected persistent organic pollutants, 1970-1995. *Atmospheric Environment* **2003**, *37*, S119-S131.
51. Paszcza, H. Konferencje Górnictwo węgla kamiennego w Polsce w 2003 roku oraz strategia funkcjonowania sektora w latach 2004-2010; présenté au International Mining Forum. <http://www.teberia.pl/news.php?id=1150>
52. Sporstol, S., et al., Source identification of aromatic hydrocarbons in sediments using GC/MS. *Environmental Science & Technology* **1983**, *17*, (5), 282-286.

53. Lima, A. L. C.; Farrington, J. W.; Reddy, C. M., Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment - A review. *Environmental Forensics* **2005**, *6*, (2), 109-131.
54. Benner, B. A., et al., Distinguishing the contributions of residential wood combustion and acid mobile source emissions using relative concentrations of dimethylphenantrene isomers. *Environmental Science & Technology* **1995**, *29*, (9), 2382-2389.
55. Douglas, G. S.; Bence, A. E.; Prince, R. C.; McMillen, S. J.; Butler, E. L., Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. *Environmental Science & Technology* **1996**, *30*, (7), 2332-2339.
56. Bouloubassi, I.; Saliot, A., Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta* **1993**, *16*, (2), 145-161.
57. Deyme, R., et al., Vertical fluxes of aromatic and aliphatic hydrocarbons in the Northwestern Mediterranean Sea. *Environmental Pollution* **2011**, *159*, (12), 3681-3691.
58. Tronczynski, J., et al., Contamination of the Bay of Biscay by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) following the T/V "Erika" oil spill. *Aquatic Living Resources* **2004**, *17*, (3), 243-259.
59. Budzinski, H., et al., Alkylated phenantrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1995**, *59*, (10), 2043-2056.
60. Yunker, M. B., et al., PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* **2002**, *33*, (4), 489-515.
61. Budzinski, H.; Jones, I.; Bellocq, J.; Pierard, C.; Garrigues, P., Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* **1997**, *58*, (1-2), 85-97.
62. Ramdahl, T., Retene - A molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature* **1983**, *306*, (5943), 580-583.
63. Gogou, A.; Bouloubassi, I.; Stephanou, E. G., Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry* **2000**, *68*, (4), 265-282.
64. Shakesby, R. A., Post-wildfire soil erosion in the Mediterranean: Review and future research directions. *Earth-Science Reviews* **2011**, *105*, (3-4), 71-100.
65. Alexandrian, D.; Esnault, F.; Calabri, G. Forest fires in the Mediterranean area. <http://www.fao.org/docrep/x1880e/x1880e07.htm#TopOfPage>
66. Venkatesan, M. I., Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments - a review. *Marine Chemistry* **1988**, *25*, (1), 1-27.
67. Wakeham, S. G.; Schaffner, C.; Giger, W.; Boon, J. J.; Deleeuw, J. W., Perylene in sediments from the Nambian shelf. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1979**, *43*, (7), 1141-1144.
68. Luo, X. J., et al., Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China. *Environmental Pollution* **2006**, *139*, (1), 9-20.
69. Grice, K., et al., New insights into the origin of perylene in geological samples. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2009**, *73*, (21), 6531-6543.

## Supporting Information

### Summary

1. Photographs and visual observations during slicing of C1 core;
2. Mass balance model for anthropogenic lead source apportionment;

### Figures

3. Figure S-1. Depth profile of grain size distribution;
4. Figure S-2. Plot of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs.  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios and comment;
5. Figure S-3. Hg and Pb fluxes over past 140 years in the C1 core and fluxes normalized to their mean pre-industrial fluxes before 1850 and comment;
6. Figure S-4. PAH fluxes over past 140 years in the C1 core and fluxes normalized to their mean pre-industrial fluxes before 1850 and comment;

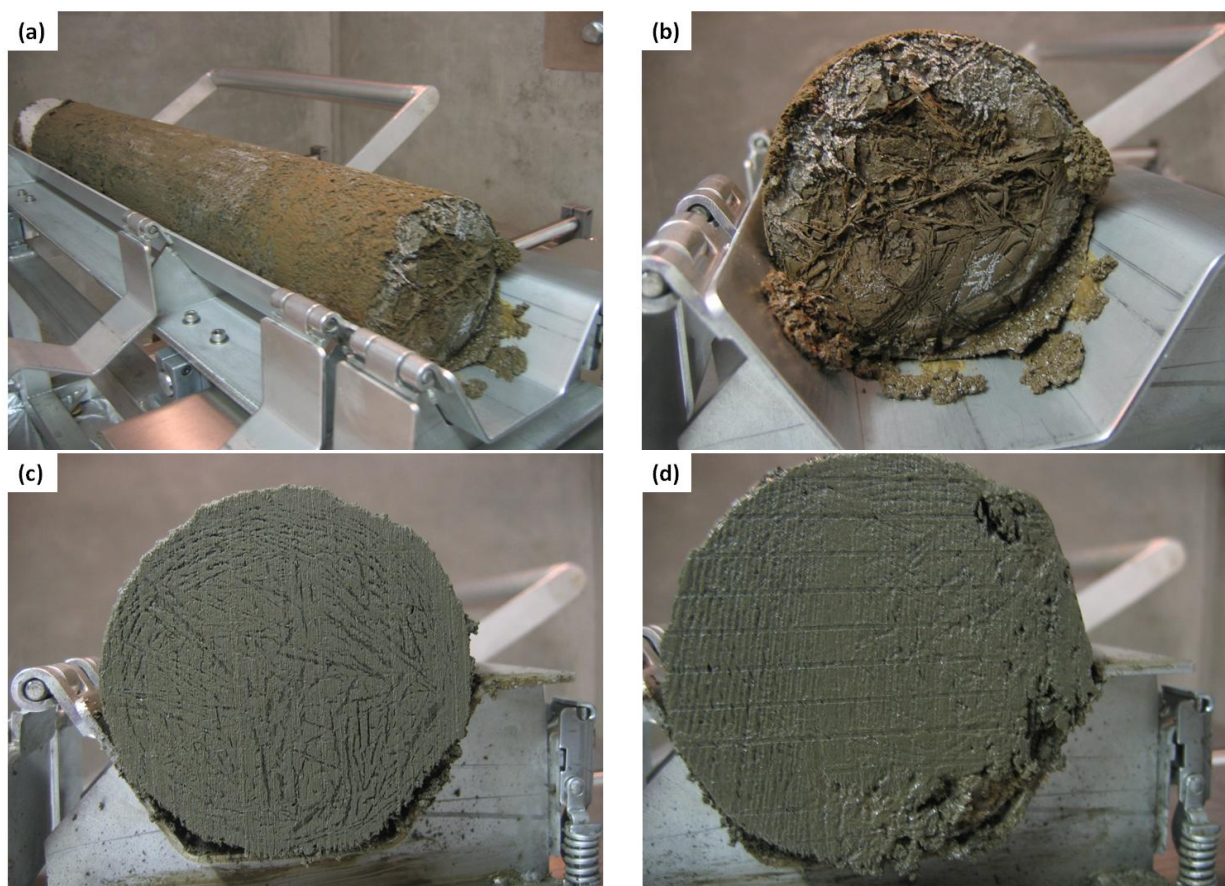
### Tables

7. Table S-1. Porosity, cumulative mass, sediment chronology (CIC and CRS models) and temporal resolution for each horizon;
8. Table S-2. Lead and mercury concentrations and Pb stable isotopic ratios in all sediment samples of C1 core;
9. Table S-3. Isotopic signatures of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios in atmospheric aerosol from different geographical origins and in natural and anthropogenic sources possibly affecting the Levantine;
10. Table S-4. PAH preindustrial fluxes in C1 core: comparison with fluxes from different geographical regions;
11. Table S-5. PAH contemporaneous fluxes in C1 core comparison with fluxes in the Mediterranean Sea and other worldwide sites

### References

### Visual observations during slicing of C1 core

Photographs of C1 frozen core during slicing in clean laboratory : upper panel (a) shows the frozen lateral surface of the entire core (b) shows frozen undisturbed upper surface and absence of traces of benthic fauna, the lower panel (c) shows cross section of the core at subsurface and (d) at the bottom.



Visual observations allowed identifying a homogeneous lithofacies of light brown mud. This feature indicates a continuous input of very fine-grained particles. No presence of marine organisms was recorded even on the surface except a few shell microfragments. The absence of macrofauna also suggests a very weak surficial bioturbation processes. No black sulfidic sediments and no associated smell were detected even at the bottom of the core, suggesting limited anoxic organic matter degradation.

### Simple mixing mass balance model for the determination of natural and anthropogenic lead components in C1 sediment core

A large range of Pb isotopic signatures is presented in the scientific literature (see Table S-3). Reference signatures are used for source identification and eventually, quantification when the sources are well constraint (Gallon *et al.* 2005).

In order to characterize and quantify the anthropogenic component of lead in C1, we have used a graphic representation proposed by Ferrand *et al.* 1999 based on a simple two-source mixing model (see Figure 4 in the main text). They suggest using the following mass balance equation:

$$[Pb]_{mes} \times \left(\frac{^{206}Pb}{^{207}Pb}\right)_{mes} = [Pb]_{anth} \times \left(\frac{^{206}Pb}{^{207}Pb}\right)_{anth} + [Pb]_{nat} \times \left(\frac{^{206}Pb}{^{207}Pb}\right)_{nat} \quad \text{Eq. 1}$$

Of which we may obtain a classic linear relationship :

$$\underbrace{\left(\frac{^{206}Pb}{^{207}Pb}\right)_{mes}}_y = \left[ \left( \left(\frac{^{206}Pb}{^{207}Pb}\right)_{nat} - \left(\frac{^{206}Pb}{^{207}Pb}\right)_{anth} \right) \times [Pb]_{nat} \right] \times \underbrace{\frac{1}{[Pb]_{mes}}}_x + \underbrace{\left(\frac{^{206}Pb}{^{207}Pb}\right)_{anth}}_b \quad \text{Eq. 2}$$

a
x
b

Where  $[Pb]_{mes}$ ,  $[Pb]_{nat}$ ,  $[Pb]_{anth}$  are measured lead concentrations and natural and anthropogenic component concentrations. The  $^{206}Pb/^{207}Pb$  ratio for each of the measured, natural and anthropogenic lead are represented by  $(^{206}Pb/^{207}Pb)_{mes}$ ,  $(^{206}Pb/^{207}Pb)_{nat}$ ,  $(^{206}Pb/^{207}Pb)_{anth}$ .

We were able to calculate the percentage of  $Pb_{anth}$  for each layer in C1-core using in Eq.1 the  $^{207}Pb/^{206}Pb$  values for the anthropogenic components end-members (i.e. intercepts Figure 4 main text). It appears that anthropogenic lead represents 48 to 59% of total lead in the Levantine basin in topmost layers (since the 1980's). Similar percentages were obtained by simple subtraction of background concentrations.

Figure S-1. Depth profiles of cumulative grain size distribution (v/v %) of particles in the CI sediment core

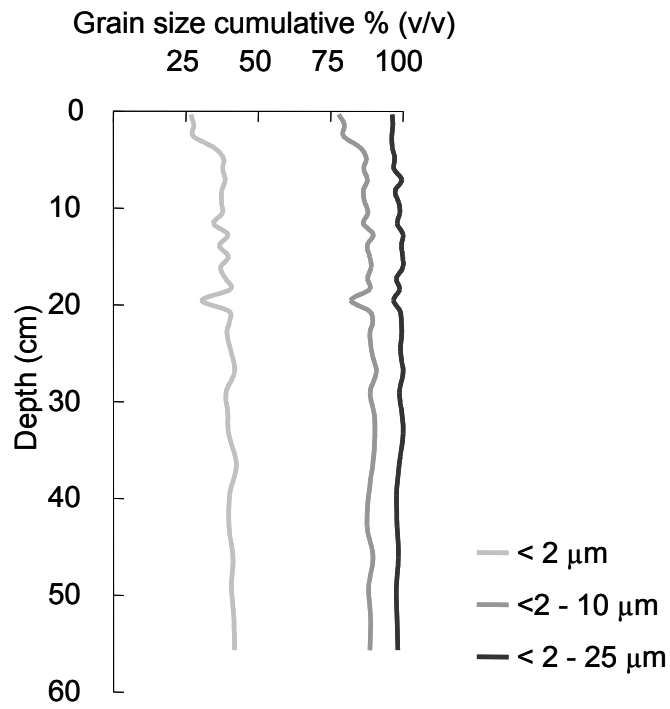
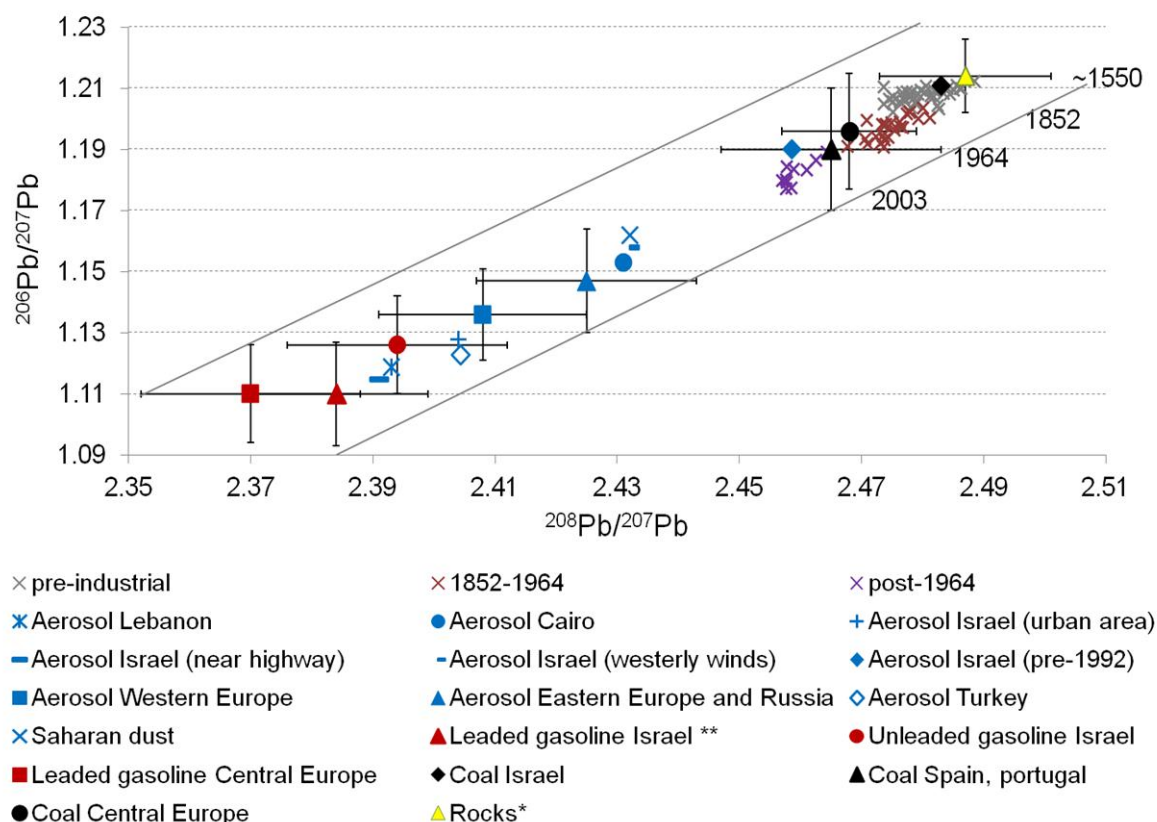




Figure S-2.  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio plotted against  $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$  ratio; literature data (from Table S-3); C1 samples are represented by gray, brown and purple X symbols. Aerosols from different locations are represented by various blue symbols. Rock, coal and gasoline sample are represented by yellow, black and red symbols, respectively.

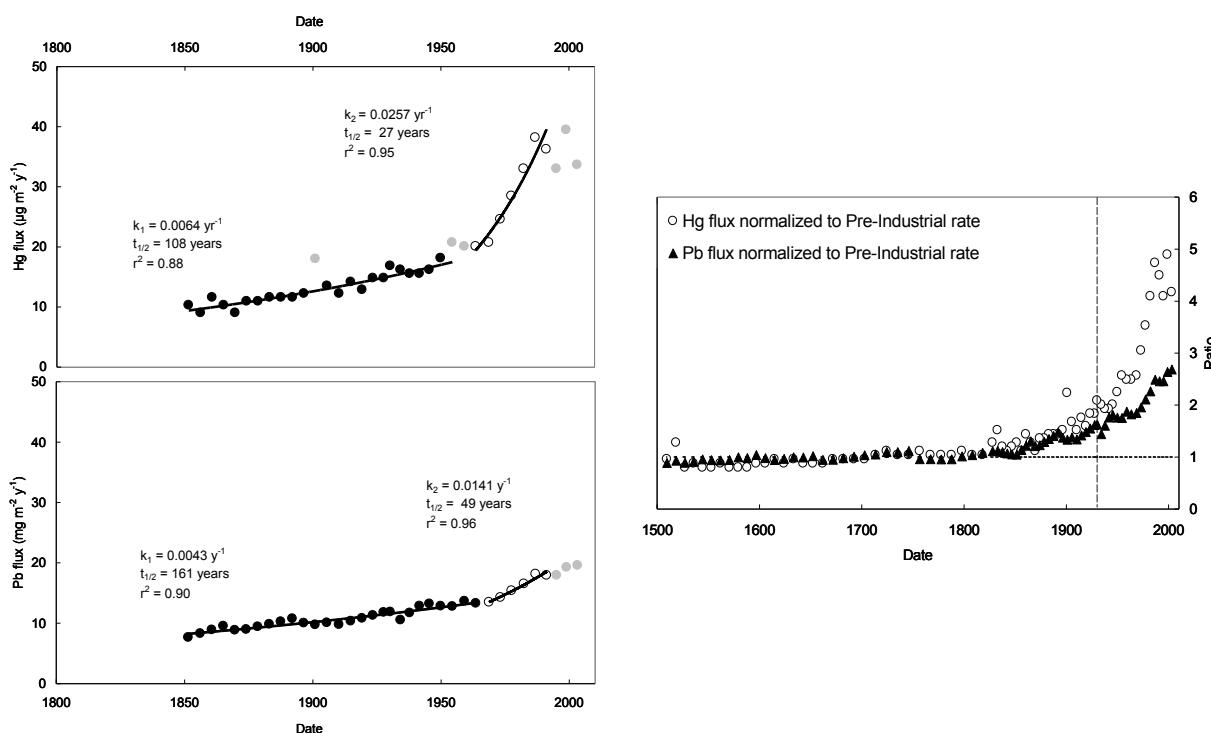


\* Average carbonate, silicate and basaltic, \*\* contains European alkyl-lead

**Comment:** Pre-1852 samples in C1 core show almost no variation for  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  and slight variation for  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . These samples do not align on the natural/anthropogenic mixing line. The observed variations are probably natural and both ratios values are within the range of natural rocks. Ratios of samples from the 1852 – 1964 period designate the introduction of anthropogenic lead emitted by coal combustion from Europe into the total lead burden in the Levantine basin. Samples that correspond to the last three decades (1969 – 2003) show a mix of natural and combined anthropogenic sources such as coal and gasoline combustion. Figure S-2 shows that regional aerosols have lead signatures that fall between most recent C1 samples and gasoline reference samples. These aerosols are plausible contributors in C1 bulk lead inventory.

Figure S-3. Left panel: Hg and Pb trends of fluxes over past 140 years in Eastern Mediterranean continental shelf sediments (C1 core); full circles for the periods between 1852 to 1950 (Hg) and to 1964 (Pb); open circle for the periods between 1964 to 1991 for Hg and between 1969 to 1991 for Pb; grey circles are excluded from first order rate of the trend regression estimation.

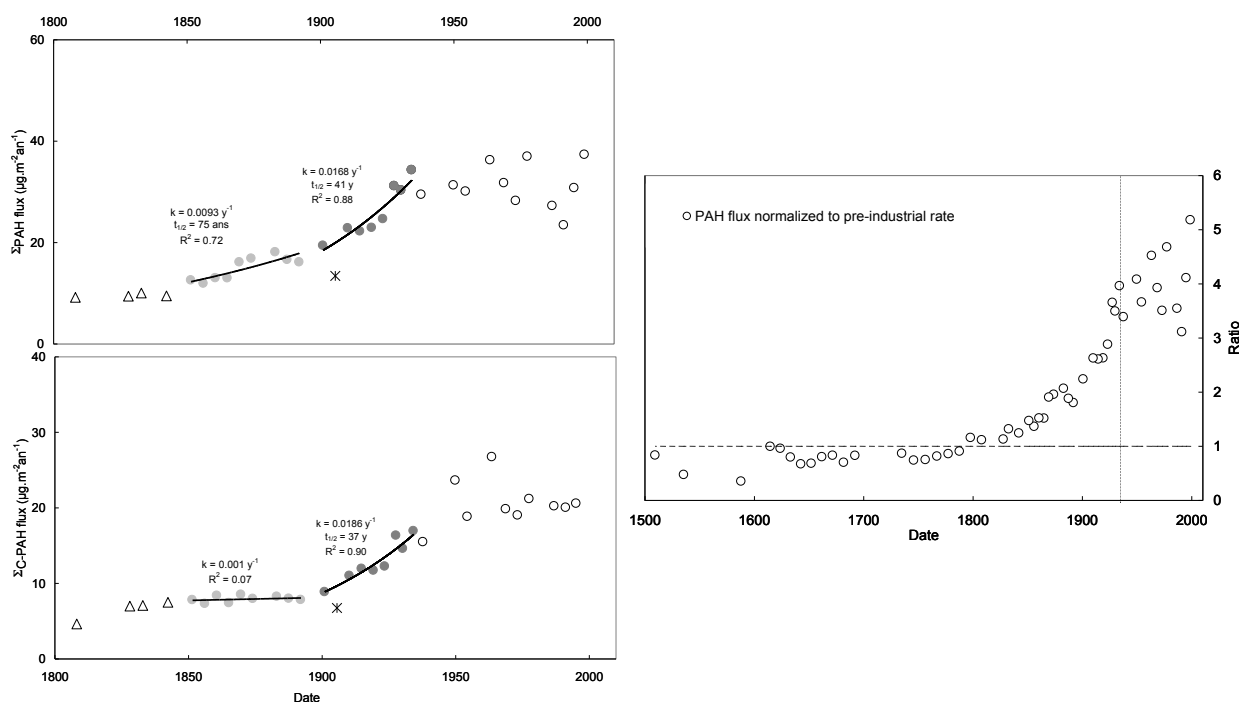
Right panel: Hg and Pb fluxes normalized to their mean pre-industrial fluxes before 1850. The dotted vertical line indicates the age of 1930 until which CRS model was used for dating. Below, for older ages constant mass accumulation rate was assumed and estimated by CIC model (ages before 1850 are beyond a limit of  $^{210}\text{Pb}$  datation method).



**Comment:** The small but statistically significant rate of increase in the fluxes of Pb ( $0.046 \text{ mg m}^{-2} \text{ y}^{-2}$ ,  $n = 27$ ,  $r^2 = 0.90$ ) and Hg ( $0.078 \mu\text{g m}^{-2} \text{ y}^{-2}$ ,  $n = 23$ ,  $r^2 = 0.88$ ) was observed from 1852 until  $1950 \pm 1.4$  for Hg and until  $1964 \pm 1.3$  for Pb (Figure S-3). During this period, the first-order rate of increase was 1.5 times higher for Hg ( $k_1 = 0.0064 \text{ yr}^{-1}$ ) than for Pb ( $k_1 = 0.0043 \text{ yr}^{-1}$ ). The sharp increase in Pb and Hg mass accumulation rates was observed during the following decades (between 1964 and 1991) where the flux of Hg rose at a rate of  $0.72 \mu\text{g m}^{-2} \text{ y}^{-1}$  ( $n = 7$ ,  $r^2 = 0.94$ ) and that of Pb at a rate of  $0.222 \text{ mg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$  ( $n = 6$ ,  $r^2 = 0.96$ ). During this period, the first-order rate of increase is 1.8 times higher for Hg ( $k_2 = 0.0257 \text{ yr}^{-1}$ ) than for Pb ( $k_2 = 0.0141 \text{ yr}^{-1}$ ). Finally, the postindustrial fluxes normalized by the mean background flux, reveal a four to five-fold increase of Hg and an almost three fold rise in Pb accumulation in the surface sediments (Figure S-3). Lamborg *et al.* 2002 have reported a similar 4 fold rise of normalized Hg postindustrial flux in the Northern Hemisphere (Nova Scotia sediment lakes).

Figure S-4. Left panel: parent PAH (top) and alkyl-PAH (bottom) fluxes over past 140 years in the Eastern Mediterranean continental shelf sediments (C1 core); first order rate of increasing trends estimated for the periods: light-grey circles between 1852 to 1892 and dark-grey circles between 1901 to 1934; star sample is excluded from the first order rate estimation.

Right panel: total PAH flux normalized to their mean pre-industrial fluxes before 1850. The dotted vertical line indicates the age of 1930 until which CRS model was used for dating. Below, for older ages constant mass accumulation rate was assumed and estimated by CIC model (ages before 1850 are beyond a limit of  $^{210}\text{Pb}$  datation method)



**Comment:** A total mean annual preindustrial flux of PAH in the C1 core of  $10.8 \pm 2.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ ; ( $n = 23$ ) is comparable to the preindustrial fluxes reported in the remote and mountain lake sediments in Europe (Fernandez *et al.* 2000; Table S-4). A notably lower preindustrial mean flux was determined in the North-West Atlantic sediments (dated 1822 – 1842; Pettaquamscutt estuary (Lima *et al.* 2003; Table S-4). Contemporaneous total PAH fluxes deposited on the surface sediments in the Levantine basin range between  $40$  and  $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$  (Table S-5). These fluxes are very low in comparison with records for the Western Mediterranean and the Atlantic coast (Tolosa *et al.* 1996; Lima *et al.* 2003; Table S-5). In C1 core, the increase in fluxes of parent PAHs proceeds in two stages: first, a slow increase starts in  $1852 \pm 20$  until the end of the 19<sup>th</sup> century, then a second one, almost twice as fast, occurs between  $1901 \pm 5$  and  $1932 \pm 2$  (Figure S-4). The loads of alkyl PAHs have risen only since the beginning of the 20<sup>th</sup> century at a similar rate as those of parent PAHs. The contemporary fluxes of total PAHs rose only between four to seven times compared to preindustrial background in the study area (Figure S-4), which is much lower than enrichment factors of  $10^2$  to  $10^3$  reported in European mountain lakes (Fernandez *et al.* 2000) and in Pettaquamscutt estuary (North-West Atlantic USA; Lima *et al.* 2003).

Table S-1. Porosity, cumulative mass, sediment chronology and temporal resolution for each horizon

Mid-point depth* (cm)	Porosity	Cumulative mass (g/cm <sup>2</sup> )**	CIC with compaction date	CIC no compaction date	CRS Date	Temporal resolution***(y)
0.3	0.80	0.25	2003	2005	2003	4
0.9	0.81	0.51	1999	2000	1999	4
1.4	0.81	0.76	1995	1996	1995	4
2.0	0.81	1.01	1991	1991	1991	4
2.6	0.80	1.26	1987	1987	1987	4
3.1	0.80	1.52	1983	1982	1982	4
3.7	0.80	1.78	1979	1978	1978	4
4.3	0.80	2.05	1975	1974	1973	4
4.8	0.79	2.32	1971	1969	1969	4
5.4	0.79	2.59	1967	1965	1964	4
6.0	0.79	2.87	1962	1960	1959	4
6.5	0.79	3.15	1958	1956	1954	4
7.1	0.79	3.42	1954	1952	1950	4
7.7	0.79	3.70	1949	1947	1946	4
8.2	0.78	3.99	1945	1943	1942	4
8.8	0.78	4.27	1941	1938	1938	4
9.4	0.79	4.55	1936	1934	1934	4
9.9	0.78	4.83	1932	1929	1930	4
10.5	0.79	5.10	1928	1925	1927	4
11.1	0.79	5.37	1923	1921	1923	4
11.6	0.79	5.65	1919	1916	1920	4
12.2	0.78	5.93	1915	1912	1916	4
12.7	0.77	6.22	1910	1907	1912	5
13.3	0.77	6.53	1906	1903	1908	5
13.9	0.78	6.82	1901	1899	1905	5
14.4	0.78	7.11	1897	1894	1902	5
15.0	0.78	7.39	1892	1890	1898	5
15.6	0.78	7.68	1888	1885	1894	5
16.1	0.78	7.97	1883	1881	1891	5
16.7	0.78	8.26	1879	1877	1887	5
17.3	0.78	8.55	1874	1872	1883	5
17.8	0.78	8.84	1870	1868	1879	4
18.4	0.78	9.12	1865	1863	1874	5
19.0	0.78	9.42	1861	1859	1867	5
19.5	0.78	9.70	1856	1854	1857	5
20.1	0.77	10.01	1852	1850	1849	5
<b>Bellow high datation error ±22 years</b>						
20.7	0.77	10.30	1847	1846	1838	5
21.2	0.77	10.60	1842	1841	1832	5
21.8	0.77	10.90	1838	1837	1823	5
22.4	0.76	11.20	1833	1832	1812	5
22.9	0.76	11.52	1828	1828	1803	5
23.7	0.76	12.15	1818	1822	1798	10
24.8	0.75	12.80	1808	1813	1785	10
25.9	0.75	13.45	1798	1805	1763	10
<b>Beyond <sup>210</sup>Pb datation (Constant sedimentation rate of 0.128 cm y<sup>-1</sup> would indicate in last sediment horizon 1510 date)</b>						
57.8	0.78	32.01	1510			9

\* Mid-point horizon corrected for each interval for tile saw blade (0.63 mm thickness);\*\* Sediment mass corrected for salt content assuming salinity of 38;\*\*\*Temporal resolution = the dry mass of each section (g cm<sup>-2</sup>) divided by the mean sedimentation rate (g cm<sup>-2</sup>y<sup>-1</sup>).

*Table S-2. Lead and mercury concentrations and Pb stable isotopic ratios in all sediment samples of C1 core; date of deposition estimated with constant rate of supply model (CRS) until 1930 and before this date with constant mass accumulation rate of sediment (CIC); all dates before 1852 (in italic) are beyond a limit of  $^{210}\text{Pb}$  datation and are given only for indication.*

Sample	Date of deposition	Hg	Pb	Ratios			
		mg/kg	mg/kg	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
C1-H0	2003	0.052	30.238	1.178	0.479	2.458	18.428
C1-H1	1999	0.061	29.725	1.179	0.480	2.458	18.459
C1-H2	1995	0.051	27.701	1.177	0.479	2.458	18.321
C1-H3	1991	0.056	27.682	1.180	0.480	2.458	18.426
C1-H4	1987	0.059	28.031	1.180	0.480	2.457	18.506
C1-H5	1982	0.051	25.502	1.183	0.481	2.461	18.492
C1-H6	1978	0.044	23.747	1.185	0.482	2.458	18.581
C1-H7	1973	0.038	22.029	1.184	0.481	2.459	18.548
C1-H8	1969	0.032	20.813	1.187	0.482	2.463	18.589
C1-H9	1964	0.031	20.532	1.189	0.483	2.464	18.600
C1-H10	1959	0.031	21.089	1.194	0.483	2.471	18.614
C1-H11	1954	0.032	19.730	1.191	0.483	2.468	18.615
C1-H12	1950	0.028	19.813	1.193	0.483	2.471	18.734
C1-H13	1946	0.025	20.375	1.192	0.482	2.471	18.735
C1-H14	1942	0.024	19.822	1.191	0.481	2.474	18.621
C1-H15	1938	0.024	18.062	1.193	0.482	2.474	18.752
C1-H16	1934	0.025	16.229	1.195	0.483	2.473	18.778
C1-H17	1930	0.026	18.315	1.192	0.482	2.473	18.745
C1-H18	1928	0.023	18.191	1.197	0.483	2.477	18.815
C1-H19	1923	0.023	17.435	1.194	0.483	2.472	18.755
C1-H20	1919	0.020	16.692	1.194	0.483	2.474	18.797
C1-H21	1915	0.022	15.954	1.198	0.484	2.474	18.768
C1-H22	1910	0.019	15.076	1.198	0.484	2.474	18.822
C1-H23	1906	0.021	15.540	1.197	0.483	2.475	18.709
C1-H24	1901	0.028	15.020	1.200	0.484	2.481	18.865
C1-H25	1897	0.019	15.470	1.199	0.484	2.476	18.748
C1-H26	1892	0.018	16.607	1.200	0.484	2.479	18.755
C1-H27	1888	0.018	15.810	1.198	0.485	2.473	18.791
C1-H28	1883	0.018	15.160	1.198	0.484	2.476	18.826
C1-H29	1879	0.017	14.519	1.202	0.485	2.477	18.999
C1-H30	1874	0.017	13.834	1.200	0.486	2.471	18.907
C1-H31	1870	0.014	13.623	1.202	0.485	2.478	18.880
C1-H32	1865	0.016	14.677	1.199	0.485	2.475	18.824
C1-H33	1861	0.018	13.711	1.202	0.485	2.478	18.862
C1-H34	1856	0.014	12.788	1.204	0.485	2.480	18.867
C1-H35	1852	0.016	11.782	1.207	0.487	2.477	18.984
C1-H36	<i>1847</i>	0.015	11.829	1.205	0.487	2.476	18.948
C1-H37	<i>1842</i>	0.014	12.044	1.205	0.487	2.474	19.032
C1-H38	<i>1838</i>	0.015	12.330	1.205	0.485	2.482	18.903
C1-H39	<i>1833</i>	0.019	12.562	1.203	0.485	2.483	18.958
C1-H40	<i>1828</i>	0.016	12.515	1.202	0.486	2.475	18.878
C1-H41	<i>1818</i>	0.013	12.183	1.206	0.487	2.476	19.095
C1-H42	<i>1808</i>	0.013	11.678	1.204	0.486	2.478	18.956

Continue Table S-2

Sample	Date of deposition	Hg	Pb	Ratios			
		mg/kg	mg/kg	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
C1-H43	1798	0.014	11.390	1.206	0.487	2.479	18.944
C1-H44	1788	0.013	10.789	1.208	0.487	2.479	18.975
C1-H45	1778	0.013	10.759	1.208	0.487	2.482	18.958
C1-H46	1767	0.013	10.811	1.209	0.487	2.483	18.950
C1-H48	1746	0.013	12.601	1.207	0.487	2.478	19.092
C1-H49	1735	0.013	12.333	1.205	0.486	2.479	19.057
C1-H50	1724	0.014	12.354	1.207	0.487	2.478	18.979
C1-H51	1714	0.013	11.821	1.209	0.488	2.477	19.093
C1-H52	1703	0.012	11.657	1.206	0.487	2.477	19.100
C1-H53	1692	0.012	11.332	1.210	0.488	2.483	19.037
C1-H54	1682	0.012	11.019	1.207	0.488	2.475	19.026
C1-H55	1672	0.012	10.697	1.213	0.487	2.488	19.044
C1-H56	1662	0.011	10.643	1.210	0.487	2.484	19.133
C1-H57	1652	0.011	11.444	1.210	0.487	2.485	19.027
C1-H58	1643	0.011	11.170	1.208	0.486	2.484	19.019
C1-H59	1633	0.012	11.218	1.210	0.487	2.486	19.067
C1-H60	1624	0.011	10.881	1.210	0.487	2.486	19.137
C1-H61	1615	0.012	10.615	1.211	0.487	2.486	19.053
C1-H62	1606	0.011	11.034	1.209	0.487	2.480	19.025
C1-H63	1597	0.011	11.707	1.209	0.488	2.477	19.041
C1-H64	1588	0.010	11.046	1.210	0.487	2.483	19.010
C1-H65	1579	0.010	11.222	1.211	0.488	2.480	19.040
C1-H66	1571	0.010	10.629	1.207	0.487	2.478	19.110
C1-H67	1562	0.011	10.518	1.209	0.487	2.482	19.165
C1-H68	1553	0.010	10.599	1.208	0.487	2.481	19.010
C1-H69	1544	0.010	10.744	1.206	0.487	2.475	18.943
C1-H70	1536	0.011	10.233	1.209	0.488	2.478	19.048
C1-H71	1527	0.010	10.025	1.211	0.489	2.474	19.087
C1-H72	1518	0.016	10.482	1.209	0.488	2.480	19.032
C1-H73	1510	0.012	9.980	1.208	0.488	2.478	19.127

Table S-3: Isotopic signatures of Pb in atmospheric aerosol samples from different geographical origins and in natural and anthropogenic sources possibly affecting the Levantine basin

Sample	Date	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ( $\pm$ )	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ( $\pm$ )	Reference		
<b>Contemporaneous aerosols</b>						
Aerosol Lebanon	1990's	1.119	2.393	Bollhofer et Rosman 2001		
Aerosol Israel (urban area)	1990's	1.128	2.404	Bollhofer et Rosman 2001		
Aerosol Israel (near highway)	1995	1.115	0.001	2.391	0.001	Erel <i>et al.</i> 1997
Aerosol Israel (westerly winds)	1997	1.158	2.432	Erel <i>et al.</i> 1997		
Aerosol Israel (pre-1992)	pre-1992	1.190	2.459	Erel <i>et al.</i> 1997; Teutsch <i>et al.</i> 2001		
Aerosols Turkey	–	1.123	2.404	Bollhofer et Rosman 2001		
Aerosols Cairo	1990's	1.153	2.431	Bollhofer et Rosman 2001		
Aerosols Western Europe	1990's	1.136	0.015	2.408	0.017	Bollhofer et Rosman 2001
Aerosols Eastern Europe and Russia	1990's	1.147	0.017	2.425	0.018	Bollhofer et Rosman 2001
Saharian dust	–	1.162	2.432	Harlavan <i>et al.</i> 2010		
<b>Natural and anthropogenic sources</b>						
Rocks*	–	1.214	0.012	2.487	0.014	Luck et Ben Othman 1998 Negrel <i>et al.</i> 2004
Leaded gasoline Israel **	1995	1.110	0.007	2.384	0.030	Erel <i>et al.</i> 1997
Unleaded gasoline Israel	1995	1.126	0.017	2.394	0.015	Erel <i>et al.</i> 1997
Leaded gasoline Central Europe	2000	1.11	0.016	2.37	0.018	Novak <i>et al.</i> 2003
Coal Israel	1996	1.211	0.001	2.483	0.003	Erel <i>et al.</i> 1997
Coal Portugal, Spain	–	1.190	0.020	2.465	0.018	Diaz-Somoano <i>et al.</i> 2009
Coal Central Europe	–	1.196	0.019	2.468	0.011	Novak <i>et al.</i> 2003; Diaz-Somoano <i>et al.</i> 2009

\* average carbonate, silicate and basaltic, \*\* contains European alkyl-lead

Table S-4. PAH preindustrial fluxes ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$ ) in this study in comparison with fluxes from elsewhere in the Mediterranean sea and other worldwide sites; indicative number of compounds may include summed concentrations of numerous alkyl-homologues (EM, Eastern Mediterranean, WM, Western Mediterranean)

Sampling site	flux $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$	nb PAH	Reference
Lebanon, margin, EM (pre-1852)	$11 \pm 3$	25*	This study
Ebro continental shelf, WM (pre-1920)	70	20*	Tolosa <i>et al.</i> 1996
Europe, remote lakes, (pre-1900)	5 – 30	23	Fernandez <i>et al.</i> 2000
Stockholm, remote lake	6 – 9	12*	Elmquist <i>et al.</i> 2007
N-E USA (1900)	24	10	Gschwend et Hites 1981
N-E USA Pettaquamscutt estuary (1822 – 1842)	$2.3 \pm 0.2$	15*	Lima <i>et al.</i> 2003

Table S-5. PAH contemporaneous fluxes ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$ ) in this study in comparison with fluxes from elsewhere in the Mediterranean sea and other worldwide sites; indicative number of compounds may include summed concentrations of numerous alkyl-homologues (EM, Eastern Mediterranean, WM, Western Mediterranean).

Sampling site	Sampling date	Surface fluxes $\mu\text{g m}^{-2} \text{y}^{-1}$	Nb HAP	Reference
<b>Fluxes in the Mediterranean</b>				
Coastal sediments				
Lebanon, margin (EM)	2007	65	25*	This study
Gulf of Lions (WM)	1987 – 1994	290 – 680	20*	Tolosa <i>et al.</i> 1996
Ebro prodelta and margin (WM)	1987 – 1992	120 – 750	20*	Tolosa <i>et al.</i> 1996
Barcelona offshore (WM)	1987 – 1996	10 – 190	20*	Tolosa <i>et al.</i> 1996
Atmospheric deposition				
NWM		30 – 160		Grimalt <i>et al.</i> 1988; Lipiatou et Albaiges 1994
EM, Ionian sea (DD)	2000 – 2002	166	35	Tsapakis <i>et al.</i> 2006
EM, Ionian sea (WD)	2000 – 2002	58	35	Tsapakis <i>et al.</i> 2006
EM, Ionian sea (TAD)	2000 – 2002	959	35	Tsapakis <i>et al.</i> 2006
Sediment traps				
NWM, Ligurian sea, 200 m	2000 – 2002	269	35	Deyme <i>et al.</i> 2011
NWM, Ligurian sea, 1000 m	2000 – 2002	229	35	Deyme <i>et al.</i> 2011
EM, Ionian sea, 250 m	2000 – 2002	10	35	Tsapakis <i>et al.</i> 2006
EM, Ionian sea, 1500 m	2000 – 2002	8	35	Tsapakis <i>et al.</i> 2006
<b>Fluxes from others regions</b>				
Estuarine sediments				
NE USA, Pettaquamscutt estuary	1999	2 000 – 3 000	15*	Lima <i>et al.</i> 2003
Sediments in remote lakes				
Europe (Central and Western)	1993	44 – 150	23*	Fernandez <i>et al.</i> 1999
Eastern Europe	1993	960 – 1 700	23*	Fernandez <i>et al.</i> 1999
Norway, Arresjoen	1993	6	23*	Fernandez <i>et al.</i> 1999
Stockholm	2005	40	12*	Elmquist <i>et al.</i> 2007
NE USA	1978 – 1980	122	10	Gschwend et Hites 1981
Atmospheric deposition				
USA		4 – 150		Gschwend et Hites 1981



## REFERENCES

1. Gallon, C. L.; Tessier, A.; Gobeil, C.; Beaudin, L., Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2005**, *69*, (13), 3199-3210.
2. Ferrand, J. L.; Hamelin, B.; Monaco, A., Isotopic tracing of anthropogenic Pb inventories and sedimentary fluxes in the Gulf of Lions (NW Mediterranean sea). *Continental Shelf Research* **1999**, *19*, (1), 23-47.
3. Lamborg, C. H., et al., Modern and historic atmospheric mercury fluxes in both hemispheres: Global and regional mercury cycling implications. *Global Biogeochemical Cycles* **2002**, *16*, (4).
4. Fernandez, P.; Vilanova, R. M.; Martinez, C.; Appleby, P.; Grimalt, J. O., The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34*, (10), 1906-1913.
5. Lima, A. L. C.; Eglinton, T. I.; Reddy, C. M., High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century. *Environmental Science & Technology* **2003**, *37*, (1), 53-61.
6. Tolosa, I.; Bayona, J. M.; Albaiges, J., Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in northwestern Mediterranean sediments: Spatial and temporal variability, fluxes, and budgets. *Environmental Science & Technology* **1996**, *30*, (8), 2495-2503.
7. Bollhofer, A.; Rosman, K. J. R., Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2001**, *65*, (11), 1727-1740.
8. Erel, Y.; Veron, A.; Halicz, L., Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1997**, *61*, (21), 4495-4505.
9. Teutsch, N.; Erel, Y.; Halicz, L.; Banin, A., Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2001**, *65*, (17), 2853-2864.
10. Harlavan, Y.; Almogi-Labin, A.; Herut, B., Tracing Natural and Anthropogenic Pb in Sediments along the Mediterranean Coast of Israel Using Pb Isotopes. *Environmental Science & Technology* **2010**, *44*, (17), 6576-6582.
11. Luck, J. M.; Ben Othman, D., Geochemistry and water dynamics II. Trace metals and Pb-Sr isotopes as tracers of water movements and erosion processes. *Chemical Geology* **1998**, *150*, (3-4), 263-282.
12. Negrel, P.; Kloppmann, W.; Garcin, M.; Giot, D., Lead isotope signatures of Holocene fluvial sediments from the Loire River valley. *Applied Geochemistry* **2004**, *19*, (6), 957-972.
13. Novak, M., et al., Origin of lead in eight central European peat bogs determined from isotope ratios, strengths, and operation times of regional pollution sources. *Environmental Science & Technology* **2003**, *37*, (3), 437-445.
14. Diaz-Somoano, M., et al., Stable Lead Isotope Compositions In Selected Coals From Around The World And Implications For Present Day Aerosol Source Tracing. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, (4), 1078-1085.
15. Elmquist, M.; Zencak, Z.; Gustafsson, O., A 700 year sediment record of black carbon and polycyclic aromatic hydrocarbons near the EMEP air monitoring station in Aspvreten, Sweden. *Environmental Science & Technology* **2007**, *41*, (20), 6926-6932.
16. Gschwend, P. M.; Hites, R. A., Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the Northern United-States. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1981**, *45*, (12), 2359-2367.

17. Lipiatou, E.; Albaiges, J., Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the Northwestern Mediterranean Sea - comparison with the Rhone river input. *Marine Chemistry* **1994**, *46*, (1-2), 153-164.
18. Grimalt, J.; Albaiges, J.; Sicre, M. A.; Marty, J. C.; Saliot, A., Aerosol transport of polynuclear aromatic hydrocarbons over the Mediterranean Sea. *Naturwissenschaften* **1988**, *75*, (1), 39-42.
19. Tsapakis, M.; Apostolaki, M.; Eisenreich, S.; Stephanou, E. G., Atmospheric deposition and marine sedimentation fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the eastern Mediterranean basin. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, (16), 4922-4927.
20. Deyme, R., et al., Vertical fluxes of aromatic and aliphatic hydrocarbons in the Northwestern Mediterranean Sea. *Environmental Pollution* **2011**, *159*, (12), 3681-3691.
21. Fernandez, P.; Vilanova, R. M.; Grimalt, J. O., Sediment fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in European high altitude mountain lakes. *Environmental Science & Technology* **1999**, *33*, (21), 3716-3722.

---

**Partie II – Évaluation et suivi de la contamination  
pétrolière du littoral libanais dans l'espèce  
*Brachidontes variabilis***

---



## Introduction

Dans l'environnement marin, les apports de résidus pétroliers peuvent provenir de sources naturelles telles que les suintements mais aussi d'activités maritimes courantes telles que les opérations délibérées de déballastage et de maintenance des navires. Ils sont également apportés en grande quantité lors d'accidents dûs aux erreurs techniques, à la négligence, au vandalisme ou aux conflits armés. Ces incidents sont susceptibles de toucher des cargos, des réservoirs de fioul, des infrastructures de plateformes « offshore » et des oléoducs.

Le milieu marin et côtier a connu de nombreux épisodes de déversements pétroliers annuels dans le monde depuis les années 1940. Chaque marée noire se produit dans un contexte unique par la quantité et les caractéristiques du pétrole déversé (fioul léger/lourd) et la rapidité de sa libération dans l'environnement ainsi que par les caractéristiques du lieu de déversement (situation côtière/hauturière, courants, vents) et des écosystèmes touchés (ex. sensibilité des populations). Des leçons sont tirées de chacun de ces épisodes tristement célèbres depuis le Foucault en 1940 jusqu'au Deepwater Horizon en 2012 en passant par l'Amoco Cadiz (1978), l'Exxon Valdez (1989), le Sea Empress (1996) l'Erika (1999), le Prestige (2002), pour n'en citer que quelques-uns (Cèdre). Ces événements ont à chaque fois enrichi les connaissances scientifiques sur leurs conséquences écologiques, les stratégies de réponse, les approches d'évaluation des impacts et des dommages causés, les techniques d'analyse, etc.

Ils ont en commun des conséquences délétères notables sur l'écosystème marin, d'importantes répercussions économiques et sanitaires affectant les activités touristiques et économiques des zones côtières touchées et un coût considérable des opérations de nettoyage. En effet, le fioul est un fluide hautement toxique pour l'environnement. Lorsque de grandes quantités de fioul sont déversées dans l'environnement marin, on s'attend toujours à des dommages de grande ampleur (Tronczynski *et al.* 2004; UNEP 2007; Martinez-Gomez *et al.* 2010). En plus des effets physiques directs des marées noires (ex. engluement et asphyxie des animaux), de nombreux composés toxiques, contenus dans le pétrole et ses produits raffinés, sont susceptibles de menacer l'intégrité des écosystèmes aquatiques, en particulier des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui ne constituent pourtant qu'un faible pourcentage du pétrole brut ou raffiné (Woodhead *et al.* 1999; Tronczynski *et al.* 2004).

L'introduction de grandes quantités de HAP dans l'environnement marin se traduit par des effets directs et d'autres à long terme. D'une part, les HAP de faible poids moléculaire, volatils et relativement solubles, sont biodisponibles pour les organismes aquatiques, causant ainsi des effets aigus sur les populations touchées (Law *et al.* 2002; Peterson *et al.* 2003). D'autre part, les HAP de plus haut poids moléculaire sont susceptibles d'être bioaccumulés chez les mollusques marins et métabolisés dans les maillons supérieurs de la chaîne trophique marine. Cette fraction des HAP lourds peut également toucher les individus les plus vulnérables, par exemple dans leurs phases de développement (phase embryonnaire, larvaire, etc.). Il en résulte des effets sublétaux tels que des perturbations des cycles physiologiques (reproduction,

développement, croissance), voire des effets mutagènes et carcinogènes qui fragilisent l'équilibre des écosystèmes à long terme (Law *et al.* 2002; Peterson *et al.* 2003; Soriano *et al.* 2006). Ces effets sont renforcés par la persistance du fioul dans certains habitats qui agissent comme des pièges permettant une libération lente et continue de HAP pendant de longues années. Pour toutes ces raisons, les déversements pétroliers sont un sujet d'inquiétude autant sur le plan environnemental que sur le plan sociétal puisque la santé publique et les activités de pêche et de tourisme sont concernées. Les études menées sur de précédents accidents pétroliers, particulièrement dans le cas de l'Exxon Valdez, montrent la nécessité d'avoir une approche écosystémique de suivi à long terme, intégrant les organismes vivants et leurs interactions entre eux ainsi qu'avec le milieu environnant (Peterson *et al.* 2003).

En juillet 2006, les hostilités du conflit israélo-libanais se sont traduites par le bombardement des réservoirs de fioul de la centrale électrique de Jiyeh. Une marée noire en a résulté et s'est propagée le long de la côte libanaise entraînée par les courants dominants en direction du Nord. Cette marée noire se distingue par l'expansion de la nappe de pétrole à partir du continent vers la mer et le retard du traitement de la nappe et du nettoyage du littoral à cause de l'embargo aérien. Le fioul déversé a subi des processus physico-chimiques et biologiques tels que la dispersion par les courants et les vagues, la solubilisation, la sorption, l'évaporation, la biodégradation et la photo-oxydation (Gschwend et Hites 1981; Douglas *et al.* 1996; Sharma *et al.* 2002; Andersson *et al.* 2006). Cependant, ces processus de transformation et d'altération ne sont pas suffisants pour permettre un rétablissement rapide du milieu marin impacté.

Dans ce volet de la thèse, nous présentons les résultats d'étude de la contamination de la côte libanaise par des HAP suite au déversement massif du fioul lourd de la centrale électrique de Jiyeh. Nous avons utilisé dans cette étude une espèce de moules *Brachidontes variabilis* comme bioindicateur et notre recherche couvre les aspects suivants :

- l'étude de la distribution spatiale de la contamination des moules par les HAP suite à la marée noire : axes Sud/Nord et milieu intertidal versus subtidal ;
- l'étude de l'évolution des niveaux de HAP et de leurs tendances temporelles ;
- l'étude qualitative des sources de HAP (sources chronique versus sources pétrolière) utilisant les empreintes chimiques, les rapports moléculaires diagnostiques

Suite à l'incident pétrolier de Jiyeh, plusieurs études de terrain ont été menées afin d'évaluer rapidement l'ampleur des dégâts sur les écosystèmes marins et côtiers touchés (Khalaf *et al.* 2006a; Khalaf *et al.* 2006b; Khalaf *et al.* 2006c; Guiot et Tronczyński 2007). Une étude de télédétection a permis également de suivre l'évolution géographique de la nappe de pétrole sur une courte échelle temporelle (Shaban *et al.* 2009). Plus récemment, des résultats de travaux de modélisation appliqués à cette marée noire ont été publiés (Coppini *et al.* 2011). D'autres équipes (UNEP 2007; Barbour *et al.* 2008; Kelly *et al.* 2008) ont également étudié les HAP dans les organismes marins tels que les huîtres et les poissons. L'originalité de la présente investigation repose sur quatre points :

i) l'étude concerne une espèce intertidale et se focalise sur la zone la plus vulnérable et la plus touchée par la marée noire, ii) elle couvre une large zone du littoral libanais (~ 154 km) sur une période de 33 mois, iii) elle couvre un large nombre de composés incluant les HAP non substitués et les HAP alkylés et les hétérocycles soufrés, iv) elle inclut une étude qualitative reposant sur des rapports moléculaires diagnostiques permettant d'explorer la dimension liée à la source des HAP, souvent complexe : contamination chronique versus contamination pétrolière récente.

Cette approche utilisant les HAP incluant les composés alkylés et soufrés et leurs rapports a déjà fait preuve d'une grande utilité dans les études traitant des déversements pétroliers, particulièrement dans les domaines de l'analyse de risque environnemental et les expertises légales (Bence *et al.* 1996; Douglas *et al.* 1996; Baumard *et al.* 1999; Sharma *et al.* 2002; Andersson *et al.* 2006). En effet, l'utilisation des HAP parents uniquement peut conduire à une sous-estimation des niveaux de HAP et des risques écotoxicologiques. Par ailleurs, l'utilisation d'organismes filtreurs, bivalves marins, pour l'appréciation et le suivi de l'état de la contamination chimique du littoral relève d'une méthodologie de biomonitoring continu bien fondée et mise en place depuis les années 70 aux États-Unis (dans le cadre du Mussel Watch, NOAA) et en Europe (ex. RNO, RINBIO en France). La surveillance de la contamination par les HAP dans les moules à l'échelle de la Méditerranée a été d'ailleurs renforcée depuis 2002 par la CIESM (Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la mer Méditerranée; CIESM 2002). Cette approche est également largement utilisée dans les suivis de marées noires (Short et Heintz 1997; Law *et al.* 1999; Tronczynski *et al.* 2004).





## 1. Cadre de l'étude

### 1.1. Contexte du déversement pétrolier sur la côte libanaise et évolution de la nappe

Dans le contexte de la guerre israélo-libanaise de 2006, la centrale électrique de Jiyeh, située à 30 km au sud de Beyrouth, a été bombardée entre le 13 et le 15 juillet. Les trois réservoirs de stockage situés au bord de la mer ont été touchés ; une partie du fioul a brûlé et l'autre partie a coulé dans la mer. Les estimations situent la quantité du fioul déversé en mer dans la fourchette de 10 000 à 15 000 tonnes (UNEP 2007) mais selon le ministère de l'environnement du Liban, elle pourrait atteindre les 20 000 tonnes (MoE). Loin d'être négligeable, cette quantité est tout de même modérée par rapport à d'autres marées noires dans la région: le Nassia en 1994 (déroit de Bosphore ; 95 000 t), la Guerre du Golfe en 1991 (Golfe persique ; 700 000 -900 000 t), le Haven en 1991 (au large de Gène ; 144 000 t) (Cèdre). Ces déversements toutefois concernent le pétrole brut.

Les nappes de fioul de Jiyeh ont été transportées en direction Nord par les vents prédominants soufflant du Sud Ouest (UNEP 2007) et par les courants marins qui longent la côte libanaise en direction du Nord (Alhammoud *et al.* 2005; De Madron *et al.* 2011). De ce fait, l'extension des nappes a été contenue le long de la côte au lieu de dériver au large (Figure 64). Les photos satellite (Figure 73) montrent bien que les nappes longent la côte et ses reliefs. D'autre part, la zone du littoral située au Sud de Jiyeh semble, à priori, très peu touchée par le fioul. Les observations visuelles rapportées (GreenLine 2007) et les images satellites montrent une distribution inégale de la nappe à cause de l'effet combiné des directions des vents et des courants avec les différents reliefs du littoral (Figure 73). Les zones les plus affectées étaient celles qui faisaient face au Sud-Ouest. Par exemple les péninsules situées au Nord de Jiyeh ont été touchées sur leur façade sud, mais souvent protégée sur leur façade nord (Figure 74). Certaines zones ont ainsi été protégées et d'autres sérieusement polluées puisqu'elles ont piégé le fioul.



Figure 64 – Fioul échoué sur une plage de sable (à gauche) et fioul séquestré dans un port de pêcheurs (à droite) en 2006

À cause du conflit armé prolongé, les activités de nettoyage n'ont pu commencer qu'un mois plus tard par les collectivités locales (UNEP 2007). Avec l'aide internationale (gouvernements, association, etc.), la mise à disposition de matériel spécialisé a permis d'entreprendre le nettoyage dans les mois qui ont suivi le déversement. Cependant, selon les estimations disponibles, moins de 10% du fioul déversé a pu être récupéré (GreenLine 2007). Il est à noter que des zones comprenant Byblos, certaines parties de la péninsule de Beyrouth (Ramlet el Bayda) et les plages les plus touristiques ont été principalement nettoyées au détriment du reste du littoral (UNEP 2007). La phase de collecte grossière (phase I) a été achevée sur l'ensemble de la côte en février 2007. En juillet 2007, la phase de nettoyage fin des rochers (phase II) n'était pas encore achevée sur l'ensemble des sites. Quelques parties rocheuses de la côte, notamment à Anfeh, à Byblos, à Tabarja, à Beyrouth, sont restées moyennement à fortement souillées. Elles ont nécessité des opérations de nettoyage supplémentaires (GreenLine 2007) qui se sont poursuivies jusqu'en 2008 (Figure 65).



Figure 65 – Opérations de nettoyage fin des rochers en 2008 (photos par: Green line Association)

## 1.2. Caractéristiques du fioul déversé

Selon un rapport du Cèdre (Cèdre 2006), le fioul échantillonné sur les plages de Beyrouth en août s'apparenterait au type IFO 150 un fioul intermédiaire (équivalent à fioul n°6 selon le rapport de l'UNEP). La composition du fioul analysé révèle 27 – 29 % de composés aromatiques, 20 – 23 % de résines et d'asphaltènes et plus de 50 % de composés saturés et enfin, 1% de soufre. Le potentiel de biodégradabilité de ce fioul a été évalué à près de 45 % en supposant un taux de biodégradabilité de 100 % pour les composés saturés, de 50% pour l'UCM (unresolved complex mixture) et de 15% pour les asphaltènes et les résines. Les caractéristiques d'un IFO 150 comprennent une densité de 0,94 à 15°C et une viscosité de 140 cSt à 50°C. Un échantillon de fioul prélevé à Batroun en août 2006 a également été analysé à l'Ifremer/LBCO. Cet échantillon contenait 26% de débris et d'eau et ces impuretés sont prises en compte dans les calculs des concentrations des hydrocarbures. La fraction des HAP constitue 1,8 % de la masse totale du fioul et est dominée par les HAP alkylés (81 %) suivis par

les hétérocycles soufrés (10 %) puis les HAP parents non substitués (8 %) et enfin les HAP soufrés alkylés (1 %) (Khalaf *et al.* 2006c). Les échantillons de fiouls recueillis lors des naufrages de l'Erika et du Prestige possèdent une teneur en HAP plus faible mais ils montrent un assemblage similaire des HAP. Les rapports moléculaires de D2/P2 ( $\Sigma$ diméthyl-dibenzothiophènes/ $\Sigma$ diméthylphénantrènes) et D3/P3 ( $\Sigma$ triméthyl-dibenzothiophènes/ $\Sigma$ triméthylphénantrènes) permettent également de distinguer le fioul de Jiyeh par rapport à 22 autres types de fiouls (Douglas *et al.* 1996; Khalaf *et al.* 2006c). Ces ratios sont donc assez discriminants pour être utilisés comme traceurs de l'empreinte du fioul de Jiyeh sur la côte libanaise. Enfin, le potentiel toxique du fioul de Jiyeh calculé en tant qu'équivalent de benzo[a]pyrène (Nisbet et Lagoy 1992) est également 1,5 à 2 fois celui des pétroles déversés par l'Erika et le Prestige (Khalaf *et al.* 2006c). Ce potentiel toxique est principalement dû au benzo[a]pyrène, au pyrène et une dibenz[a,h]anthracène. De plus, des composés lourds de m/z égale à 302 et aux potentialités mutagènes supérieures au benzo[a]pyrène (Durant *et al.* 1998) sont détectables dans le fioul de Jiyeh. Mais dans sa globalité, la composition du fioul de Jiyeh (Figure 66) est très proche de celles des fiouls de l'Erika et du Prestige à l'exception des HAP légers probablement évaporés.

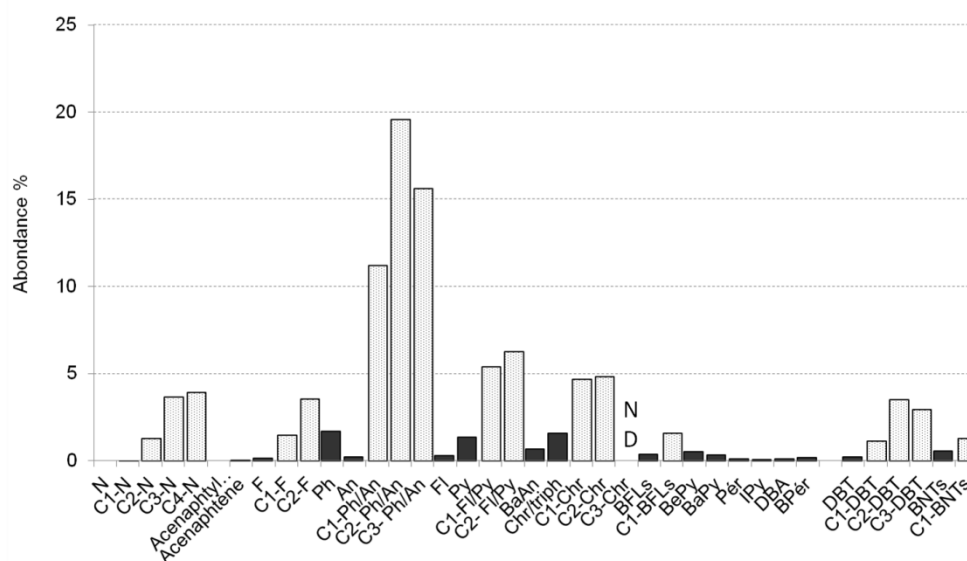


Figure 66 – Empreinte chimique montrant la composition des HAP du fioul échantillonné à Batroun en août 2006

Le devenir du fioul de Jiyeh a été prédit, entre autres, par le système CYCOFOS (Cyprus Ocean Forecasting and Observing System). La simulation suggérait l'évaporation de près de 20% du fioul pendant les deux premiers jours. De même, le modèle avait prévu que moins de 1% du fioul serait dispersé dans la colonne d'eau et moins de 1% flotterait à la surface de l'eau huit jours suivant la marée noire. Il apparaissait également que 20 jours plus tard, près de 80 % du fioul s'échouerait sur les côtes dont 10 % serait potentiellement mobile (Coppini *et al.* 2011). Ce modèle prévoit donc une disparité notable des intensités avec lesquelles sont touchés

le milieu intertidal et la colonne d'eau du milieu subtidal au cours du premier mois suivant la marée noire.

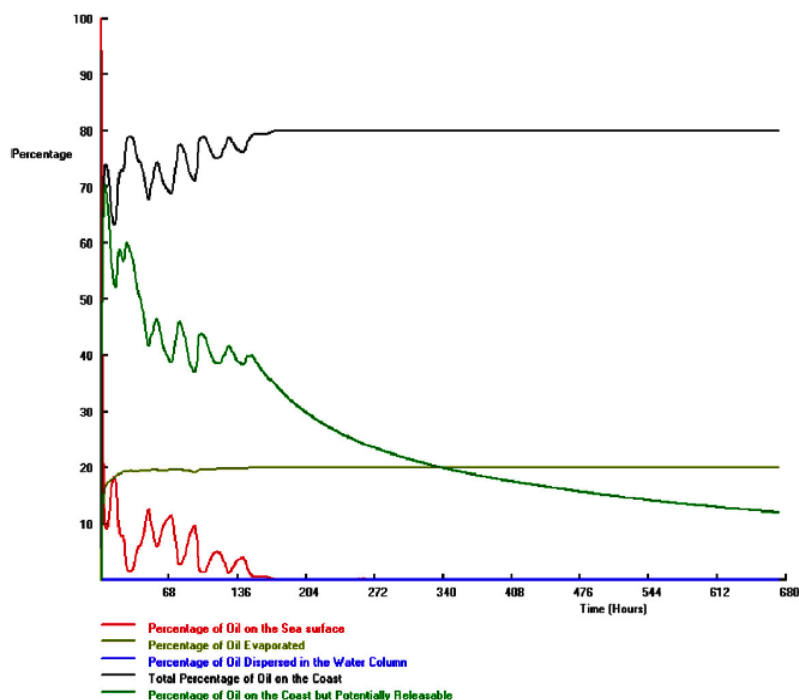


Figure 67 – Devenir du fioul de Jiyeh simulé par CYCLOFOS entre le 13 juillet 2006 et le 6 août 2006 (d'après Coppini *et al.* 2011) ; en rouge est représenté le % de fioul à la surface de l'eau, en vert olive le % évaporé, en bleu le % dispersé dans la colonne d'eau, en noir le % échoué sur la côte et en vert clair le % potentiellement mobile sur la côte

### 1.3. Description du littoral et aperçu de son état avant la marée noire

Le littoral libanais (environ 220 km), très étroit, est de forme allongée, la plupart du temps taillé dans les roches carbonatées. Les plages alternent entre rocheuses, déchiquetées et sableuses. Une caractéristique remarquable du littoral libanais est la présence marquée des reliefs en marches d'escalier et en terrasses très régulières de quelques dizaines à quelques centaines de mètres de largeur (Sanlaville 1977). Sur ces terrasses abonde le vermet (*Serpulorbis arenarius*), un mollusque-gastéropode, d'où l'appellation « terrasses de vermet ». Les terrasses sont des formations géologiques calcaires qui abritent des communautés d'animaux et d'algues très diversifiées (algues brunes, algues calcaires, éponges, coraux, anémones, oursins, crabes, tortues, etc.) et dont l'équilibre est très fragile. Par ailleurs, la faune infralittorale de la Méditerranée en général est caractérisée par un haut degré d'endémisme, et peut être qualifiée de sensible pour cette raison (GreenLine 2007). L'écosystème marin n'est pas très productif dans le bassin Levantin à cause de l'oligotrophie du milieu, mais il présente une biodiversité exceptionnelle. Pour ces raisons, les impacts d'un stress environnemental sur ces populations et ces espèces, peuvent être démultipliés.

Le littoral libanais semble peu accidenté à grande échelle, mais de plus près, on peut y voir de nombreuses indentations du relief (3 baies, 12 péninsules, au Nord de Jiyeh) potentiellement agissant comme des pièges où l'eau ne se renouvelle pas rapidement. Les faibles marées du bassin Levantin, considérées comme quasi-nulles (un maximum de 30 – 40 cm) entraînent un brassage minime des matières en suspension et une bonne pénétration de la lumière (Nakhlé 2003).

La côte libanaise est partiellement endommagée par l'urbanisation, l'industrialisation et les activités touristiques très intenses. En effet, la population libanaise est largement concentrée dans les villes côtières. En conséquence, les peuplements naturels sont sous une forte pression anthropique et déjà touchés sauf dans les zones protégées : i) la plage de Tyr où se reproduisent les tortues marines et ii) les Iles du Palmier, zone de migration des oiseaux protégés dans le cadre de la convention de Barcelone. Des études montrent que la qualité du littoral et des eaux côtières est dégradée par des sources de pollution ponctuelles et diffuses (Nakhlé 2003; Nassif 2004; Abi-Ghanem 2008). Les rejets domestiques et industriels, les eaux de ruissellement des zones agricoles ou de déchetteries sont pour la plupart déversés dans la mer sans traitement ou tout au plus avec un traitement primaire dans le cas des eaux d'égouts. Ces études font également état du manque de données de monitoring systématique qui empêche l'évaluation appropriée de l'état de référence du littoral avant la marée noire. Il apparaît clairement que les diverses pressions anthropiques sur la zone littorale du Liban ont sensiblement augmenté sans que les nouvelles technologies et les législations de contrôle de la pollution soient appliquées de manière rigoureuse.

Les effluents industriels ont été estimés à 22,3 millions de m<sup>3</sup> par an en 1994 et le double pour 2001 et plus du triple pour 2020 (MoE/DAR 1996). Les eaux usées domestiques sont estimées à 293 millions de m<sup>3</sup> par an en 2001 et sont déversées dans la Méditerranée par les 53 conduites d'eau usées dispersées le long de la côte libanaise. Des études de télédétection soulignent bien les points chauds représentés par des panaches sur la côte libanaise (Nassif 2004; Weber *et al.* 2004). Ces pressions se traduisent non seulement par des effluents contaminés mais également par une contamination de l'air sous forme de gaz (contaminants volatils) ou de particules fines chargées.

#### **1.4. Constats visuels et résultats préliminaires après la marée noire**

Parmi les caractéristiques qui sont à considérer dans l'évaluation des conséquences environnementales d'une nappe de pétrole la saison à laquelle se produit l'événement est importante. Connaissant les cycles de reproduction et de développement des espèces qui peuplent les écosystèmes touchés, il est possible de prévoir si l'impact est aggravé ou non. Dans le cas de la marée noire de Jiyeh, le dommage pour les oiseaux était modéré parce que la saison de migration est en septembre/octobre (UNEP 2007) alors que le déversement s'était produit en juillet. En revanche, pour les tortues marines, les œufs pondus entre mai et août

rendent cette population vulnérable. Les caractéristiques des habitats touchés sont également à considérer dans de telles évaluations. Les terrasses de vermet de la côte libanaise et les zones protégées de Tyr et Tripoli sont considérées comme sensibles.

Les observations visuelles et sous-marines suivantes ont permis de constater :

- La présence de carcasses d'animaux morts, la disparition des oursins et des bivalves dans certains sites, et une mortalité massive de la faune medio- et infra-littorale (gastéropodes, crustacés, échinodermes, macroalgues, etc.) (Khalaf *et al.* 2006a) ;
- Le coulage du fioul, alourdi par les débris, surtout dans la partie sud du littoral avec des tares qui se font plus rares en allant vers le Nord (Khalaf *et al.* 2006a). D'après les témoignages visuels d'observateurs les zones les plus touchées étaient Beyrouth, Tabarja et Byblos (Jbeil) (GreenLine 2007).



Figure 68 – État des cuves de la centrale de Jiyeh suite au bombardement en juillet 2006 ; ces photos montrent des cuves complètement vidées de leur contenu (à gauche) et les dégâts du feu et les cendres qui en ont résulté (à droite)



Figure 69 – Observations visuelles montrant l'étendue de la nappe de pétrole sur l'un des sites les moins touchés (à gauche : Iles du palmier) et un site fortement touché (à droite : Tabarja)

Le comptage du phytoplancton suite à la marée noire ne montre pas une diminution significative en termes de nombre mais une sérieuse diminution de la diversité. Ceci signifie que certaines espèces plus sensibles que d'autres ne se sont pas adaptées au changement qui s'est opéré dans l'environnement. La méiofaune benthique semble être affectée différemment par la pollution pétrolière selon le mode de vie de la population. En effet les nématodes et oligochètes vivant en milieu intertidal montrent un déclin dramatique et certaines autres classes ont même disparu de ce milieu. En revanche, en zone subtidale, à 10 m de profondeur, les changements observés pour les groupes majeurs (nématodes et polychètes) ne sont pas significatifs (Khalaf *et al.* 2006a).

Parmi les analyses préliminaires effectuées sur cinq espèces de poissons, on a quantifié les niveaux de HAP qui se sont révélés très faibles et inférieurs aux limites fixées par l'AFSSA, l'OMS et l'USEPA (Khalaf *et al.* 2006a; UNEP 2007). Ces résultats étaient prévisibles étant donné que les poissons ont la capacité de métaboliser rapidement les HAP ou de fuir les zones affectées. Il en est autrement pour les moules que nous nous proposons d'examiner dans les paragraphes suivants.





## 2. Stratégie de l'étude et méthodologie

### 2.1. Approche pour le suivi de la marée noire : le biomonitoring

L'approche que nous avons adoptée pour évaluer l'impact de la marée noire sur la côte libanaise est le biomonitoring. Les mollusques, et particulièrement les bivalves, ont été choisis comme organismes sentinelles depuis la création du premier programme de « Mussel Watch » par l'USEPA (Goldberg 1975). En Méditerranée, un programme identique a été mis en place par la CIESM depuis 2002 suite à l'utilisation du biomonitoring au niveau national en France (dès 1974 par le RNO), en Espagne et en Italie.

Cette approche se base sur le postulat que les concentrations des contaminants dans les moules reflètent l'état de l'environnement ambiant (CIESM 2002). Les bivalves filtrent de larges volumes d'eau et absorbent les contaminants lipophiles à partir de la phase dissoute et particulaire (Law et Biscaya 1994). Ils peuvent concentrer les HAP dans leurs tissus atteignant des concentrations de plusieurs ordres de grandeur (2 à 5) supérieures aux concentrations dans l'eau, dans les particules en suspension et dans la nourriture (Neff 2002), ce qui permet de détecter même les plus faibles apports anthropiques. D'après Neff et Burns 1996, le partage des HAP dans les tissus des moules étant connu, la concentration équivalente dans l'eau peut être calculée. Contrairement aux poissons, les moules par exemple ne métabolisent presque pas les HAP (Neff 2002; Yim *et al.* 2002) et possèdent un haut degré de tolérance au stress causé par la pollution de leur milieu. Ces animaux sont également sessiles et fournissent des données spécifiques pour un site donné. En outre, contrairement aux sédiments, les tissus des moules fournissent un enregistrement de la fraction de HAP biodisponible (Baumard *et al.* 1999; Page *et al.* 2005). Enfin, d'un point de vue pratique, les moules sont généralement abondantes, faciles à échantillonner et aptes à être transplantées en cage. Par contre, leur présence limitée au littoral constitue un inconvénient à leur utilisation, c'est pour cela qu'ont été mises au point les expériences de mouillage en cage. Le choix de l'espèce de moule à transplanter en cage est très important. Par exemple, la transplantation en cage de l'espèce *Mytilus galloprovincialis* n'a pas été réussie dans les conditions du bassin Levantin et l'espèce locale *Brachidontes variabilis* a finalement été utilisée. On rapporte également que la variabilité biologique peut affecter les résultats obtenus, néanmoins, en ce qui concerne les composés organiques et sur des tendances à long terme, ces variations sont généralement atténuées et considérées comme non significatives (CIESM 2002). Ceci est d'autant plus vrai dans le cas de contamination aiguë telle que les marées noires, susceptibles de masquer les variations de concentrations dues aux changements physiologiques chez l'espèce étudiée.

Dans le cadre de notre étude, l'espèce lessepsienne intertidale *Brachidontes variabilis* (Krauss, 1848) a été choisie suite aux travaux de Nakhlé, 2003. Cette espèce connue également sous le nom de *Brachidontes pharaonis* (Fischer, 1870) ou *Mytilus arabicus* (Jousseume, dans Lamy 1919) a été choisie pour son abondance sur les terrasses de vermet du littoral libanais qu'elle a

colonisé (Figure 70). En outre, cette espèce a été recommandée comme bioindicateur de substitution à *Mytilus sp.* lors d'un atelier de la CIESM 2002.



Figure 70 – Photographie des formations géologiques en formes de terrasses qui caractérisent la zone intertidale du littoral libanais et où se trouvent les bancs de moules très denses parmi lesquels les échantillons ont été prélevés

## 2.2. Échantillonnage, transport et conservation

Les échantillons de moules (environ 300 moules de taille homogène) ont été prélevés sur 9 stations (Figure 71, Tableau 28) couvrant l'ensemble de la côte libanaise du Sud jusqu'à la frontière syrienne au Nord. Les prélèvements ont été effectués lors de 3 campagnes en octobre 2006, en mai 2007 et en avril 2009. Des prélèvements plus fréquents ont été mis en place à Batroun : un échantillon tous les mois, pendant 15 mois puis deux prélèvements supplémentaires aux printemps 2008 et 2009. Des cages de moules de la même espèce ont été mouillées à 8 – 10 m de profondeur pendant 3 mois sur 4 sites sélectionnés dans la zone subtidale (campagne MYTI-MED N/O Europe 2007),

Tableau 28 – Noms, dates et coordonnées géographiques des stations de prélèvement, l'astérisque est utilisé pour indiquer les stations de mouillage en 2007

Site	Symbole	Distance à Jiyeh (km)	Année de prélèvement	de Latitude (N)	Longitude (E)
<b>Itanieh</b>	M1	37 S	2006, 2007*, 2009	33°21'298	35°14'846
<b>Jiyeh</b>	M2	0	2006, 2007*, 2009	33°39'381	35°24'957
<b>Beyrouth</b>	M3	28 N	2006, 2007*, 2009	33°54'130	35°28'585
<b>Halat</b>	M4	52 N	2006, 2007, 2009	34°04'894	35°38'878
<b>Byblos</b>	M5	67 N	2006, 2007, 2009	34°07'316	35°38'554
<b>Batroun</b>	M6	70 N	2006, 2007*, 2009	34°15'074	35°39'439
<b>Ile P 1</b>	M7	98 N	2006,2009	34°29'714	35°46'241
<b>Ile.P 2</b>	M8	99 N	2006,2009	34°29'715	35°46'541
<b>Qlaiyaat</b>	M9	117 N	2006 ,2009	34°35'663	35°59'269

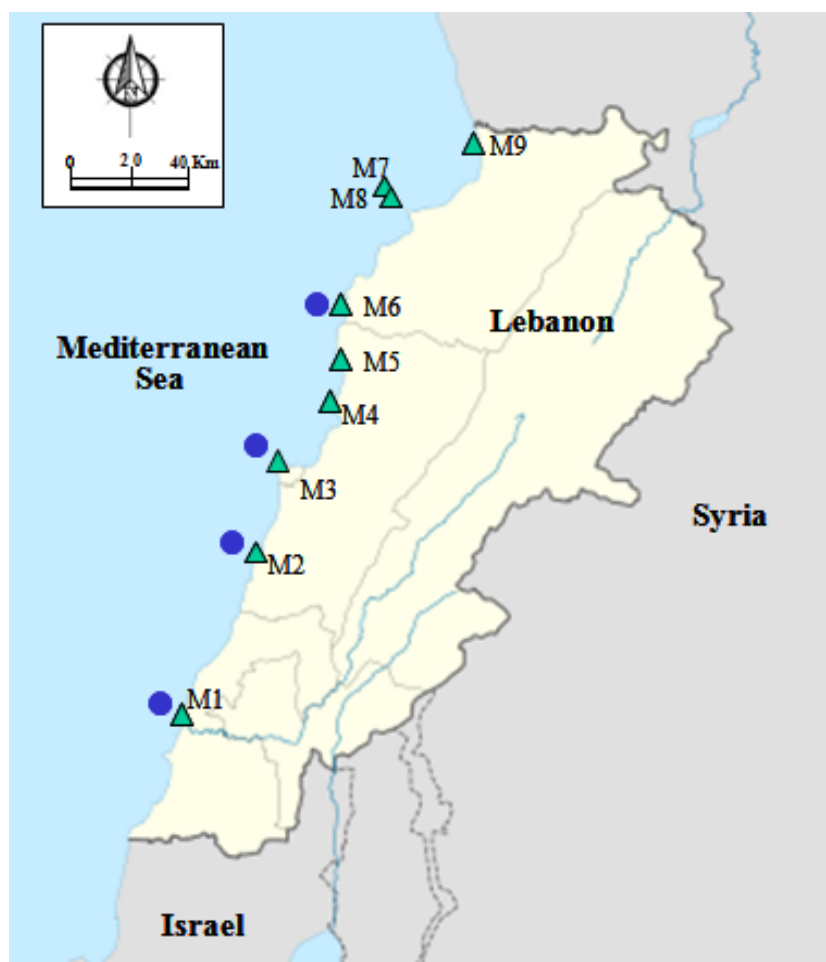


Figure 71 – Stations de prélèvement des moules intertidales (triangles verts) et sites de mouillage en cages (cercles bleus)

Les prélèvements étant destinés aux analyses de contaminants organiques à l'état de traces, un effort particulier a été consacré à la propreté des instruments et des contenants utilisés au cours de la manipulation sur le terrain. Les moules sont délogées de leur substrat de fixation en prenant soin de garder la coquille intacte. Aucune zone de prélèvements n'avait de traces visibles du fioul. Les moules sont ensuite emballées dans des sacs en polyéthylène et transportées sur glace au laboratoire où elles sont conservées à  $-20^{\circ}\text{C}$  jusqu'à leur analyse.

### 2.3. Analyse des HAP

Les lots de moules sont progressivement décongelés puis les tailles sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse pour une aliquote représentative de 50 individus d'une même classe de taille. Les tissus mous sont retirés au scalpel, rincés à l'eau MilliQ-UV. L'échantillon est ensuite homogénéisé au broyeur, congelé à nouveau et lyophilisé. Une pesée est effectuée après le broyage et après la lyophilisation pour calculer le contenu en matière sèche. Les coquilles des individus dont la taille avait été mesurée sont bien nettoyées par grattage, séchées à l'étuve et également pesées.

Un petit aliquote de chair de moules est utilisé pour calculer le poids sec permettant de corriger la reprise d'humidité par l'échantillon pendant le stockage. Près de 5 g de tissus homogénéisés sont dopés par les étalons de rendement et extraits à l'ASE (Accelerated Solvent Extractor). La méthode d'analyse des HAP est similaire à celle utilisée pour les sédiments, décrite dans l'annexe I. Les extraits sont purifiés pour éliminer des lipides par chromatographie d'exclusion (« gel permeation ») sur une colonne Bio-Beads SX-3, 200-400 mesh (460 m x 26 mm) avec du dichlorométhane comme phase mobile. Les extraits sont ensuite concentrés dans l'isooctane et subissent le restant des étapes de préparation et d'analyse par CPG-MS décrites dans l'annexe I.

La limite de quantification de HAP (calculées à partir de 5 pg/μl injecté) par CPG-MS est en moyenne de  $0,68 \pm 0,29 \mu\text{g kg}^{-1}$  pour chacun des composés analysés. Les blancs inclus dans chaque lot analysé présentent des concentrations toujours en dessous de la limite de détection. Des analyses de routine de matériaux certifiés (matière vivante) SRM 2977 du National Institute of Standard and Technology – NIST et des matériaux de référence internes (moules Antifer) ont été menées sur chaque lot analysé. La précision calculée comme l'écart-type rapporté sur la moyenne est de 0,2 à 8,2 % ( $n = 3$ ) et 0,4 à 8,8 % ( $n = 3$ ) pour les matériaux de référence internes (moules Antifer) et les matériaux certifiés (SRM 2977), respectivement, et cela pour l'ensemble des HAP quantifiés en excluant le naphthalène et ses homologues alkylés C1-, C2-, C3- et C4- ainsi que le fluorène. La justesse est calculée par la formule :  $100 - |\text{erreur relative} (\%)|$ . Elle varie entre 54 et 100% pour les composés aux valeurs certifiés dans le SRM 2977 excepté pour le dibenzo[a, h]anthracène et 2-méthyl-naphthalène et 1-méthyl-naphthalène (17 à 26%). Les rendements de récupération des composés dans les échantillons de moules du Liban sont de  $95 \pm 12 \%$  et de  $91 \pm 11 \%$  pour le phénanthrène- $\text{d}_{10}$  et le benzo[e]pyrène- $\text{d}_{12}$ .

### 3. Évaluation de la contamination par les HAP de la côte libanaise

Les niveaux et les empreintes des HAP dans les moules *Brachidontes variabilis* ont été étudiés sur les stations couvrant l'ensemble du littoral libanais dans les échantillons collectés au cours des trois campagnes de prélèvement (2006, 2007 et 2009). Une appréciation de la contamination du milieu subtidal par rapport au milieu intertidal a été tentée en 2007. Dans ce contexte, une comparaison avec d'autres études de la contamination par les HAP sur la côte libanaise est également présentée. Un suivi temporel à la station de Batroun permet une quantification des tendances et de la cinétique de la contamination des moules par les HAP.

#### 3.1. Approche spatiale

L'analyse de la variance appliquée sur l'ensemble des données des 3 campagnes de prélèvement transformées en logarithme montre un effet statistiquement significatif (intervalle de confiance de 95%) des facteurs « station » et « année de prélèvement » sur les niveaux de HAP parents et alkylés dans les moules. L'Index de condition (IC) qui reflète l'état de la moule calculé comme le quotient de la masse de tissus secs sur la masse des coquilles selon Nakhlé 2003 a été inclus dans l'analyse statistique afin d'évaluer l'effet des conditions de vie des moules sur les niveaux de contaminants enregistrés (Tableau 29). Il apparaît que pour cet ensemble de données, l'effet de l'IC n'est pas significatif. Ces résultats ne nécessitent donc pas de normalisation par rapport à l'index de condition. D'ailleurs Andral *et al.* 2004 et Andral *et al.* 2011 évoquent également une absence de corrélation entre les concentrations de HAP et l'IC pour les moules (*Mytilus galloprovincialis* en cage), particulièrement pour les lots les plus contaminés par ces composés. Les données fournies par chaque campagne sont bien représentatives de l'état des stations. De même, pour un même site, l'année de prélèvement influence directement les résultats enregistrés. Nous présenterons d'abord la distribution spatiale des HAP suite à la marée noire en 2006 puis nous la comparerons aux distributions pendant les deux campagnes suivantes.

Tableau 29 – Indice de condition (IC) de l'ensemble des lots de moules intertidales analyses: IC déterminés pour les années 2006, 2007 et 2009 pour l'ensemble des stations (à gauche) et pour la station de Batroun pour l'ensemble des dates de prélèvement (à droite)

Station	IC pour chaque année de prélèvement			Date	IC
	2006	2007	2009		
Itanieh	0,046	0,074	0,038	Oct-06	0,031
Jiyeh	0,043	0,060	0,093	Nov-06	0,023
Beyrouth	0,034	0,037	0,043	Dec-06	0,029
Halat	0,038	0,036	0,034	Jan-07	0,027
Byblos	0,042	0,033	0,053	Fev-07	0,026
Batroun	0,030	0,032	0,030	Mar-07	0,032
Ile P.1	0,038		0,041	Avr-07	0,033
Ile P. 2	0,032		0,047	Mai-07	0,029
Qlaiyaat	0,043		0,081	Juin-07	0,035
				Juil-07	0,028
				Aout-07	0,024
				Sept-06	0,026
				Oct-07	0,030
				Nov-07	0,029
				Mai-08	0,027
				Avr-09	0,030

### 3.1.1. Niveaux de HAP enregistrés en 2006 après la marée noire

Les résultats de la première campagne (octobre 2006) sont présentés ci-dessous (Tableau 30). Il comprend la somme des HAP parents et leurs homologues alkylés ainsi que les hétérocycles soufrés et leurs homologues alkylés.

Tableau 30 – Concentrations (exprimées en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  p.s.) des sommes de HAP obtenues dans les moules de la campagne de prélèvement de 2006: 16 HAP de l'USEPA, des HAP parents ( $\Sigma\text{HAP} = \text{Ph} + \text{An} + \text{Fl} + \text{Py} + \text{BaAn} + \text{Chr} + \text{Triph} + \text{BePy} + \text{BaPy} + \text{IPy} + \text{DBA} + \text{BPér} + \text{BbjFl} + \text{BkFl}$ ), des HAP substitués ( $\Sigma\text{C-HAP} = \text{C1-,C2-,C3-Ph} + \text{C1-, C2-Py} + \text{C1-, C2- Chr} + \text{C1-BFLs}$ ), des hétérocycles soufrés ( $\Sigma\text{S-HAP} = \text{DBT} + \text{BNTs}$ ) et de leurs homologues alkylés ( $\Sigma\text{C-S-HAP} = \text{C1-, C2-, C3-DBT} + \text{C1-BNTs}$ )

Site	Symbole	Distance à la source (km)	$\Sigma$ 16 EPA ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.)	$\Sigma\text{HAP}$ ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.)	$\Sigma\text{C-HAP}$ ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.)	$\Sigma\text{S-HAP}$ ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.)	$\Sigma\text{C-S-HAP}$ ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.)
Itanieh	M1	37 S	15,6	14,3	20,2	0,6	9,6
Jiyeh	M2	0	1244,3	1842,7	8852,6	217,4	695,8
Beyrouth	M3	28 N	266,7	335,9	2018,9	40,1	237,1
Halat	M4	52 N	805,1	1079,9	7046,4	49,6	535,1
Byblos	M5	67 N	788,0	1178,6	6176,6	66,2	309,8
Batroun	M6	70 N	155,9	218,5	938,4	11,9	51,6
Ile P 1	M7	98 N	51,1	62,9	201,6	5,7	9,6
Ile.P 2	M8	99 N	35,7	39,2	93,2	3,9	5,9
Qlaiyaat	M9	117 N	774,9	1112,8	6369,4	125,6	504,4

Les échantillons de moules prélevés sur les neuf stations de la côte libanaise en 2006 présentent les fourchettes de concentrations suivantes : 14 – 1843  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , 20 – 8853  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , 0,6 – 217  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ,4 et 9,6 – 695,8  $\mu\text{g kg}^{-1}$  pour  $\Sigma\text{HAP}$ ,  $\Sigma\text{C-HAP}$ ,  $\Sigma\text{S-HAP}$  et  $\Sigma\text{C-S-HAP}$ , respectivement. Les maxima sont déterminés pour la station de Jiyeh, le site du déversement de fioul.

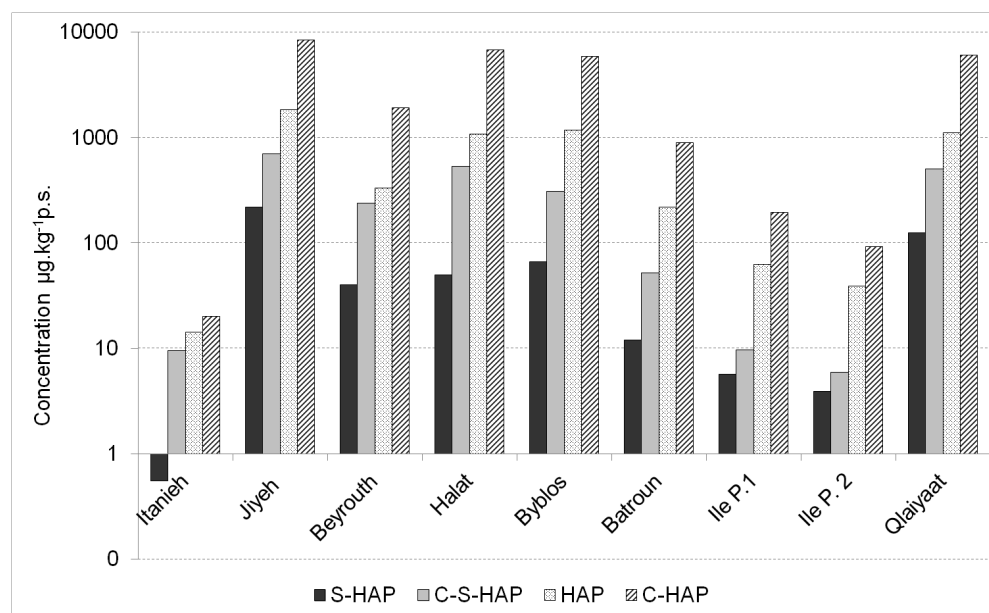


Figure 72 – Distribution spatiale (en 2006) des sommes de concentrations de HAP parents et leurs homologues alkylés et des hétérocycles soufrés et leurs homologues alkylés exprimées en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  (représentation sur une échelle logarithmique)

Ces concentrations maximales sont néanmoins 4 à 10 fois plus faibles que les maxima déterminés suite au naufrage de l'Erika et du Prestige par exemple (Tronczynski *et al.* 2004; Soriano *et al.* 2006). Il semble que la quantité de fioul déversée (64 000 t pour le Prestige et ~ 20 000 t pour l'Erika) ne se reflète pas forcément dans la concentration maximale de HAP dans les moules intertidales. De plus la teneur en HAP dans le fioul de Jiyeh est la plus riche en HAP (Khalaf *et al.* 2006c). La contamination dépend surtout de l'intensité de l'engluement des côtes et des terrasses de vermet. Short et Harris 1996 notent également un écart important dans les concentrations de HAP mesurées dans les tissus d'animaux qui ingèrent directement du fioul et ceux qui s'en imprègnent par le filtrage de l'eau ambiante. De même, les processus de nettoyage et des épisodes météorologiques violents peuvent remettre en suspension l'émulsion de fioul et faire augmenter les concentrations de HAP dans les moules. Ces phénomènes contribuent à une forte variation des concentrations en HAP dans les bivalves marins suite à une marée noire. Dans le cas de la marée noire de Jiyeh, l'ensemble des conditions dans laquelle la nappe a évolué ont conduit à une contamination des moules intertidales non négligeable mais, modérée par rapport à d'autres incidents.

### 3.1.2. Identification d'un site de référence sur la côte libanaise

Les niveaux les plus faibles pour tous les groupes de HAP ont été déterminés dans les moules prélevées à la station de Itanieh, la seule station située au Sud de Jiyeh (Figure 72). La concentration de HAP parents ( $14,3 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ) pour cette station en octobre 2006 est comparable aux niveaux des 16 HAP de l'USEPA trouvés dans les moules *Mytilus edulis* d'une zone éloignée d'Écosse entre 1999 et 2005 (13 –  $151 \mu\text{g.kg}^{-1}\text{p.h.}$  Webster *et al.* 2006, estimés à 2 –  $26 \mu\text{g.kg}^{-1}\text{p.s}$  en supposant 83% d'humidité). Le niveau de HAP parents dans les moules de la station de Itanieh se situe en dessous des minima trouvés ailleurs dans les moules *Mytilus*

*galloprovincialis* (somme de 16HAP parents, intervalle de variation : 25 – 337  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) en Méditerranée sur les côtes françaises et espagnoles (projet BIOMARII, Baumard *et al.* 1998c). En comparaison avec les côtes de la Méditerranée orientale, les niveaux mesurés à Itanieh sont 4 à 17 fois plus faibles que les minima déterminés dans l'espèce *Macra corallina* sur les côtes de Haifa en Israël entre 1995 et 1998 (54  $\mu\text{g kg}^{-1}$  ; Zimand 2002) et dans la baie d'Abu Qir en Égypte en 2006 (somme 16 HAP USEPA de 242  $\mu\text{g kg}^{-1}$  ; Khairy *et al.* 2009). Ainsi, les niveaux de HAP obtenus pour la station de Itanieh s'avèrent être extrêmement faibles. Ce site ne se trouve pas, en effet sur les trajectoires des nappes de fioul majoritairement dirigées vers le Nord (Cf. photo satellite, Figure 73). En l'absence de données sur les niveaux de HAP avant la marée noire, il semble raisonnable d'utiliser les concentrations trouvées à Itanieh comme niveaux de base ceux d'un site non pollué de la côte libanaise. Sur la base de cette hypothèse, les niveaux enregistrés en octobre 2006 sur le site le plus touché (Jiyeh) ont augmenté de 129, 438, 361 et 73 fois pour les HAP, C-HAP, S-HAP, C-S-HAP, respectivement. La différence des facteurs d'enrichissement des divers groupes de HAP indiquent que l'assemblage des HAP n'est pas conservé par rapport à un site non pollué. Ce changement de composition est probablement indicateur de la source majeure responsable de cette augmentation, le fioul de Jiyeh.

### 3.1.3. Distribution spatiale des niveaux de HAP dans les moules : campagne de 2006

Les niveaux de la contamination par les HAP dans les moules sur les différentes stations étudiées en 2006 semblent ne pas autant être affectés par la distance à la source (station de Jiyeh) que par l'intensité des nappes de fioul échouées sur les différents sites (Figure 73). Tel que présenté précédemment, la distribution des nappes de fioul a été largement contrôlée par les vents et les courants en direction du Nord-Est et leur interaction avec le relief contrasté (rocheux/sableux, péninsules/baies) et dentelé. Les niveaux de concentrations de HAP dans les moules prélevées en octobre concordent bien avec une photographie satellite prise en août 2006 montrant l'intensité des nappes le long de la côte libanaise (Figure 73). Les stations les plus fortement touchées sont Jiyeh, Halat, Byblos et Qlaiyaat et ces stations montrent les concentrations les plus élevées de HAP parents et alkylés dans les tissus de moules. Parmi les stations les plus faiblement touchées au Nord de Jiyeh sont celles de Beyrouth, Batroun et les Iles du Palmier. Un zoom sur certaines zones explique les résultats obtenus par les reliefs et par le choix exact du lieu de prélèvement. Les stations d'échantillonnage de Batroun et Beyrouth sont protégées puisque la première se trouve dans une baie semi-fermée et la deuxième sur la façade Nord-Est de la péninsule de Beyrouth (Figure 74). En revanche, la station de Byblos était plus fortement exposée à l'échouage de la nappe de fioul.



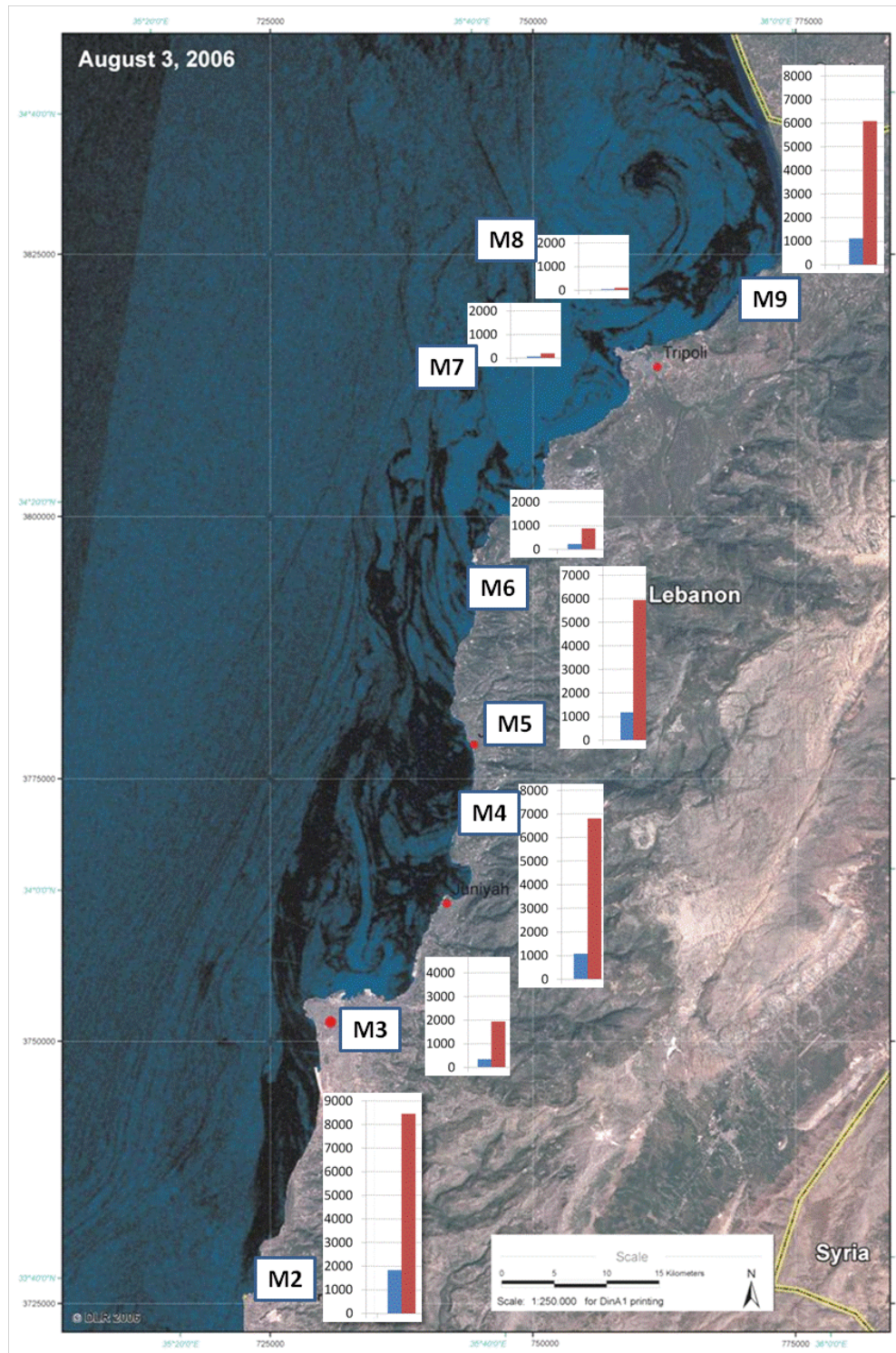


Figure 73 – Distribution des concentrations en  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de HAP parents (en bleu) et alkylés (en rouge) superposée à la carte satellite montrant la distribution géographique de la nappe de pétrole (source de l'image satellite: DLR German Aerospace Center)



Figure 74 – Images satellite (Google Earth) montrant les baies de Batroun (en haut à gauche), la péninsule de Beyrouth (en haut, à droite) et le port de Byblos (en bas); la flèche verte représente la direction des vents et des courants dominants et les symboles en rouge représentent les sites de prélèvement

### 3.1.4. Détection de la signature du fioul de Jiyeh suite à la marée noire en 2006

Les concentrations relevées dans les moules de la campagne 2006 attestent bien d'un apport de HAP important ingérés par ces animaux suite à la marée noire. Le lien direct entre cette augmentation des niveaux et le fioul contenu dans les cuves de la centrale électrique est démontré par l'étude des assemblages de HAP dans les échantillons. Cette composition indique la contribution relative des sources impliquées, à savoir, la source pétrolière et une source chronique que nous tenterons de caractériser.

#### 3.1.4.1. Distribution spatiale des assemblages de HAP

L'abondance des HAP, C-HAP, S-HAP, C-S-HAP par rapport aux HAP totaux est illustrée dans la Figure 75 pour les neuf stations. L'échantillon de Itanieh exhibe un assemblage de HAP unique avec moins de 45% de C-HAP, plus de 20% de S-C-HAP et plus de 35% de HAP

parents révélant une source mixte de HAP d'origine pétrolière et issus de la combustion alors que pour le même groupes d'HAP les autres sites présentent en moyennes de  $75 \pm 4 \%$ ,  $6 \pm 2 \%$  et  $18 \pm 5\%$ , respectivement. Ces derniers pourcentages sont également consistants avec ceux trouvés dans le fioul de Jiyeh. En revanche, sur les deux stations des Iles du Palmier, la composition est légèrement différente suggérant une moindre contribution du fioul. Il est à noter que les niveaux de HAP pour ces deux stations sont également plus faibles (Figure 73).

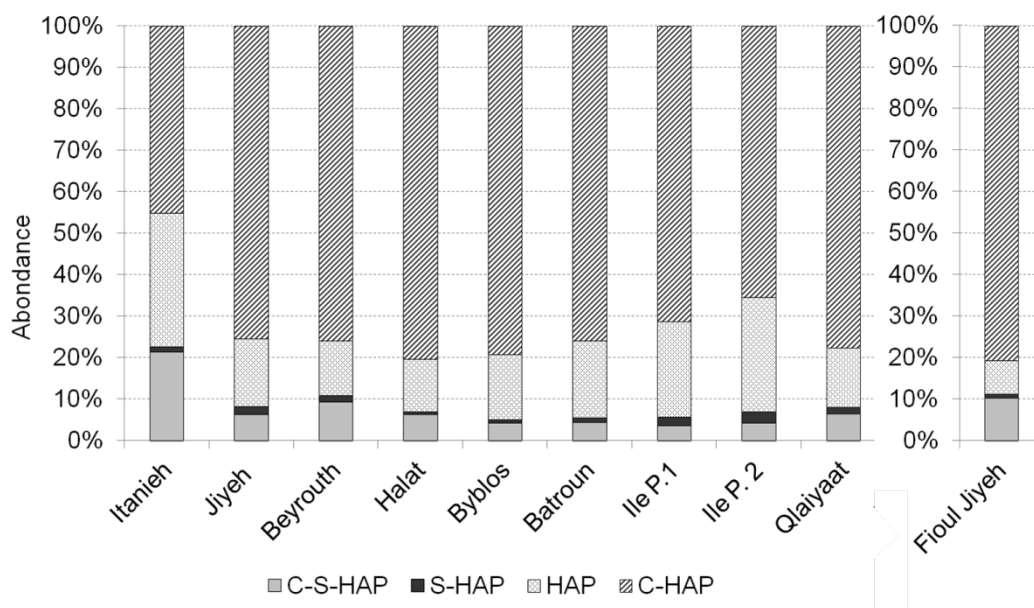


Figure 75 – Abondance des différentes familles de HAP par rapport à leur total dans les tissus de moules recueillies en 2006 des 9 stations places du sud vers le Nord (de gauche à droite); l'assemblage du fioul de Jiyeh recueilli en août 2006 à Batroun est également représenté à droite du graphique à titre comparatif

### 3.1.4.2. Empreintes chimiques

Les abondances des composés individuels et des sommes des isomères alkylés fournissent des empreintes chimiques d'HAP (Figure 76). Tout comme dans le fioul (Figure 66), on trouve dans les moules de Jiyeh une prédominance des composés alkylés : C2- et C3-phénanthrène, C1- et C2-pyrène, C1 et C2-chrysène, C1-benzofluoranthène avec une contribution variant entre 5 et 15 %. La présence de familles complètes de HAP alkylés dans l'environnement est en général un indicateur de la présence de résidus pétroliers dans les organismes marins (Neff 1979; Garrigues *et al.* 1993). Parmi les HAP parents aux contributions les plus notables, on retrouve le chrysène/triphenylène et le benzo[e]pyrène (près de 5 % chacun) et, plus modérément le benzo[ghi]pérylène (~ 2 %). Ces composés ne sont pourtant pas caractéristiques du fioul de Jiyeh. Cette importante présence de composés serait due aux processus de dégradation du fioul et aux processus inhérents au comportement des HAP dans l'organisme. Plata *et al.* 2008 stipulent que le chrysène et le benzo[e]pyrène montrent une plus faible aptitude à la photooxydation que leurs isomères, le benzo[a]anthracène et le benzo[a]pyrène. En outre, selon Baumard *et al.* 1999 et Porte et J. 1993, les moules peuvent exhiber une

accumulation préférentielle du benzo[*e*]pyrène et du benzo[*ghi*]pérylène par rapport à leurs isomères respectifs, le benzo[*a*]pyrène et l'indeno[1,2,3-*cd*]pyrène. Par ailleurs, les échantillons de moules recueillis en octobre 2006 exhibent tous une quasi-absence de composés parents légers, une proportion de méthyl-naphtalène et méthyl-fluoranthène et méthyl-phénanthrène significativement moins importante ainsi qu'une contribution trois fois plus importante de méthyl-chrysène que dans le fioul prélevé en août. Ceci reflète un changement de la composition du fioul par évaporation des composés légers et une augmentation de la contribution des composés lourds et réfractaires. Cependant, il convient de noter que les empreintes chimiques des stations étudiées montrent une contamination par les HAP d'origine pétrolière même dans les sites faiblement contaminés tels que les Iles du Palmier (Figure 76). On retrouve également une certaine concordance entre la composition des HAP d'origine pétrolière, les niveaux d'HAP et l'intensité d'échouage des nappes.

L'empreinte des moules de Itanieh se démarque des autres stations ; elle montre une abondance beaucoup moins marquée des alkyl-phénanthrènes, alkyl-pyrènes et alkyl-chrysènes. Le profil de la composition de HAP est relativement plat avec une répartition équilibrée de composés non substitués, caractéristique d'une contamination chronique locale combinant les HAP issus de combustion et de résidus pétroliers. Ce type d'empreinte chimique pourrait correspondre à un mélange d'effluents urbains et/ou industriels, de déchets des activités maritimes et de dépôts atmosphériques provenant de la combustion de fiouls fossiles et de biomasse. Nous allons examiner les rapport spécifiques des HAP individuels pour appuyer davantage l'hypothèse stipulant que la station de Itanieh a pu être épargnée de l'impact de la marée noire, du moins, jusqu'en octobre 2006. Il est important de rappeler que cette station n'est pas soumise à des pressions anthropiques intenses comme en témoignent les très faibles concentrations. Par contre à Beyrouth et dans les autres villes côtières urbanisées et industrialisées situées vers le Nord du Liban, on s'attend à des niveaux de bases supérieurs et des signatures de HAP différentes. En l'absence de données sur les HAP avant la marée noire pour ces stations, on utilisera l'échantillon 2006 de Itanieh comme la référence pré-marée noire.

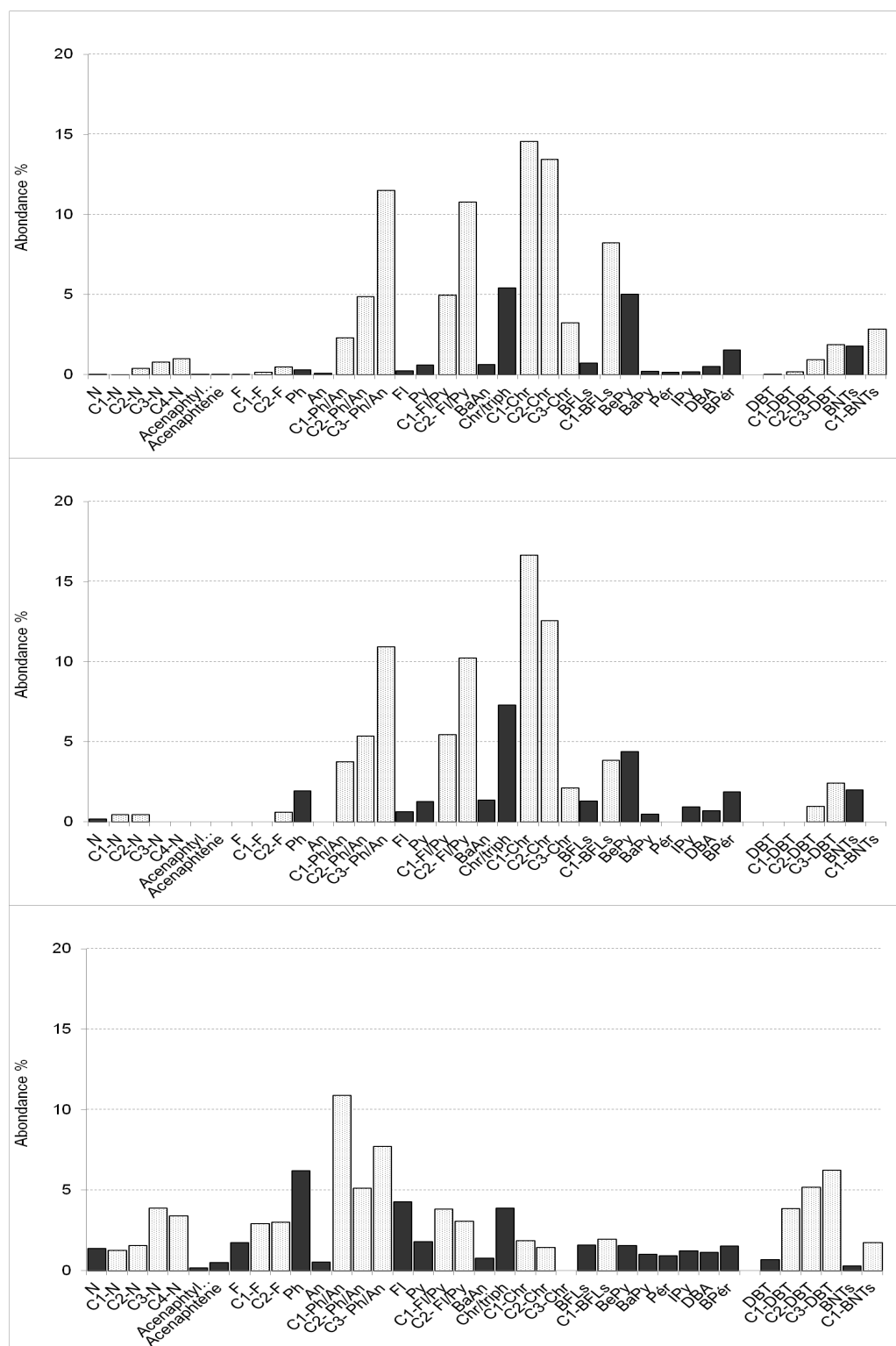


Figure 76 – Empreintes chimiques (abondance, exprimée en pourcentage) extraites des résultats obtenus pour les moules des stations de Jiyeh, Ile du Palmier et Itanieh (de haut en bas); les composés parents sont représentés en noir et les composés alkylés sont représentés en gris

### 3.1.4.3. Rapports moléculaires diagnostiques de sources

Les homologues alkylés de dibenzothiophène et phénanthrène se trouvent dans des valeurs très variables dans les produits pétroliers (Martinelli et Douglas 1995). En plus d'être spécifiques,

les homologues C2 et C3 de dibenzothiophène et phénanthrène varient de la même manière avec le temps et la dégradation naturelle du fioul. Les ratios de D2/P2 ( $\Sigma$ diméthyl-dibenzothiophène /  $\Sigma$ diméthyl-phénanthrène) et D3/P3 ( $\Sigma$ triméthyl-dibenzothiophène /  $\Sigma$ triméthyl-phénanthrène) s'avèrent très stables par rapport à la dégradation du fioul (Douglas *et al.* 1996). L'examen de ces rapports obtenus pour les échantillons de la campagne 2006 montre des valeurs presque constantes variant entre 0,14 et 0,24 pour les 8 stations au Nord de Jiyeh (Figure 77). Ces valeurs sont en accord avec les valeurs déterminées pour le fioul échantillonné à Batroun en août 2006 (0,18 et 0,19 pour de D2/P2 et le D3/P3, respectivement). En revanche, la station de Itanieh présente des valeurs très contrastées par rapport au reste des stations de prélèvement présentant des valeurs 3,5 à 5 fois supérieures aux ratios trouvés pour le fioul.

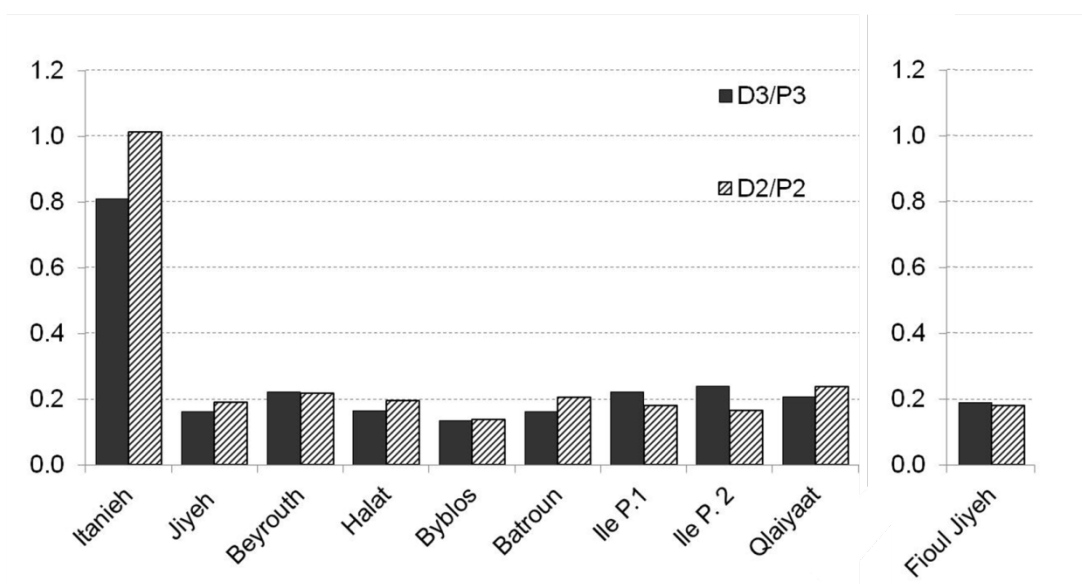


Figure 77 – Représentation des valeurs des ratios de  $\Sigma$ diméthyl-dibenzothiophène /  $\Sigma$ diméthyl-phénanthrène (D2/P2) et  $\Sigma$ triméthyl-dibenzothiophène /  $\Sigma$ triméthyl-phénanthrène (D3/P3) déterminés dans les moules échantillonnées en 2006 sur les 9 stations étudiées; les valeurs caractérisant le Fioul de Jiyeh échantillonné à Batroun en août 2006 est représenté à titre comparatif à droite du graphique

En dépit de fortes variations des concentrations de HAP sur les différents sites étudiés, les ratios de D2/P2 et D3/P3 varient peu et montrent bien la contamination par les HAP du fioul sur tous les sites situés au Nord de Jiyeh. Les rapports nettement plus forts sur la station de Itanieh semblent effectivement confirmer que cette station au sud du lieu de déversement a été épargnée de la contamination par les HAP de fioul de Jiyeh. D'autres rapports tels que  $\Sigma$ HAP/ $\Sigma$ C-HAP, F1/ $\Sigma$ 202 et Ph/ $\Sigma$ C-Ph sont également utilisés pour distinguer les apports d'origine pétrolière et ceux issus de la combustion (Gschwend et Hites 1981; Wang et Fingas 1999; Yunker *et al.* 2002; Tronczynski *et al.* 2004). Dans nos échantillons, les rapports de D2/P2 et D3/P3 semblent être des indicateurs bimodaux (indicateurs de présence/absence d'HAP du fioul de Jiyeh). Par contre, puisque les rapports de  $\Sigma$ HAP/ $\Sigma$ C-HAP, F1/ $\Sigma$ 202 et Ph/ $\Sigma$ C-Ph intègrent des composés parents, ils sont susceptibles de varier davantage sur les sites

touchés par la marée noire selon l'influence relative d'une source chronique essentiellement liée à la combustion.

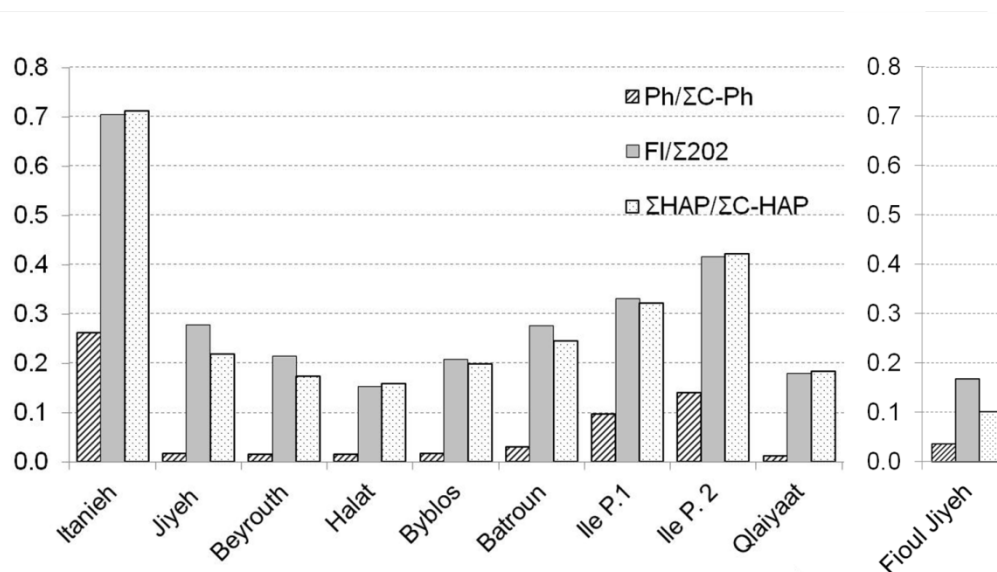


Figure 78 – Représentation des valeurs des ratios de Ph/ΣC-Ph, FI/Σ202 et ΣHAP/ΣC-HAP déterminés dans les moules échantillonnées en 2006 sur les 9 stations libanaises; les valeurs caractérisant le fioul de Jiyeh échantillonné à Batroun en août 2006 sont représentées à titre comparatif à droite du graphique.

Les valeurs pour les stations au Nord de Jiyeh varient dans les intervalles suivants : 0,16 – 0,42, 0,15 – 0,42 et 0,01 – 0,14 pour ΣHAP/ΣC-HAP, FI/Σ202 et Ph/ΣC-Ph, respectivement. L'analyse du fioul prélevé à Batroun (août 2006) donne les valeurs de 0,10, 0,17 et 0,04 respectivement (Figure 78). La comparaison de ces rapports avec la signature du fioul de Jiyeh indique clairement la prédominance de HAP d'origine pétrolière sur toutes les stations au Nord de Jiyeh. La station de Itanieh se distingue à nouveau et présente des valeurs 1,5 à 25 fois supérieures. Par ailleurs, on note une tendance qui n'est pas observée dans les ratios de D2/P2 et D3/P3, à savoir des valeurs plus élevées pour les stations les moins touchées (les Iles du Palmier) (Figure 78). L'intensité de la contamination pétrolière relativement à la contamination chronique apparaît ainsi quelque peu variable suivant les sites. Les rapports ΣHAP/ΣC-HAP, FI/Σ202 et Ph/ΣC-Ph enregistrés pour les prélèvements de la campagne 2006 montrent une relation de type puissance avec la concentration des HAP (ex. Figure 79). À partir d'une certaine concentration (ex. ΣC-HAP > 900 μg kg<sup>-1</sup>), ces rapports ont une valeur quasi constante indiquant une source pétrolière majeure. Les ratios permettent de révéler la contribution d'une autre source lorsque celle-ci n'est pas masquée par un apport trop important de HAP d'origine pétrolière. Aux Iles du Palmier, bien que les traces du fioul soient observables, l'épaisseur de la nappe qui a échoué sur cette zone est apparemment très faible (Shaban *et al.* 2009), ce qui a pu causer une dispersion plus rapide du pétrole et une dégradation accélérée. Il en résulte une contamination plus faible et une signature moins prononcée du fioul de Jiyeh dans les moules de ces deux stations. Les ratios ΣHAP/ΣC-HAP, FI/Σ202 et Ph/ΣC-Ph sont susceptibles d'être ainsi les plus utiles dans l'étude de l'évolution temporelle de la contamination par les HAP

pétroliers, les rapports D2/P2 et D3/P3 étant beaucoup plus robustes par rapport à la dégradation du fioul au cours du temps.

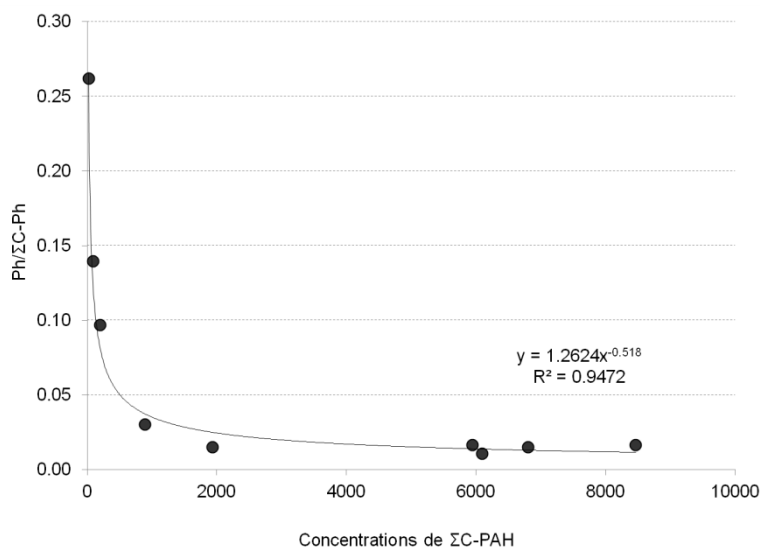


Figure 79 – Relation de type puissance entre les ratios de Ph/ΣC-HAP et les concentrations de HAP alkylés dans les moules de la campagne de 2006

### 3.1.5. Évolution de la distribution spatiale des niveaux de HAP : campagnes 2007 et 2009

Les distributions spatiales des concentrations et des signatures des HAP ont été également étudiées dans les séries de prélèvements effectués lors des campagnes de 2007 et 2009. Nous tenterons ici de comparer les résultats de ces campagnes, en tenant déjà compte de l'évolution temporelle avant d'aborder le suivi effectué avec des prélèvements mensuels à la station de Batroun.

#### 3.1.5.1. Niveaux de HAP dans les moules en 2007 et 2009

Les niveaux obtenus pour les groupes de HAP dans les lots de moules prélevés en 2007 et 2009 figurent dans le Tableau 31. Les sommes des concentrations des HAP parents ( $\Sigma$ HAP) et de leurs homologues alkylés ( $\Sigma$ C-HAP) ainsi que des hétérocycles soufrés ( $\Sigma$ S-HAP) et de leurs homologues alkylés ( $\Sigma$ C-S-HAP) varient respectivement dans les intervalles suivants: 20 – 876  $\mu\text{g kg}^{-1}$  p.s., 38 – 3695  $\mu\text{g kg}^{-1}$  p.s., 1,0 – 19,6  $\mu\text{g kg}^{-1}$  p.s. et 15,3 – 369,8  $\mu\text{g kg}^{-1}$  p.s. pour la campagne de 2007 et 16 – 549  $\mu\text{g kg}^{-1}$  p.s., 24 – 4288  $\mu\text{g kg}^{-1}$  p.s., 1,2 – 24,1  $\mu\text{g kg}^{-1}$  p.s. et 3,7 – 322,7  $\mu\text{g kg}^{-1}$  p.s. pour la campagne de 2009.



Tableau 31 – Concentrations (exprimées en  $\mu\text{g.Kg}^{-1}$  p.s.) des sommes de HAP obtenues dans les moules des campagnes de prélèvement de 2007 et 2009: 16 HAP de l'USEPA, des HAP parents ( $\Sigma\text{HAP}$  = Ph + An + Fl + Py + BaAn + Chr/ Triph + BePy + BaPy + IPy + DBA+ BPér + BbjFl + BkFl), des HAP substitués ( $\Sigma\text{C-HAP}$  = C1-, C2-, C3-Ph + C1-, C2-Py + C1-, C2- Chr + C1-BFLs), des hétérocycles soufrés ( $\Sigma\text{S-HAP}$  = DBT + BNTs) et de leurs homologues alkylés ( $\Sigma\text{C-S-HAP}$  = C1-, C2-, C3-DBT + C1-BNTs)

Site	Symbole	Distance à la source (Km)	$\Sigma$ 16 EPA ( $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ p.s.)	$\Sigma\text{HAP}$ ( $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ p.s.)	$\Sigma\text{C-HAP}$ ( $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ p.s.)	$\Sigma\text{S-HAP}$ ( $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ p.s.)	$\Sigma\text{C-S-HAP}$ ( $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ p.s.)
<b>Campagne 2007</b>							
<b>Itanieh</b>	M1	37 S	24,1	20,0	37,6	1,0	15,3
<b>Jiyeh</b>	M2	0	681,6	875,8	3694,5	19,6	369,8
<b>Beyrouth</b>	M3	28 N	85,8	90,2	266,8	6,3	81,4
<b>Halat</b>	M4	52 N	157,3	182,7	1086,3	13,5	241,9
<b>Byblos</b>	M5	67 N	263,4	357,6	1982,3	14,9	223,6
<b>Batroun</b>	M6	70 N	47,7	53,0	175,2	3,1	32,2
<b>Campagne 2009</b>							
<b>Itanieh</b>	M1	37 S	21,0	20,7	38,4	1,2	7,7
<b>Jiyeh</b>	M2	0	396,9	549,4	4098,5	24,1	322,7
<b>Beyrouth</b>	M3	28 N	84,9	92,4	729,5	10,7	155,3
<b>Halat</b>	M4	52 N	171,6	209,3	1609,0	16,3	163,1
<b>Byblos</b>	M5	67 N	101,0	122,1	670,7	7,7	87,3
<b>Batroun</b>	M6	70 N	36,3	37,2	78,6	2,4	10,1
<b>Ile P 1</b>	M7	98 N	18,5	16,1	23,9	1,2	3,7
<b>Ile.P 2</b>	M8	99 N	19,8	17,3	29,9	1,3	4,5
<b>Qlaiyaat</b>	M9	117 N	80,7	89,3	425,3	7,7	110,4

### 3.1.5.2. Étude comparative des niveaux de HAP des campagnes 2006, 2007 et 2009

Ces gammes de concentrations, bien que considérablement plus faibles que ceux enregistrés en 2006 montrent tout de même de fortes variations. En 2007 et 2009, les concentrations maximales de HAP sont toujours déterminées à Jiyeh ; les concentrations les plus faibles sont à Itanieh, aux Iles du Palmier en 2009 et, dans une moindre mesure à Batroun (Figure 80). Les stations les plus contaminées sont par ordre croissant : Qlaiyaat < Byblos < Beyrouth < Halat < Jiyeh. Cette distribution est sensiblement la même qu'en 2006 à l'exception de la station de Qlaiyaat qui semble moins contaminée qu'en 2006. Les concentrations maximales en  $\Sigma\text{HAP}$ ,  $\Sigma\text{C-HAP}$ ,  $\Sigma\text{S-HAP}$ ,  $\Sigma\text{C-S-HAP}$  demeurent toutefois respectivement 38, 203, 44 et 34 fois supérieures aux niveaux déterminés à la station de Itanieh.

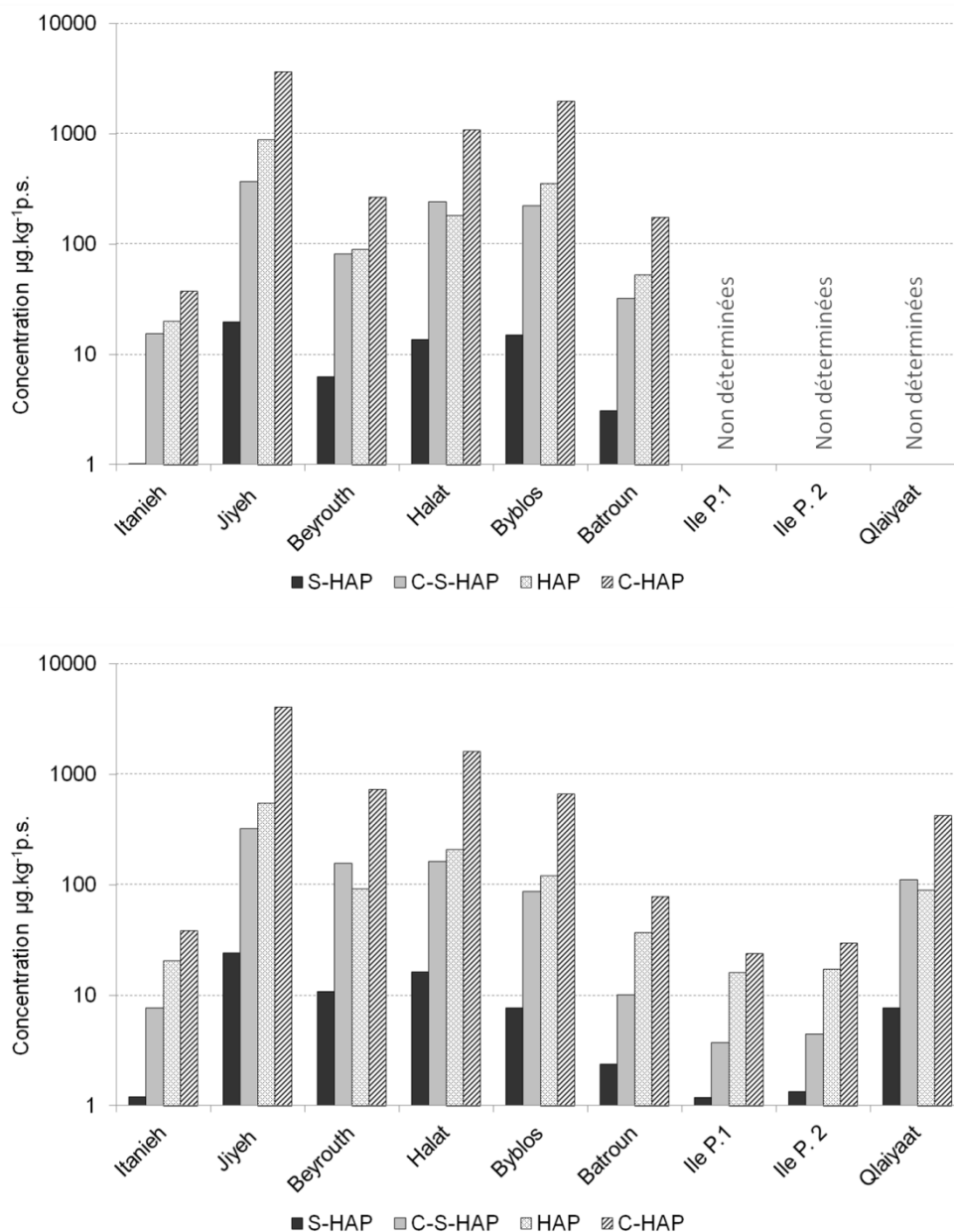


Figure 80 – Distribution spatiale (en 2007, panneau du haut et en 2009, panneau du bas) des sommes de concentrations de HAP parents et leurs homologues alkylés et des hétérocycles soufrés et leurs homologues alkylés exprimées en  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (représentation sur une échelle logarithmique)

Une comparaison des niveaux déterminés pour les HAP parents et alkylés au cours des trois campagnes de prélèvement est représentée sur la Figure 81. On note des distributions asymétriques tirées par des valeurs extrêmes élevées. La diminution des valeurs moyennes et médianes montre une décroissance de la contamination entre 2006 et 2009. Cependant, de grandes variabilités demeurent entre les sites lors d'une même campagne. Les niveaux à Jiyeh sortent de la distribution, notamment en 2009, indiquant que la contamination n'y évolue pas de la même manière que sur les autres sites. La décroissance plus faible des concentrations sur ce site pourrait indiquer une source persistante de contamination vraisemblablement liée à l'enfouissement d'une quantité non-négligeable du fioul au fond de la mer au niveau de Jiyeh (UNEP 2007). Ce stock de fioul alimente en HAP le milieu voisin. Une telle persistance de la

contamination sur des sites fortement contaminés a déjà été démontrée dans d'autres études (Law et Biscaya 1994; Short et Harris 1996; Peterson *et al.* 2003; Tronczynski *et al.* 2004).

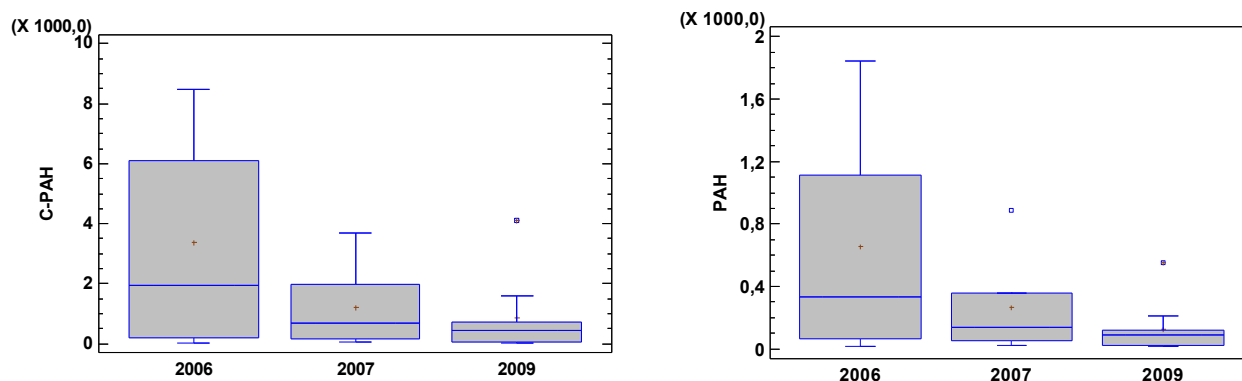


Figure 81 – Représentation des données de concentrations en  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de HAP alkylés (à gauche) et de HAP parents (à droite) pour les campagnes 2006, 2007 et 2009

### 3.1.5.3. Quantification de la diminution des HAP entre 2006 et 2009

La diminution de HAP parents et alkylés a été calculée entre 2006 et 2009 et exprimée comme la différence entre la concentration initiale (2006) et la concentration finale (2009) sur la concentration initiale (Tableau 32). Une perte de 56 à 92 % de HAP parents et de 52 à 93 % de HAP substitués est enregistrée. La diminution la plus élevée est déterminée pour les moules de Qlaiyaat alors que la décroissance la plus faible est déterminée pour les moules de Jiyeh et des Iles du Palmier. La diminution plus faible observée pour les Iles du Palmier est vraisemblablement due à une faible contamination de départ et la présence de la contamination chronique par les HAP.

Tableau 32 – Pourcentages de diminution entre les concentrations initiales suivant la marée noire en 2006 et 3 ans plus tard pour les HAP parents et alkylés

Station	Diminution de $\Sigma\text{PAH}$ (%)	Diminution de $\Sigma \text{C-PAH}$ (%)
Itanieh	–	–
Jiyeh	70,2	51,6
Beyrouth	72,5	63,3
Halat	80,6	75,8
Byblos	89,6	88,9
Batroun	83,0	91,6
Ile P 1	74,5	88,1
Ile.P 2	55,9	67,9
Qlaiyaat	92,0	93,2

Dans l'ensemble ces résultats mettent en évidence une diminution significative des concentrations des groupes majeurs de HAP (les HAP parents et les HAP substitués). Il est probable que ces diminutions soient sous-estimées car nous n'avons sans doute pas saisi des pics de la contamination par les HAP généralement attendus dans les premiers jours suivant le déversement du fioul. En effet, l'augmentation des concentrations de HAP après une marée

noire, se fait sur une échelle de quelques jours alors que la diminution des niveaux nécessite des années (Carls *et al.* 2001; Tronczynski *et al.* 2004; Short *et al.* 2007)

Les variations de concentrations de HAP parents et alkylés entre les trois campagnes de prélèvement sont présentées dans la Figure 82. Sur la station de Itanieh les concentrations montrent une augmentation de près d'un facteur de 2 pour les HAP alkylés entre 2006 et 2007. Ceci suggère une éventuelle contamination pétrolière de ce site, épargné en 2006. La diminution la plus significative des concentrations de HAP parents et alkylés est notée pour toutes les autres stations entre 2006 et 2007, ce qui souligne une amélioration nette dès les dix premiers mois suivant la marée noire. Les variations entre 2007 et 2009 sont de plus faibles amplitudes pour toutes les stations. Les stations de Byblos et Batroun montrent une continuation de la décroissance en 2009, alors que les stations de Jiyeh, Halat et Beyrouth montrent même une légère réaugmentation en composés alkylés. Ces derniers cas suggèrent une persistance de résidus pétroliers qui continuent à alimenter le milieu en HAP.

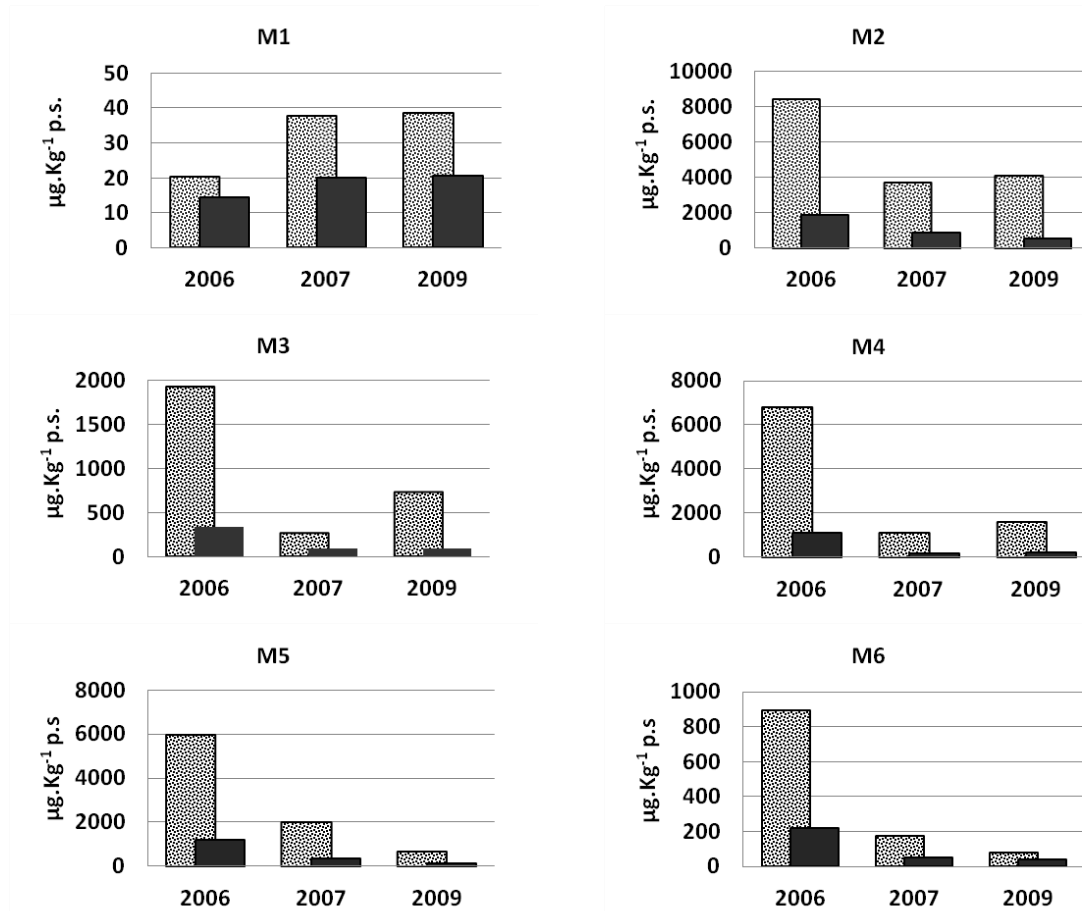


Figure 82 – Variation des niveaux de HAP parents (en noir) et substitués (pointillé) entre les campagnes 2006, 2007 et 2009 pour les stations M1 (Itanieh), M2 (Jiyeh), M3 (Beyrouth), M4 (Halat), M5 (Byblos), M6 (Batroun)

### 3.1.6. Évolution de la signature des HAP dans les moules des campagnes 2007 et 2009

Les diminutions de concentrations des HAP dans les tissus des moules entre 2006 et 2009 sont bien avérées. Dans le paragraphe qui suit nous nous proposons d'étudier l'évolution de l'empreinte du fioul en 2009 pour mieux évaluer un éventuel retour à l'état initial pour les stations étudiées.

#### 3.1.6.1. Évolution des assemblages de HAP

Les assemblages relatifs des différents groupes de HAP en 2009 sont présentés sur la Figure 83. Seules les Iles du Palmier semblent avoir retrouvé une signature proche de la signature pré-marée noire avec moins de 56 % de HAP alkylés. Les stations de Jiyeh, Beyrouth, Halat et Byblos présentent des proportions largement plus élevées de ces composés (74 – 82 %), et dans une moindre mesure Qlaiyaat (67 %). De manière générale, les assemblages de HAP n'ont pas dramatiquement évolué en 2009 par rapport à 2006 dans les échantillons de Jiyeh, Beyrouth, Halat et Byblos. Ces stations fortement touchées en 2006 conservent une signature de pétrole prédominante. Quant aux moules de Itanieh, elles semblent avoir été légèrement touchées en 2009 par une source pétrolière, montrant notamment une augmentation des composés alkylés.

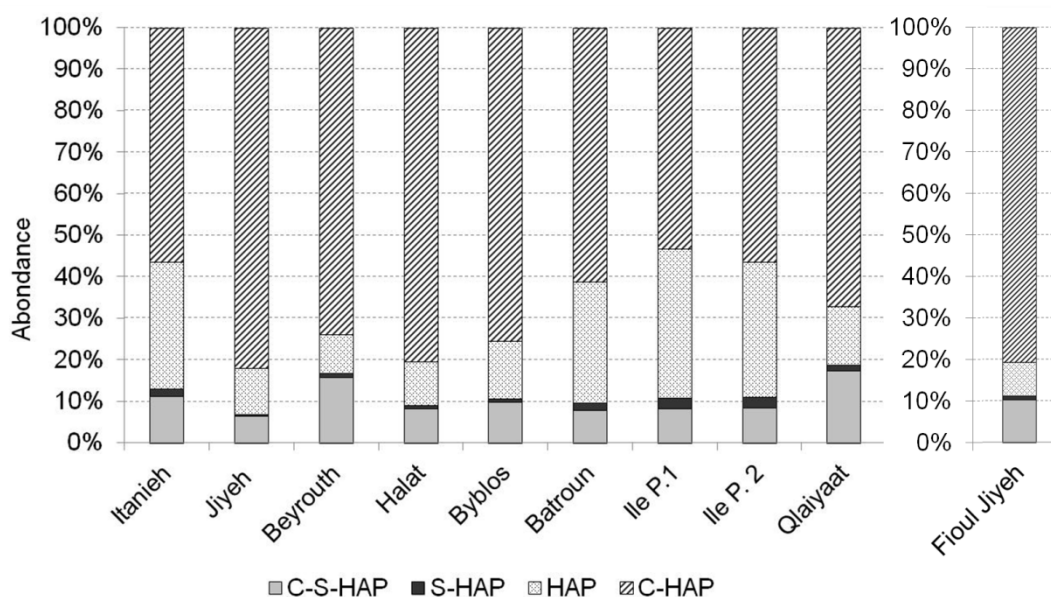


Figure 83 – Abondance des différentes familles de HAP par rapport aux HAP totaux dans les tissus de moules recueillies en 2009 des 9 stations placées du sud vers le Nord (de gauche à droite); l'assemblage du fioul de Jiyeh recueilli en août 2006 à Batroun également représenté à droite du graphique à titre comparatif

#### 3.1.6.2. Évolution des rapports moléculaires diagnostiques

La Figure 84 illustre la double distribution spatiale (pour les campagnes 2006 et 2009) des rapports D2/P2 et Ph/ $\Sigma$ C-Ph. Tel que discuté précédemment, le rapport D2/P2 est spécifique au type de fioul ( $\sim 0,2$  dans le cas du fioul de Jiyeh) et il est plus robuste que le D3/P3 (Douglas *et*

al. 1996). La distribution du rapport D2/P2 en 2009 semble indiquer la persistance de la signature du fioul de Jiyeh sur toutes ces stations malgré une diminution considérable des concentrations. La station de Qlaiyaat constitue une exception parmi les stations fortement impactées en 2006 et présente un rapport D2/P2 deux fois plus important en 2009. Enfin, la station de Itanieh semble avoir intégré le signal du fioul de Jiyeh ultérieurement avec une valeur près de trois fois plus faible.

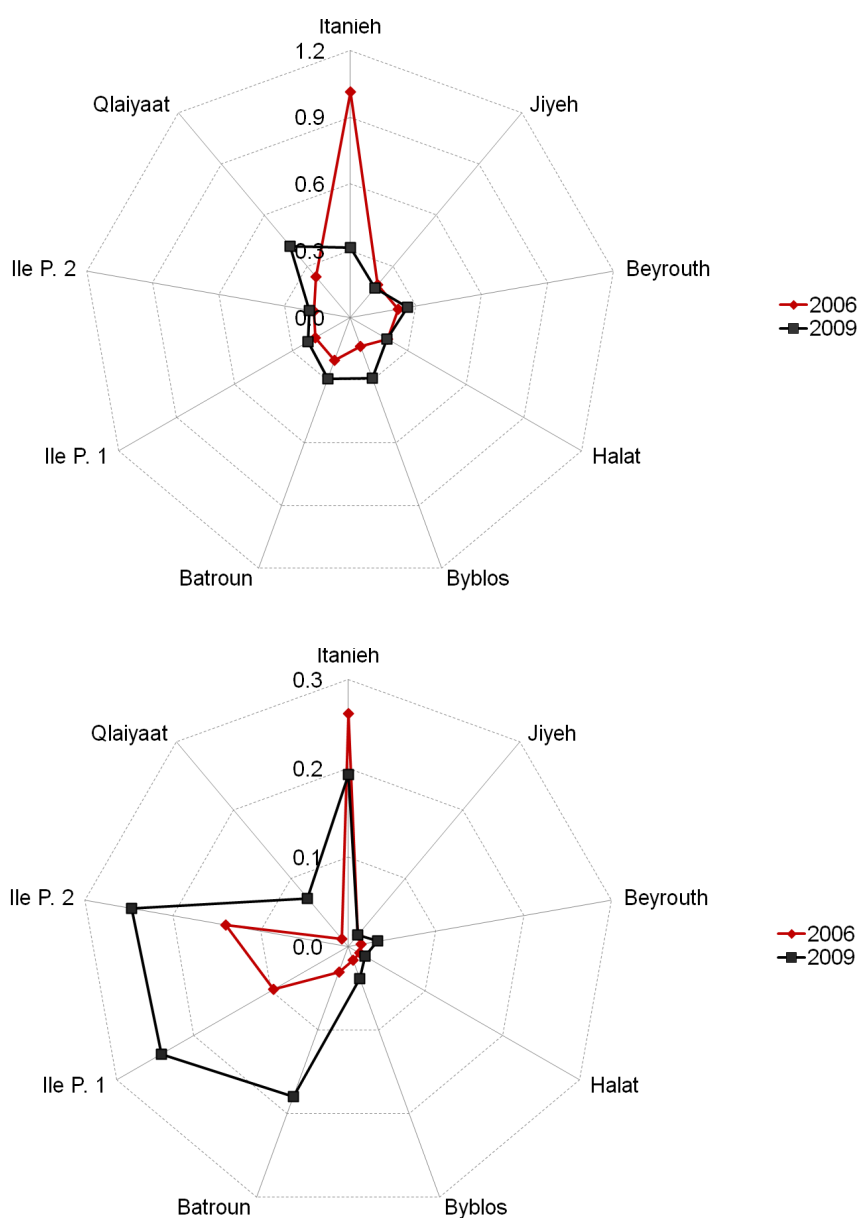


Figure 84 – Représentation des rapports moléculaires de D2/P2 (panneau du haut) et Ph/ΣC-Ph (panneau du bas) pour les campagnes 2006 et 2009

Le rapport Ph/ΣC-Ph permet d'examiner davantage l'empreinte pétrolière et son évolution au cours du temps. Dans les séries de prélèvements de 2009 sur les stations Iles du Palmier et Batroun, ce rapport est proche de celui de la station de référence, indiquant ainsi une nette diminution de l'empreinte pétrolière sur ces sites. Le rapport de Ph/ΣC-Ph de la station de

Itanieh a légèrement chuté marquant ainsi une contamination pétrolière. Enfin, les stations les plus touchées en 2006 ne montrent pas de diminution de l’empreinte pétrolière sauf pour la station de Qlaiyaat où un changement modéré est observé.

Les assemblages et les rapports moléculaires diagnostiques ont montré que la diminution des concentrations (parfois très importante) n’a pas effacé l’empreinte pétrolière (ex. Qlaiyaat). Qui plus est, la signature du fioul de Jiyeh est mise en évidence sur tous les sites sans exception y compris à Itanieh épargnée en 2006. On remarque également que le retour vers des niveaux pré-marée noire n’est pas tout à fait atteint même en 2009 dans plusieurs sites étudiés malgré une décroissance importante des concentrations, notée dès la première année. Par ailleurs, une réaugmentation plus ou moins importante de HAP alkylés entre 2007 et 2009 est mise en évidence pour certaines stations fortement contaminées. Il est probable que ce retour de la contamination est lié à des conditions météorologiques spécifiques (coups de vents, tempêtes, etc.). La signature du fioul de Jiyeh est toujours persistante trois ans après son déversement sur le littoral libanais. Une telle persistance est rapportée dans les études suivant les naufrages de l’Erika sur les côtes françaises et l’Exxon Valdez en Alaska (Tronczynski *et al.* 2004; Short *et al.* 2007). Une augmentation notable de la concentration des HAP alkylés à la station de Itanieh indique également une contamination tardive après octobre 2006 par les HAP du fioul de Jiyeh.

## 3.2. Approche temporelle

Un suivi temporel a été effectué à la station de Batroun avec des prélèvements réalisés entre 2006 et 2009. La station de Batroun est située à 71 km au Nord de Jiyeh, et a été modérément touchée par la marée noire en 2006. Le suivi permet de dégager des tendances temporelles, de les quantifier et de mettre en évidence l’effet des saisons et en particulier les conditions météorologiques (tels les orages et les tempêtes).

### 3.2.1. Suivi temporel des niveaux de HAP à la station de Batroun entre 2006 et 2009

La Figure 85 illustre les variations des concentrations de HAP parents et alkylés (HAP et C-HAP) ainsi que des hétérocycles soufrés et leurs homologues alkylés (S-HAP et C-S-HAP). Les concentrations de ces différents groupes de HAP montrent une décroissance nette avec le temps. Un pic saillant est observable au mois de décembre 2006, particulièrement pour les composés alkylés et les hétérocycles soufrés alkylés. Plusieurs autres pics beaucoup plus modestes sont observés, particulièrement en automne et en hiver 2006 et 2007. La fréquence d’échantillonnage de 2008 et 2009 n’est pas suffisante pour confirmer le caractère cyclique des pics de concentrations. Il semble raisonnable d’attribuer ces pics à une remobilisation des résidus pétroliers sous l’influence des opérations de nettoyage du littoral et des épisodes météorologiques violents (tempêtes, vagues) susceptibles de déloger le fioul enfoui ou accroché au substrat solide. Il est possible également que les variations saisonnières affectant les conditions dans lesquelles les moules se trouvent au moment des prélèvements puissent expliquer partiellement ces variations de concentration. Sara *et al.* 2008 rapportent un pic de

gonades en hiver et au printemps chez l'espèce de moule *Brachidontes variabilis*. Durant ces périodes, la quantité de lipides augmente dans la moule et, par suite, le potentiel de bioaccumulation de contaminants hydrophobes est beaucoup plus important (Tronczynski *et al.* 2004; Soriano *et al.* 2006). Après la ponte, une perte de HAP liposolubles dans les tissus de moules est due à la perte de ce stock de graisse. En décembre 2006, soit 5 mois après la marée noire et en pleine période de nettoyage du littoral, nous pensons que la quantité de HAP remobilisés est importante. La détermination de l'indice de condition (IC) fournit un intervalle de valeurs étroit (0,023 – 0,035) avec une variabilité faible et aléatoire et ne permet pas de voir clairement l'effet de la physiologie de la moule sur les concentrations déterminées (Tableau 29).

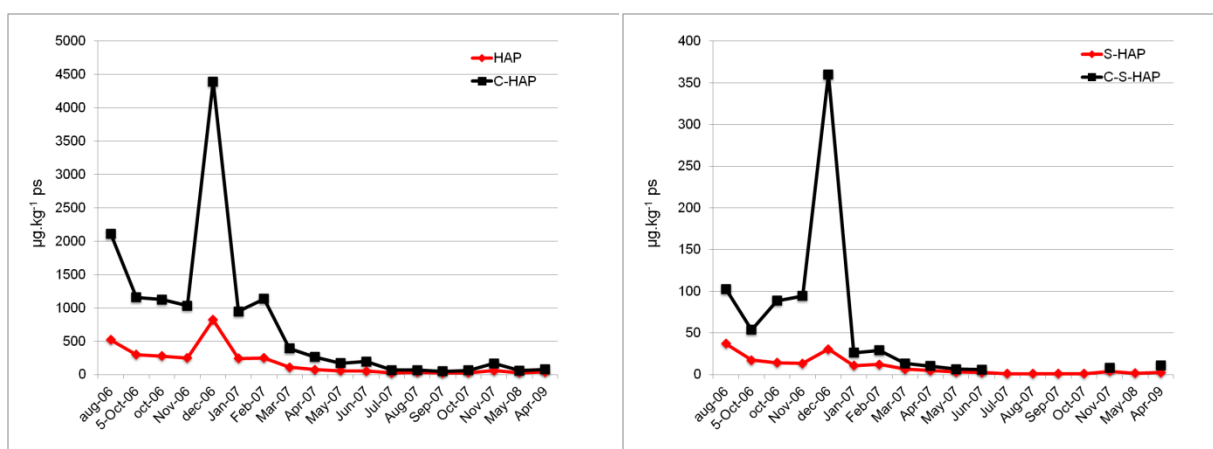


Figure 85 – Variations temporelles de la somme des concentrations (exprimées en  $\mu\text{g kg}^{-1}$  p.s.) HAP parents et de leurs homologues alkylés (à gauche) et des hétérocycles et leurs homologues alkylés (à droite); suivi effectué dans les moules de la station de Batroun entre août 2006 et avril 2009 (suivi irrégulier à partir de novembre 2007)

### 3.2.2. Cinétique de décroissance des concentrations de HAP et tendances temporelles

La diminution des concentrations de HAP dans les moules avec le temps se traduit par une cinétique du premier ordre (exponentielle). Afin de quantifier les taux de décroissance environnementale des différents groupes de HAP, nous avons représenté le logarithme des concentrations en fonction du temps. La constante de premier ordre est calculée pour chacun des groupes de HAP selon l'équation suivante :

$$\ln(\text{conc HAP}) = -k(\text{nb de mois post-marée noire}) + \text{constante (Page et al. 2005)}$$

Où  $k$  est la constante de décroissance exprimée en  $\text{mois}^{-1}$  et le temps de demi-vie environnementale des HAP est calculée par  $T_{1/2}(\text{mois}) = 0,693/k$ .

Les quatre classes de HAP évoluent avec le temps de manière similaire dans les moules de la station de Batroun décrivant deux phases distinctes (Figure 86, Tableau 33).



## 3.2.2.1. Phase I : décroissance environnementale significative

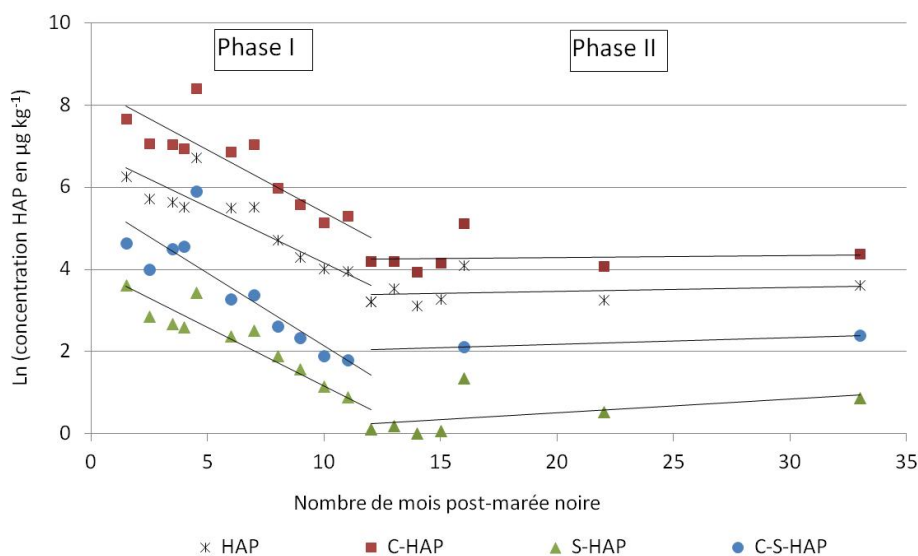


Figure 86 – Evolutions temporelles exponentielles en deux phases des sommes de HAP, C-HAP, S-HAP, C-S-HAP (exprimées en logarithme) dans les moules de la station de Batroun entre août 2006 et avril 2009

La phase I (10 mois entre août 2006 et juin 2007) se distingue par des pentes de régression pour de 0,27 pour les HAP parents et de 0,31 pour les HAP méthylés ; elles ne diffèrent pas significativement (à 99 %). Il en est de même pour les pentes des droites de régression des hétérocycles soufrés (0,26) et leurs homologues alkylés (0,31) avec un niveau de confiance de 99 %. Cela indique que la constante de vitesse de décroissance est statistiquement identique pour toutes les familles de HAP. Et cela, malgré la différence de concentration initiale (c.-à-d. l'ordonnée à l'origine) qui, elle, est statistiquement différente pour les couples HAP/C-HAP et S-HAP/S-C-HAP à un niveau de confiance 90 %. Par ailleurs, le temps de demi-vie environnemental moyen durant la phase I est de  $2,4 \pm 0,27$  mois pour tous les groupes de HAP. Ces valeurs s'apparentent aux minima des demi-vies calculées par Howard 1991 pour les HAP parents individuels de plus de 4 cycles aromatiques en conditions aérobie et anaérobie (1,9 à 249,6 mois ; la valeur maximale étant enregistrée pour le pyrène en conditions anaérobie).

Tableau 33 – Éléments de caractérisation des cinétique des phases I et II présentés ci-haut obtenus par régression ;  $k$  étant la constante de vitesse exprimée en  $\text{mois}^{-1}$ ,  $T_{1/2}$  étant égal à  $\ln 2/k$  exprimé en mois,  $b$  étant l'ordonnée à l'origine et enfin  $r^2$  étant le coefficient de détermination

	Phase I				Phase II	
	$k$ ( $\text{mois}^{-1}$ )	$T_{1/2}$ (mois)	$b$	$R^2$	$k$ ( $\text{mois}^{-1}$ )	$R^2$
<b>HAP</b>	0,27	2,6	6,88	0,78	-0,05	0,01
<b>C-HAP</b>	0,31	2,2	8,44	0,82	-0,01	0,05
<b>S-HAP</b>	0,26	2,7	3,82	0,74	-0,02	1
<b>C-S-HAP</b>	0,31	2,2	5,39	0,88	-0,03	0,24

Tel que présenté précédemment, les composés alkylés sont prédominants en août 2006 mais la vitesse de décroissance étant sensiblement la même pour les composés parents, le rapport entre

composés parents et alkylés n'est pas altéré durant cette période et conserve une empreinte pétrolière marquée.

Les rapports moléculaires incluant des composés de haut poids moléculaire ( $BaAn/\Sigma 228 : 0,06 - 0,11$  et  $IPy/\Sigma 276 : 0,08 - 0,29$ ) caractérisant cette phase semblent également indiquer une persistance de l'empreinte pétrolière (Tableau 34). Selon Yunker *et al.* 2002, un rapport  $IPy/\Sigma 276$  inférieur à 0,2 serait indicateur de HAP d'origine pétrolière ; un rapport entre 0,2 et 0,5 suggérerait la combustion de fiouls fossiles liquides comme source majoritaire de HAP et au delà de 0,5, il indiquerait une majorité de HAP provenant de combustion de bois et de charbon. Les mêmes limites fixées pour le  $BaAn/\Sigma 228$  seraient de 0,2 pour la présence de pétrole, 0,2 à 0,35 pour la combustion de fiouls fossiles liquides et plus de 0,35 pour la combustion de bois et de charbon (Yunker *et al.* 2002).

Dans les moules de Batroun les rapports moléculaires pour les composés plus légers  $Fl/\Sigma 202$  et  $Ph/\Sigma C-Ph$  présentent des intervalles de variations plus étendus (0,21 – 0,56 et 0,01 – 0,14, respectivement) allant jusqu'à un ordre de grandeur pour le rapport  $Ph/\Sigma C-Ph$  (Tableau 34). L'évolution des rapports au cours de la première année indique un changement considérable dans l'assemblage des HAP. Une contribution majoritaire de HAP d'origine pétrolière étant caractérisée par un rapport de  $Fl/\Sigma 202$  inférieur à 0,5, il semble que la source des HAP dans les moules de Batroun ait évolué vers une empreinte mixte (provenant à la fois du pétrole et de la combustion) au cours de la première année suivant la marée noire. Ces changements accompagnent la diminution des concentrations des HAP dans les tissus de moules et indiquent l'augmentation de la part de HAP provenant de la contamination chronique, probablement en majorité liée à la combustion. Par ailleurs, l'épisode de décembre est caractérisé par des rapports plus faibles ( $Fl/\Sigma 202 = 0,21$  et  $Ph/\Sigma C-Ph = 0,015$ ,  $D2/P2 = 0,20$  et  $D3/P3 = 0,18$ ) caractéristiques du fioul de Jiyeh (Cf par.1.2).

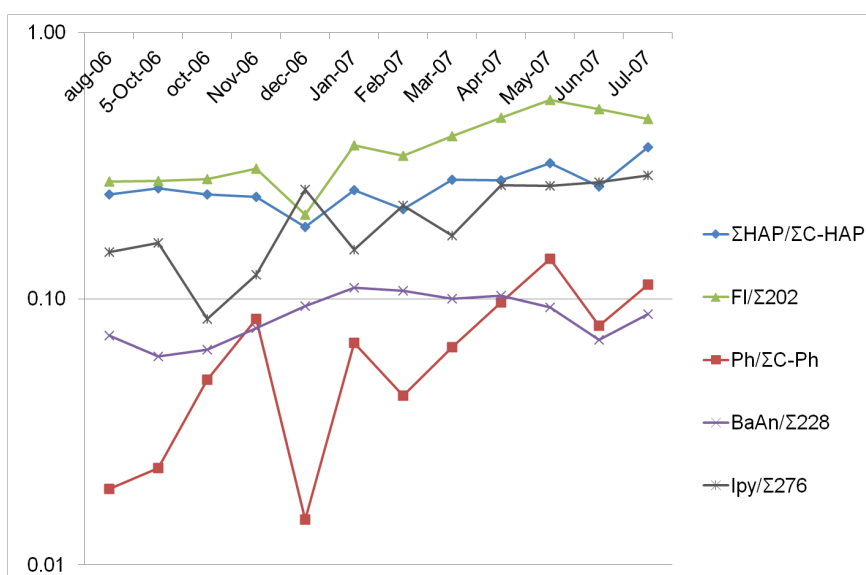


Figure 87 – Variations des valeurs des rapports diagnostiques (exprimés sur une échelle logarithmique) durant la phase I entre août 2006 et juillet 2007 dans les moules de la station de Batroun

### 3.2.2.2. Phase II : décroissance environnementale non significative

La phase II (entre juillet 2007 et avril 2009) ne montre pas de décroissance significative des HAP (Figure 86). Les coefficients de régressions linéaires et les pentes sont très faibles.

Au cours de cette phase les rapports de  $\Sigma\text{HAP}/\Sigma\text{C-HAP}$ ,  $\text{Fl}/\Sigma 202$ ,  $\text{IPy}/\Sigma 276$  et  $\text{Ph}/\Sigma\text{C-Ph}$  varient dans les fourchettes suivantes : 0,36 – 0,52, 0,44 – 0,59, 0,17 – 0,40 et 0,11 – 0,21, respectivement (Tableau 34). Ceci indique un changement important et durable dans le temps vers une signature affectée par des HAP provenant de la combustion de fiouls fossiles, une source chronique de HAP.

Tableau 34 – Intervalles de concentrations exprimées en  $\mu\text{g kg}^{-1}$  et ratios diagnostiques caractérisant les phases I et II de la cinétique de décroissance des HAP sur le site de Batroun

		Phase I	Phase II
<b>Intervalles de concentrations (<math>\mu\text{g kg}^{-1}</math>)</b>	$\Sigma\text{HAP}$	25 – 820	23 – 60
	$\Sigma\text{C-HAP}$	66 – 4393	51 – 165
	$\Sigma\text{S-HAP}$	1 – 37	1 – 4
	$\Sigma\text{C-S-HAP}$	6 – 360	8 – 11
<b>Rapports diagnostiques</b>	$\Sigma\text{HAP}/\Sigma\text{C-HAP}$	0,19 – 0,37	0,36 – 0,52
	$\text{Ph}/\Sigma\text{C-Ph}$	0,01 – 0,14	0,11 – 0,21
	$\text{Fl}/\Sigma 202$	0,21 – 0,56	0,44 – 0,59
	$\text{BaAn}/\Sigma 228$	0,06 – 0,11	0,06 – 0,10
	$\text{IPy}/\Sigma 276$	0,08 – 0,29	0,17 – 0,40

Le suivi de HAP à la station de Batroun dans les tissus de moules montre l'évolution de la contamination en deux phases distinctes. Les rapports diagnostiques utilisés ont permis d'affirmer que la diminution des concentrations concerne surtout les HAP d'origine pétrolière. Ces résultats demeurent limités à un site modérément touché et à une espèce particulière d'animaux. Néanmoins, les changements notables que nous avons pu observer permettent de prévoir un retour de la contamination des moules par les HAP à la station de Batroun à son état initial. Une durée de décontamination plus étendue peut être prévue pour les sites les plus touchés tels que Jiyeh, Byblos et Halat.

## 3.3. Étude de la contamination du milieu subtidal

Les résultats sur la contamination des moules *Brachidontes variabilis* par les HAP, après le bombardement de la centrale électrique à Jiyeh, permettent de dresser le premier bilan de la contamination du milieu intertidal de la frange littorale du Liban. L'étude de la contamination de l'environnement subtidal par les HAP nécessite d'autres approches pour le choix des espèces, des techniques et des stratégies de prélèvements, etc. Dans le cadre du programme MytiMed, le développement d'un réseau interrégional de surveillance de la qualité des eaux côtières par des bio-intégrateurs (RINBIO) a été entrepris en Méditerranée orientale en complément des travaux déjà réalisés en Méditerranée occidentale dans le cadre du programme Mytilos (Galgani *et al.* 2011). Ce projet s'appuie sur le mouillage en cages dans la colonne d'eau de moules : *Mytilus galloprovincialis*. Il s'agit donc là d'un biomonitoring actif avec des individus transplantés (Kock 1994; Gunther *et al.* 1999). Cette approche peut être

complémentaire au programme classique dit « mussel watch » qui repose sur le biomonitoring passif et le prélèvement de mollusques sauvages récoltés sur des stations intertidales (Goldberg 1975; Claisse 1989).

Nous avons contribué à l'étude MytiMed réalisée en 2007 sur la côte libanaise. Le mouillage des cages avec deux espèces de moules : *Mytilus galloprovincialis* (utilisé par MytiMed) et *Brachidontes variabilis* (utilisé en tant qu'espèce locale) a été effectué sur quatre stations : Itanieh, Jiyeh, Beyrouth et Batroun. Les moules *Mytilus galloprovincialis* n'ont pas survécu dans les conditions locales de la Méditerranée orientale (salinité élevée, oligotrophie...). Nous présentons donc ici les résultats de l'exposition dans la colonne d'eau de *Brachidontes variabilis* mis en cages à 3 m de profondeur pendant plus de 3 mois de mai à fin août 2007. L'échantillon de moules utilisé pour la transplantation a été prélevé à la station de Itanieh en mai 2007. Ces résultats fournissent ainsi un aperçu de la contamination de l'environnement subtidal un an après le déversement de Jyieh. Ces résultats seront également comparés à ceux d'autres études effectuées en milieu subtidal, principalement sur des huîtres sauvages *Spondylus spinosus* (UNEP 2007; Kelly *et al.* 2008).

### 3.3.1. Niveaux de HAP dans les moules en cages en 2007

Les concentrations de HAP parents et alkylés sont nettement plus faibles dans les moules en cages (7 à 30  $\mu\text{g kg}^{-1}$  et 11 à 174  $\mu\text{g kg}^{-1}$  pour  $\Sigma\text{HAP}$  et  $\Sigma\text{C-HAP}$ , respectivement) que dans les moules sauvages prélevées sur le littoral (20 à 876  $\mu\text{g kg}^{-1}$  et 138 à 3695  $\mu\text{g kg}^{-1}$  pour  $\Sigma\text{HAP}$  et  $\Sigma\text{C-HAP}$ , respectivement) (Tableau 35). Ces niveaux sont jusqu'à 30 fois inférieurs aux concentrations déterminées dans les moules de la frange intertidale du littoral. De telles différences entre moules en cages et moules natives ont également été rapportées dans d'autres études (Short et Harris 1996; Baumard *et al.* 1998a; Piccardo *et al.* 2001; Andral *et al.* 2011; Galgani *et al.* 2011). Les concentrations en  $\Sigma_{16}\text{HAP}$  (la somme de seize composés de la liste US-EPA) varient entre 10 et 33  $\mu\text{g kg}^{-1}$  pour la série de moules en cages et se situent parmi les valeurs les plus basses enregistrées dans les moules *Mytilus galloprovincialis* transplantées sur l'ensemble de la Méditerranée occidentale dans les mêmes conditions d'immersion (22 à 106  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; n = 123), (Andral *et al.* 2011; Galgani *et al.* 2011). Il apparaît ainsi que les résultats obtenus par mouillage des moules *Brachidontes variabilis* en milieu subtidal en 2007 ne révèlent pas de contamination notable par les HAP provoquée par la marée noire sur la côte libanaise. Pourtant, les résultats obtenus sur la zone intertidale montrent la persistance de cette contamination même en 2009.

Une telle comparaison entre la zone intertidale et subtidale souffre toutefois des limites intrinsèques à l'exercice liées entre autres aux conditions de l'exposition des organismes et aux processus physico-chimiques qui contrôlent la dispersion (au sens large) des HAP à partir d'une nappe de fioul. De plus, l'influence du stress dû à la transplantation, sur la physiologie de moules n'est pas non plus à négliger (par exemple le transfert des moules vers un milieu oligotrophe très pauvre en nourriture). Les moules du littoral sont en zone intertidale à l'interface air/eau et soumises à de très faibles marées et à la dynamique des vagues, alors que

les moules en cages sont constamment submergées dans la colonne d'eau. Les moules en cages intègrent les HAP, principalement par l'équilibre qui s'opère avec la colonne d'eau (composés de HAP dissous) alors que les moules natives sont susceptibles d'être plus en contact avec les particules du plancton et détritiques, apportées par les vagues. De plus, dans un contexte de marée noire, les moules intertidales peuvent ingérer des microgouttelettes de fioul directement, notamment sur les sites où du fioul enfoui est continuellement soumis au brassage des vagues (Short 2005). Selon Short 2005, l'incorporation d'une gouttelette de fioul aboutit à une concentration dans les tissus de la moule jusqu'à 80 fois plus élevée que l'intégration par l'eau sous forme dissoute. Enfin, il faut noter que l'échantillonnage réalisé ne nous permet pas d'apprécier complètement la dynamique de la contamination /décontamination par les HAP de moules intertidales et celles utilisées pour le mouillage (en effet ces moules ont pu subir également une décontamination lors de leur exposition dans la colonne d'eau).

Tableau 35 – Concentrations dans les 4 stations des sommes de HAP parents ( $\Sigma$ HAP) et alkylés ( $\Sigma$ C-HAP) exprimés en  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de poids sec des moules natives (intertidales) et transplantées (en cages) ; ces résultats sont obtenus pour les prélèvements effectués en mai 2007

Station	$\Sigma$ HAP ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )		$\Sigma$ C-HAP ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	
	Natives	Transplantées	Natives	transplantées
<b>Itanieh</b>	20,0	8,8	37,6	26,3
<b>Jiyeh</b>	885,8	29,7	3694,5	174,4
<b>Beyrouth</b>	90,2	6,5	266,8	11,21
<b>Batroun</b>	53,0	19,2	175,2	60,6

La répartition spatiale des concentrations de HAP parents et alkylés dans les moules en cages en 2007 est présentée dans la Figure 88. Les niveaux les plus élevés ont été déterminés à la station de Jiyeh (Figure 88). La contribution prédominante des composés alkylés est soulignée dans les moules en cages, en particulier pour la station de Jiyeh, suggérant également une contamination d'origine pétrolière. La station de Beyrouth semble la moins contaminée des quatre stations bien que le site de mouillage soit adjacent à une grande ville, fortement peuplée. A priori, on s'attendrait à y relever des niveaux relativement supérieurs.

De plus, le rapport entre les concentrations dans les moules intertidales et subtidales varie entre 1,5 et 30 fois. Le classement des stations par ordre croissant de concentrations n'est pas conservé : Jiyeh > Batroun > Itanieh > Beyrouth et Jiyeh > Beyrouth > Batroun > Itanieh pour les moules intertidales et transplantées, respectivement. De même, bien que les composés alkylés soient toujours prédominants en milieu subtidal, leurs proportions ne sont pas toujours conservées par rapport aux moules natives.

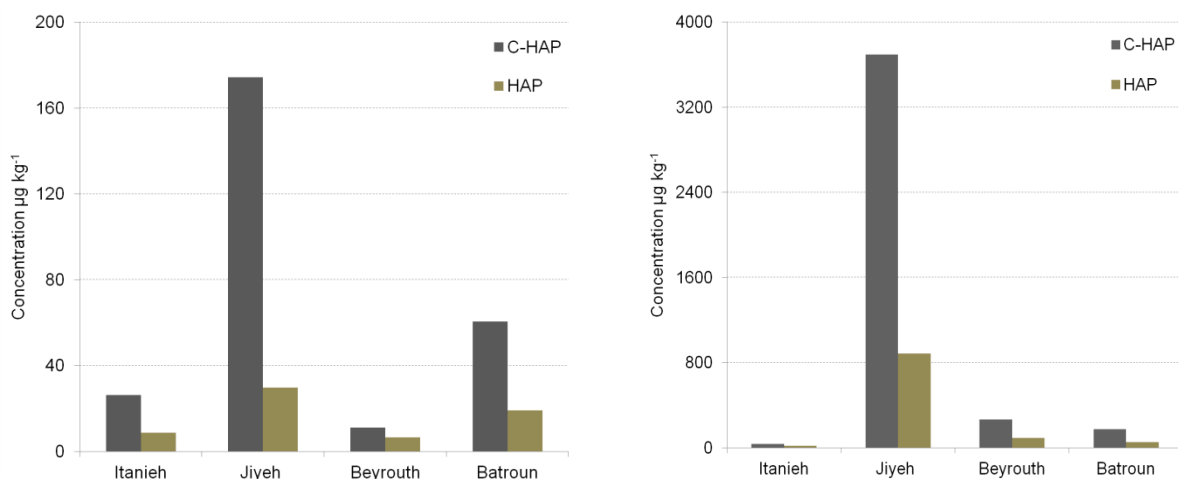


Figure 88 – Distribution spatiale des concentrations de HAP parents ( $\Sigma$ HAP) et alkylés ( $\Sigma$ C-HAP) exprimées en  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de poids sec pour les moules transplantées (à gauche) et natives (à droite)

### 3.3.2. Compositions de HAP dans les moules en cages

Dans les sites subtidaux les composés de faible poids moléculaire (somme des composés parents et alkylés de 2 à 3 cycles aromatiques) prédominent (63 à 81 % par rapport aux HAP totaux) (Figure 90). Pour les moules intertidales ce pourcentage est plus faible et varie entre 24 à 39 % excepté pour le lot de Itanieh (61 %). Cela appuie l'hypothèse d'une voie différente d'absorption des HAP entre les deux milieux. En effet, les composés légers sont plus solubles et sont biodisponibles sous forme dissoute. Inversement, les composés les plus lourds sont moins solubles. Une autre voie d'incorporation des HAP est donc à envisager pour les moules intertidales où les composés lourds sont majoritaires. En mai 2007, une quantité non-négligeable du fioul était encore visible sur les plages, les rochers et les fonds peu profonds de la côte libanaise (Cf photos Figure 89). Le fioul enfoui sur ces sites constitue une source de la contamination directe.

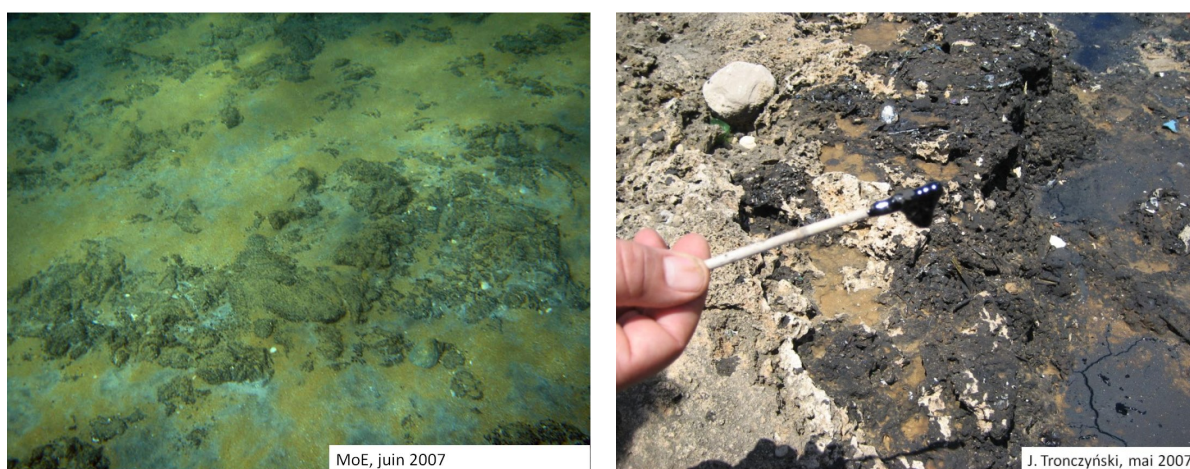


Figure 89 – Photo sous-marine à Jiyeh en 2007 montrant le mélange fioul/sédiments (à gauche) et résidus de fioul prélevés à Batroun en 2007 (à droite)

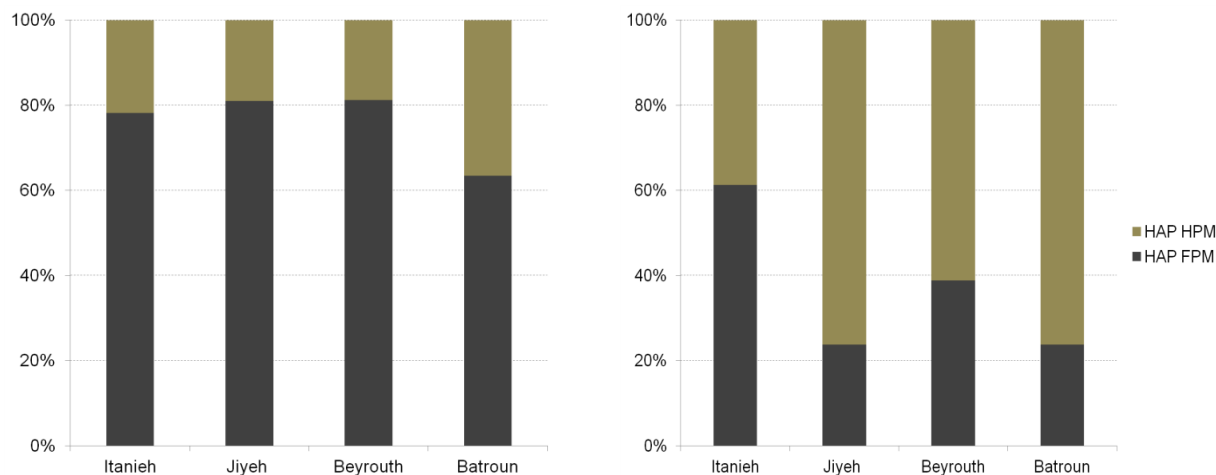


Figure 90 – Fraction (exprimée en pourcentage par rapport aux HAP totaux) des HAP de faible poids moléculaire (FPM) et de haut poids moléculaire (HPM) pour les moules transplantées (à gauche) et natives (à droite)

Cependant, dans d'autres études (notamment de surveillance), une distribution inverse dans les moules intertidales versus moules transplantées a été observée (Baumard *et al.* 1998a; Piccardo *et al.* 2001). Ces études montrent que les moules intertidales ont été enrichies en HAP de faible poids moléculaire. Il semble donc que l'exposition des moules intertidales à une contamination pétrolière majeure puisse mener à une composition de HAP différente. Les conditions du milieu ainsi que les processus physico-chimiques de l'exposition sont les principaux facteurs. Il apparaît aussi que, suite à la marée noire de Jiyeh, la contamination de l'écosystème subtidal par les HAP lourds du fioul (i.e. les composés ayant des effets à long terme) est relativement faible. Ainsi, le risque écotoxicologique à long terme lié à une telle contamination est amoindri. La composition des HAP en milieu intertidal et en milieu subtidal est également examinée via des rapports de Ph/ $\Sigma$ C-Ph et du D2/P2 (Figure 91).

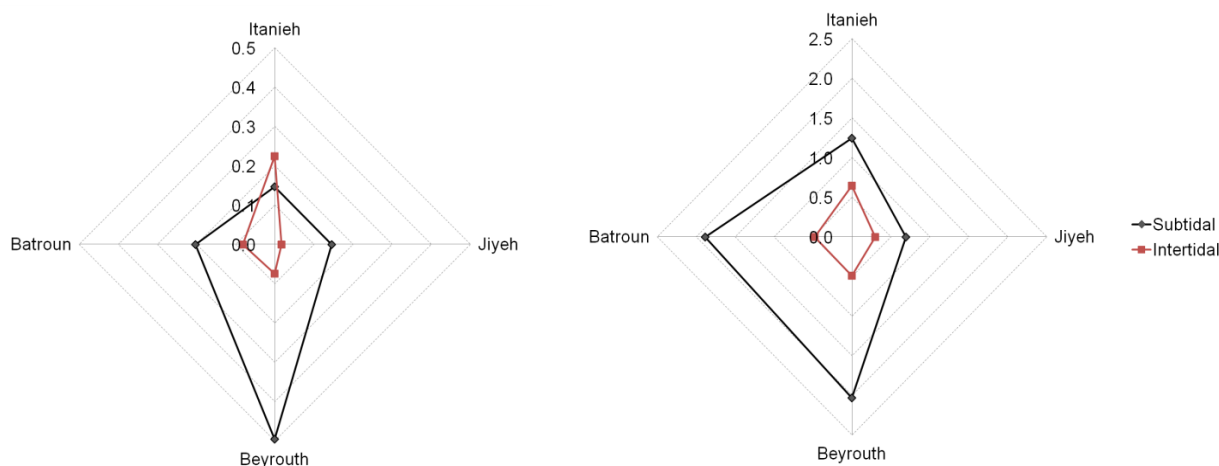


Figure 91 – Distribution spatiale des rapports de Ph/ $\Sigma$ C-Ph (à gauche) et de D2/P2 (à droite) dans les milieux : intertidal et subtidal

Les résultats montrent que les moules en cages ont une signature en HAP différente, telle que révélée par ces rapports. Le rapport de Ph/ $\Sigma$ C-Ph est en général plus élevé pour toutes les stations à l'exception de Itanieh, indiquant ainsi une moindre contamination pétrolière en milieu subtidal et particulièrement pour la station de Beyrouth. Le rapport D2/P2 pour cette dernière station en zone subtidale indique également l'absence de HAP du fioul de Jiyeh. Le littoral de Beyrouth ne semble pas constituer une source de HAP d'origine pétrolière pour la zone subtidale, peut-être parce que ces plages ont été rapidement et soigneusement nettoyées. De manière générale, le rapport de D2/P2 ne montre pas non plus une contamination pétrolière des moules en zone subtidale. À la station de Jiyeh ce rapport se rapproche le plus de celui enregistré dans les moules intertidales. Cette station semble constituer un réservoir qui alimente la zone subtidale en HAP provenant du fioul échoué et enfoui. Cette étude permet de conclure que le milieu subtidal est substantiellement moins touché que le milieu intertidal par les HAP, dix mois après le déversement pétrolier de la centrale de Jiyeh. On note que le site le plus touché (Jiyeh) est également le plus contaminé en zone subtidale. La contamination des autres stations (Itanieh, Beyrouth et Batroun) par les HAP du fioul semble être très faible et reste difficile à démontrer. Le biomonitoring actif apporte ainsi des renseignements complémentaires par rapport à ceux du biomonitoring passif réalisé sur la côte libanaise.

### 3.3.3. HAP dans les huîtres sauvages de la côte libanaise

Des études de la contamination par les HAP suite à la marée noire de Jiyeh ont été menées par d'autres équipes (UNEP 2007; Barbour *et al.* 2008; Kelly *et al.* 2008). Ces actions se situent principalement en zone subtidale de la côte libanaise et utilisent une l'espèce d'huître *Spondylus spinosus* pour examiner la contamination par les HAP. Ce bivalve vit, accroché à des roches à quelques mètres de profondeur. Il est à noter que nous ne disposons pas de la totalité des résultats de ces études. Barbour *et al.* 2008 ont utilisé un kit basé sur un test d'immunoessais (RaPID) et leurs résultats sont exprimés en terme d'équivalent phénanthrène pour représenter la somme des 16 HAP non-substitués de l'USEPA. De même, l'équipe de l'UNEP n'a pas effectué d'analyse des composés alkylés. Kelly *et al.* 2008 sont les seuls à avoir analysé quelques familles des composés alkylés.

On utilisera donc la somme de 15 HAP parents (concentrations exprimées en  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de poids humide) pour comparer les résultats de ces travaux avec ceux de la présente étude (l'humidité moyenne des moules est de  $83 \pm 1$  % pour  $n = 24$ ). Les niveaux de HAP communiqués par Barbour *et al.* 2008; Kelly *et al.* 2008 dans les huîtres prélevées en 2007 sur les six stations entre Tyr et Batroun sont proches ; entre 8 à 47  $\mu\text{g kg}^{-1}$  et entre 8 à 43  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivement. Ces niveaux sont nettement plus élevés que les concentrations déterminées dans les échantillons de moules en cages en 2007 (entre 1,7 et 5,5  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ). Il semble donc que les huîtres subtidales ont été plus contaminées par les HAP du fioul de Jiyeh. Cependant, nous ne pouvons pas être certains que les résultats sur les huîtres sauvages ne relèvent pas d'une contamination pétrolière chronique pré-marée noire. L'examen plus détaillé des résultats de Kelly *et al.* 2008 montre une prédominance des composés alkylés et des composés légers dans



les tissus des huîtres prélevées en 2007, indiquant ainsi une contamination par les HAP d'origine pétrolière. Par ailleurs, une contamination plus importante dans les huîtres peut être due à leur mode de vie dans les fonds, attachées au substrat rocheux.

La contamination par les HAP des huîtres prélevées en octobre 2006 a été également étudiée par l'UNEP (UNEP 2007) couvrant 26 stations de la côte libanaise. Leurs résultats montrent des concentrations en  $\Sigma 15$  HAP entre 2 et  $47 \mu\text{g kg}^{-1}$  p.h. pour l'ensemble des stations sauf à Byblos, Jiyeh et à Beyrouth où on trouve des niveaux exceptionnellement élevés (180, 380 et  $480 \mu\text{g kg}^{-1}$  p.h., respectivement). Les résultats à ces stations indiquent probablement une contamination élevée par les HAP de Jiyeh. Ils reflètent également les forts gradients spatio-temporels de contamination des côtes libanaises après le déversement du fioul de Jiyeh.

La station de Beyrouth illustre bien ceci. D'une part, nos travaux sur la côte montrent que les moules intertidales n'ont été que moyennement contaminées en 2006 par les HAP du fioul, tandis qu'à la même période les huîtres analysées par l'UNEP montrent une forte contamination. Il s'avère que les prélèvements d'huîtres ont été effectués dans une zone fortement touchée au sud de la péninsule de Beyrouth alors que nos prélèvements de moules ont été effectués plus au Nord dans la partie protégée de la péninsule (Figure 92). En effet, les photos satellites ainsi que les constats visuels ont bien mis en évidence la dispersion très hétérogène de la nappe de pétrole. On retient tout de même de l'étude de l'UNEP que les niveaux en HAP dans les huîtres subtidales, de manière générale, ont été modérés en octobre 2006. Leurs données montrent également qu'en octobre 2006, la côte sud du Liban en zone subtidale n'a pas été contaminée par les HAP du fioul et ce, en accord avec nos résultats.

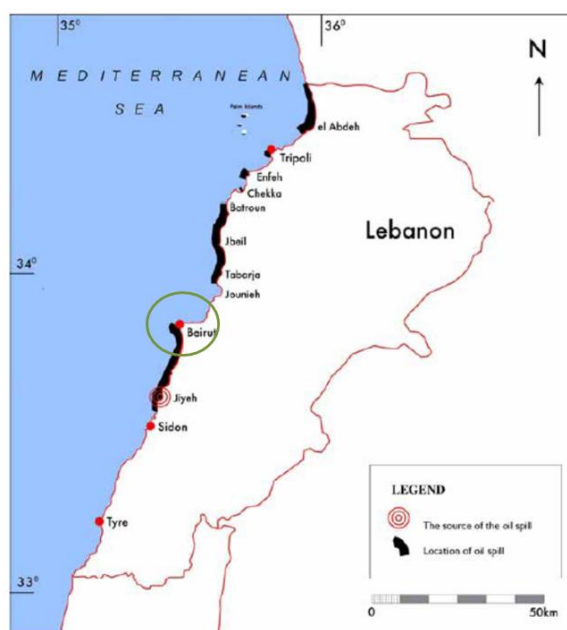


Figure 92 – Carte représentant la distribution géographique de la nappe de fioul en 2006 sur la base d'observations visuelles (GreenLine 2007); la péninsule de Beyrouth dans le cercle vert présentant une partie sud fortement touchée par la marée noire et une zone protégée de la marée noire

### 3.4. Évolution du potentiel toxique des HAP entre 2006 et 2009

Les composés de haut poids moléculaire ont pour la plupart des potentialités carcinogènes liées à leur structure (Cavalleria *et al.* 1994; Bolger *et al.* 1996; Durant *et al.* 1998; Law *et al.* 2002). Pour exprimer la toxicité potentielle d'un mélange de HAP on peut s'appuyer sur un système d'équivalence toxique en benzo[*a*]pyrène (éq. B[*a*]Py; Nisbet et Lagoy 1992; Bolger *et al.* 1996). Les concentrations des composés individuels concernés sont donc pondérées par le facteur d'équivalent toxique relatif au benzo[*a*]pyrène (FET) et additionnés. Cette normalisation est préconisée pour les données de biomonitoring en milieu marin dans les zones soumises à des contaminations chroniques et autres contaminations massives par des produits pétroliers (Law *et al.* 2002). On peut ainsi situer les résultats de diverses études en considérant l'échelle de la toxicité possiblement engendrée par les HAP détectés. Cette approche fournit également des données essentielles pour une analyse de risques sanitaires.

Les concentrations en équivalents toxiques de B[*a*]Py ont été calculés selon la méthode préconisée par l'USEPA (selon Bolger *et al.* 1996 à l'exception du dibenzo[*a, h*]anthracène dont le FET égal à 1,05 est fourni par Field *et al.* 1999). En octobre 2006, pour les stations les plus touchées (Jiyeh, Byblos Halat et Qlaiyaat), les valeurs varient entre 11 et 21  $\mu\text{g kg}^{-1}$  en poids humide d'équivalents B[*a*]Py. Ces valeurs se trouvent dans les minima de la fourchette définie par Law *et al.* 2002 pour les zones modérément contaminées (10 – 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$  p.h. éq B[*a*]Py). Cette fourchette est obtenue sur un ensemble de données de diverses zones géographiques intégrant des types de contamination industrielle, urbaine et pétrolière. Les autres sites de la côte libanaise, moins touchées, (Itanieh, Beyrouth, Batroun et les Iles du Palmier) exhibent des concentrations en éq. B[*a*]Py de 0,4 à 5  $\mu\text{g kg}^{-1}$  p.h. qui se situent dans la gamme de valeurs qualifiées de faibles (< 10  $\mu\text{g kg}^{-1}$  p.h. éq B[*a*]Py ; Law *et al.* 2002). Pour les échantillons de la campagne 2009, l'ensemble des résultats (entre 0,2 et 6  $\mu\text{g kg}^{-1}$  p.h. éq B[*a*]Py) se trouvent dans cet intervalle des valeurs faibles. En Alaska, 3 ans après la marée noire de l'Exxon Valdez en 1989 la toxicité de la contamination par des HAP de mollusques marins était également faible (Varanasi *et al.* 1990).

Les concentrations d'éq. B[*a*]Py reflètent les distributions des niveaux en HAP parents et alkylés observés pour les campagnes de 2006 et 2009 (Figure 93). Le fioul relativement lourd de Jiyeh est responsable de l'augmentation des concentrations en HAP et de risques sanitaires associés à une telle contamination. De manière générale, ces composés et la toxicité qui leur est associée ont diminué considérablement au cours des 3 ans suivant la marée noire.

Tableau 36 – Concentrations de HAP en  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (poids humide) d'équivalent toxique de B[a]Py dans les moules intertidales échantillonnées en 2006 et 2009 selon la méthode de l'USFDA (méthode modifiée de Bolger *et al.* 1996)

	Éq B[a]Py en 2006 $\mu\text{g kg}^{-1}$	Éq B[a]Py en 2009 $\mu\text{g kg}^{-1}$
<b>Itanieh</b>	0,4	0,4
<b>Jiyeh</b>	20,6	5,7
<b>Beyrouth</b>	5,0	0,9
<b>Halat</b>	12,6	3,0
<b>Byblos</b>	11,2	1,3
<b>Batroun</b>	2,6	0,4
<b>Ile P.1</b>	0,8	0,2
<b>Ile P. 2</b>	0,6	0,2
<b>Qlaiyaat</b>	13,3	0,8

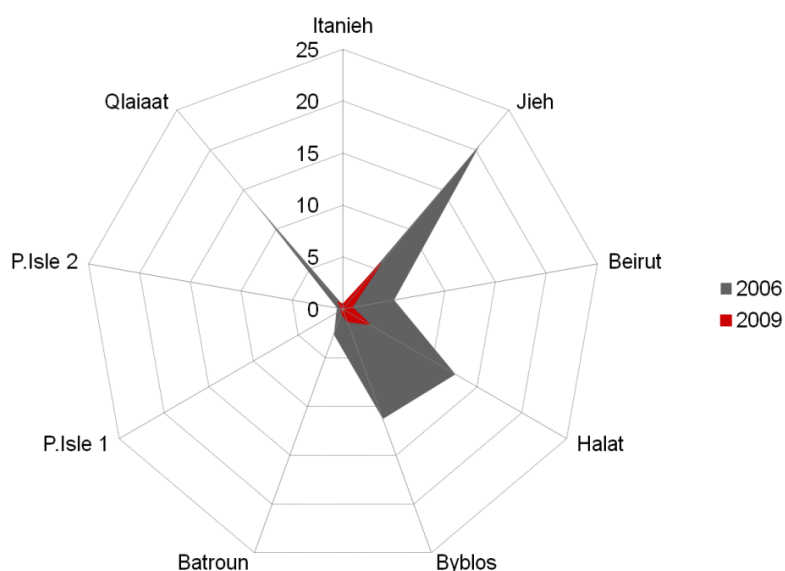


Figure 93 – Distribution spatiale dans les moules intertidales prélevées en 2006 et en 2009 des concentrations de HAP exprimées en  $\mu\text{g kg}^{-1}$  d'équivalents de B[a]Py (calculés selon la méthode USFDA)

Une autre méthode d'expression de résultats en équivalence toxique a été proposée pour les HAP particuliers (associés aux MES) dans l'estuaire de la Seine (Tronczynski *et al.* 1999). Ce calcul est basé sur les travaux de Durant *et al.* 1998 qui fournissent les données du potentiel mutagène pour un grand nombre des HAP. Les tests ont été effectués sur des cellules humaines B-lyphoblastoïdes (H1A1V2) caractérisées par une surexpression de cytochrome P4501A1. Ces auteurs ont pu démontrer que l'activité mutagène de certains HAP de m/z égale à 302 (HAP<sub>302</sub>) se manifestait dans les cellules à des concentrations plus faibles que celles du B[a]Py. Par ailleurs, dans une autre étude, Cavalieria *et al.* 1994 ont démontré le caractère carcinogène des C<sub>24</sub>H<sub>14</sub> chez les rats. Ces HAP lourds à six cycles aromatiques (C<sub>24</sub>H<sub>14</sub> ; m/z = 302) ont été déjà identifiés dans les aérosols urbains aux États-Unis ainsi que dans des matières en suspension de l'estuaire de la Seine (Allen *et al.* 1998; Durant *et al.* 1998; Tronczynski *et al.* 1999).

Nous avons également recherché et identifié ces composés dans le fioul de Jiyeh, ainsi que dans les moules intertidales de la côte libanaise. Le calcul d'un facteur d'équivalence mutagène (FEM) pour chacun des composés parmi les HAP<sub>302</sub> a été effectué en utilisant les concentrations minimales de mutagénicité (CMM) fournies par Durant *et al.* 1998 et en se basant sur le B[a]Py comme référence (en B[a]Py CMM = 14 ng ml<sup>-1</sup> de culture cellulaire, FEM = 1 ; Tronczynski *et al.* 1999 ; Tableau 37, Figure 94).

Tableau 37 – Concentration minimale mutagène (CMM) (d'après Durant *et al.* 1998.) et facteur d'équivalence mutagène (FEM) pour les HAP de m/z égale à 302 et du benzo[a]pyrène qui sert de référence

	(CMM) ng ml <sup>-1</sup>	(FEM)
<b>naphtho[1,2-<i>k</i>]fluoranthène</b>	100	0,14
<b>naphtho[1,2-<i>b</i>]fluoranthène</b>	160	0,09
<b>naphtho[2,3-<i>b</i>]fluoranthène</b>	590	0,02
<b>dibenzo[<i>b,k</i>]fluoranthène</b>	37	0,38
<b>naphtho[2,3-<i>e</i>]pyrène</b>	14	1,00
<b>dibenzo[<i>a,e</i>]pyrène</b>	5.8	2,41
<b>naphtho[2,1-<i>a</i>]pyrène</b>	5	2,80
<b>dibenzo[<i>e,i</i>]pyrène</b>	280	0,05
<b>benzo[<i>a</i>]pyrène</b>	14	1,00

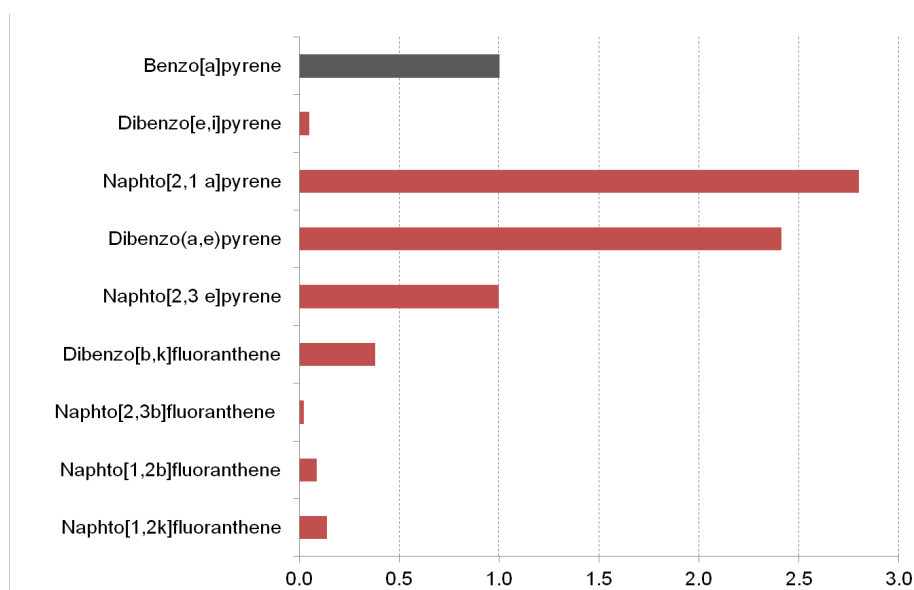


Figure 94 – Comparaison des facteurs d'équivalence mutagène des HAP de m/z égale à 302 et du benzo[a]pyrène

Il apparaît que les facteurs attribués au naphtho[2,1-*a*]pyrène et au dibenzo[*a,e*]pyrène sont de 2,8 et 2,4 fois plus important que celui du B[a]Py. Les concentrations de  $\Sigma$ HAP<sub>302</sub> (naphtho[1,2-*k*]fluoranthène + naphtho[1,2-*b*]fluoranthène + naphtho[2,3-*b*]fluoranthène + dibenzo[*b,k*]fluoranthène + naphtho[2,3-*e*]pyrène + dibenzo[*a,e*]pyrène + naphtho[2,1-*a*]pyrène + dibenzo[*e,i*]pyrène + benzo[*a*]pyrène) déterminés dans les moules intertidales prélevées en 2009 sont pondérés par le facteur de mutagénicité. Les résultats montrent des concentrations d'équivalents mutagènes systématiquement supérieures pour  $\Sigma$ HAP<sub>302</sub> que pour B[a]Py. Le

potentiel mutagène des HAP déterminés dans les moules intertidales en 2009 est donc majoritairement dû aux composés de poids moléculaire égal à 302. Jiyeh et Halat sont particulièrement mises en évidence avec des concentrations d'équivalents mutagènes trois à quatre fois supérieures à celles des autres stations. Il est peu probable que la source des HAP<sub>302</sub> soit liée aux aérosols urbains puisque la capitale, Beyrouth, présente des concentrations faibles de ces composés. Ces résultats suggèrent le fioul de Jiyeh comme source de ces composés mutagènes.

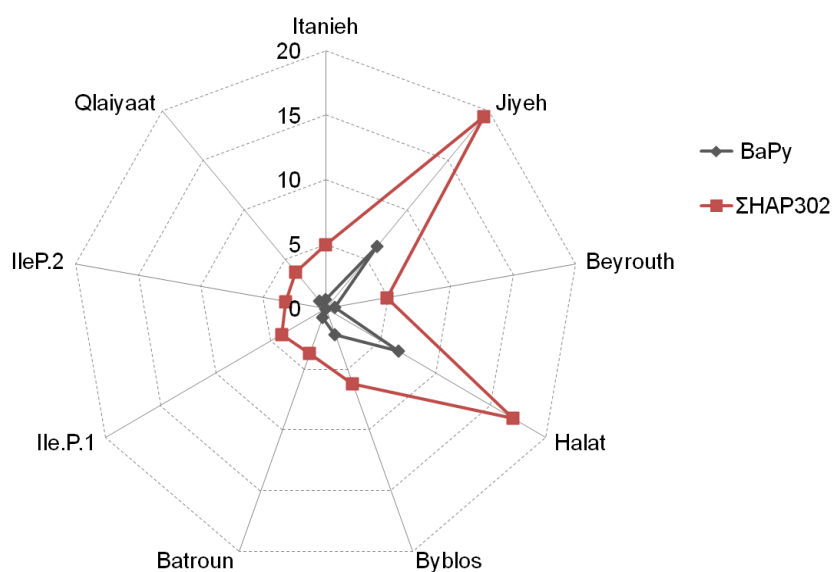


Figure 95 – Distribution spatiale dans les prélèvements de moules de 2009 des concentrations de  $\Sigma\text{HAP}_{302}$  et B[a]Py exprimés en  $\mu\text{g kg}^{-1}$  d'équivalents mutagènes (pondérés par le facteur d'équivalence mutagène)

Tableau 38 – Concentrations ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) équivalent mutagène/poids sec) du B[a]Py et de  $\Sigma\text{HAP}_{302}$  dans les moules intertidales des 9 stations de la campagne 2009 et pourcentage de participation au potentiel mutagène de l'ensemble des composés considérés

		Itanieh	Jiyeh	Beyrouth	Halat	Byblos	Batroun	Ile.P.1	Ile.P.2	Qlaiyaat
<b>B[a]Py</b>	Concentration	0,7	6,3	0,7	6,6	2,2	0,7	Nd	nd	0,7
	$\mu\text{g kg}^{-1}$ p.s.									
	% de la mutagénicité	13	25	13	28	26	16	0	0	16
<b><math>\Sigma\text{HAP}_{302}</math></b>	Concentration	5,0	19,4	4,9	17,0	6,2	3,7	4,0	3,2	3,7
	$\mu\text{g kg}^{-1}$ p.s.									
	% de la mutagénicité	87	75	87	72	74	84	100	100	84



## Synthèse – partie II

L'étude spatiale et temporelle de la contamination par les HAP dans les moules *Brachidontes variabilis* natives intertidales et transplantées en cages sur la côte libanaise a fourni un aperçu assez complet de l'ampleur et de l'évolution de la contamination pétrolière sur les côtes libanaises apparue après le déversement en mer de fioul de la centrale électrique de Jiyeh en juillet 2006. Dans les échantillons d'octobre 2006, la forte contamination par les HAP du fioul de Jiyeh est mise en évidence dans les moules intertidales. Cependant, le site de Itanieh localisé au sud de Jiyeh ne semble pas avoir été touché par cette contamination pétrolière en octobre 2006. Il a ainsi été pris comme référence pré-déversement. Nous avons pu montrer aussi qu'en octobre 2006, la distribution spatiale de la contamination par des HAP parents et alkylés a été très hétérogène. L'intensité de la contamination semble correspondre à la quantité de fioul échoué sur la côte tel que révélé par les observations visuelles et par les images satellites. Ces observations font en effet état d'une distribution hétérogène de la nappe en direction du Nord de la cote libanaise.

Bien qu'élevés, les niveaux de HAP déterminés en 2006 dans les moules intertidales demeurent modérés comparativement à ceux rapportés lors d'autres cas de marée noire. En termes de toxicité (équivalence en B[a]Py), ces niveaux semblent également être modérés. Les stations les plus fortement touchées par la contamination et la toxicité associée sont Jiyeh, Halat, Byblos et Qlaiyaat tandis que les stations les plus faiblement touchées sont Beyrouth, Batroun et les Iles du Palmier. En dépit des disparités dans les concentrations de HAP entre les stations, les assemblages de ces composés sont tous dominés par les HAP alkylés. Les rapports diagnostiques et les empreintes chimiques de HAP révèlent la signature de fioul de Jiyeh dans les moules intertidales de toutes les stations, situées au Nord de Jiyeh.

Les niveaux de HAP déterminés sur l'ensemble des stations en 2007 et en 2009 sont significativement plus faibles que ceux de la campagne 2006. Ils demeurent néanmoins élevés pour certaines stations, même en 2009. Quant aux concentrations en équivalent toxique, elles se situent dans la gamme qualifiée de faibles et sont comparables à celles mesurées trois ans après le naufrage de l'Exxon Valdez. La majorité du potentiel mutagène mesuré dans les moules en 2009 (à l'exception des Iles du Palmier) est lié aux HAP de masse moléculaire égale à 302 également identifiés dans le fioul de Jiyeh. De manière générale, la distribution spatiale des concentrations est quasiment conservée entre 2006 et 2009.

Les pourcentages de diminution des HAP parents et alkylés entre 2006 et 2009 varient fortement entre les stations (entre 52 % et 93 %). D'une part, la diminution est particulièrement faible à Jiyeh, c'est-à-dire sur la station la plus fortement contaminée en 2006. D'autre part, une augmentation des niveaux de HAP, particulièrement des homologues alkylés à la station de référence Itanieh entre 2006 et 2009, suggère une contamination pétrolière décalée dans le temps au Sud de Jiyeh. Les assemblages de HAP et les rapports moléculaires diagnostiques ont permis de montrer que, malgré la diminution importante des concentrations, la majorité des

autres stations (à l'exception des Iles du Palmier) montre une persistance de l'empreinte du fioul de Jiyeh, probablement liées à la présence du fioul enfouis dans le sable et les criques rocheuses souillées. Enfin, les résultats obtenus suggèrent que la contamination par des HAP des moules intertidales sur la côte du Liban n'est pas encore complètement revenue, en 2009, à la contamination chronique locale.

Le suivi temporel mené à la station de Batroun entre 2006 et 2009 révèle deux phases de décroissance de la contamination par des HAP. Dans la première phase (les 10 mois entre août 2006 et juin 2007) la diminution est significative et quantifiable pour tous les groupes de HAP (HAP parents et leurs homologues alkylés et hétérocycles soufrés et leurs homologues alkylés). À la station de Batroun, des changements importants dans les assemblages de HAP corroborent un retour progressif vers un état proche de celui qui existait avant la marée noire à Batroun. Cette évolution ne peut être généralisée sur l'ensemble de la zone intertidale de la côte libanaise. Enfin, sur cette station, il semble que les opérations de nettoyages et les conditions météorologiques ont contribué à l'apparition d'accroissements ponctuels des niveaux de HAP dans les moules intertidales.

L'étude de la contamination pétrolière de la zone subtidale effectuée en 2007 par le mouillage de lots de *Brachidontes variabilis* dans la colonne d'eau révèle des concentrations jusqu'à trente fois inférieures à celles des moules natives de la frange intertidale. Ces concentrations sont également parmi les plus faibles déterminées en Méditerranée de l'Ouest (dans l'espèce *Mytilus galloprovincialis*). Malgré ces niveaux faibles, une contribution importante des composés alkylés est montrée notamment pour la station de Jiyeh suggérant une alimentation de la zone subtidale par de faibles quantités de résidus pétroliers. Cependant, les empreintes chimiques de HAP dans les moules en cages ne portent pas en général la signature du fioul de Jiyeh. Ces moules montrent toutefois une contribution majoritaire de HAP de faible poids moléculaire suggérant ainsi une contamination dans la colonne d'eau du milieu subtidal par des HAP dissous. Les études effectuées par d'autres équipes de recherche sur les huîtres de la zone subtidale montrent néanmoins des concentrations plus élevées que celles relevées dans les moules en cages. Cette différence peut être éventuellement expliquée par une contamination plus importante par les HAP au fond que dans la colonne d'eau et/ou par des voies d'ingestions distinctes chez les huîtres.

Enfin, on remarque que trois ans après le déversement du fioul de Jiyeh, la frange intertidale ne semble pas avoir atteint l'état initial pré-marée noire. En revanche, la colonne d'eau en zone subtidale n'a été que très faiblement contaminée, notamment par les HAP de hauts poids moléculaire aux potentialités carcinogènes et mutagènes élevés. Notre étude ne rend pas compte toutefois de la contamination des diverses espèces qui peuplent des habitats marins côtiers du Liban ni des leurs effets écotoxicologiques à court et à plus long terme. Ce sont les limites d'une telle approche qui reflète tout de même assez fidèlement l'évolution de la contamination par les HAP d'origine pétrolière dans les sites et les zones étudiées.



## Conclusion générale et perspectives

Comme c'est le cas dans de nombreux travaux de recherche, parmi les questions à partir desquelles notre travail a été construit, certaines ont trouvé des réponses et d'autres nécessitent d'être plus approfondies. Dans cette synthèse nous exposerons très brièvement les résultats de ce travail dans l'optique de déterminer les acquis et de suggérer quelques pistes pour des projets à venir.

Les deux objectifs fixés au début de ce travail ont défini deux approches aux méthodologies distinctes qui ont fait la richesse de ce projet de recherche. Il s'agit d'un travail qui touche à plusieurs domaines des sciences de l'environnement et qui repose sur l'usage de plusieurs outils dont il convient de signaler l'importance dans cette synthèse.

En ce qui concerne l'étude de la carotte sédimentaire à la marge du plateau continental libanais, on retient les points suivants :

- L'ensemble des analyses concernant la caractérisation des sédiments et l'étude de la dynamique sédimentaire ont montré la validité de la carotte C1 en tant qu'archive historique dans le bassin Levantin. Les caractéristiques des sédiments de la carotte C1 ont permis de les utiliser sans recourir à un tamisage ni à des méthodes de normalisation pour l'interprétation des résultats. Une bonne préservation de la stratigraphie a permis d'estimer la vitesse de sédimentation et d'établir une géochronologie fiable des dépôts sédimentaires. L'étude de l'anthropisation du bassin Levantin par une approche multi-traceurs a permis de montrer, malgré les niveaux faibles, des facteurs d'enrichissement de l'ordre de 3 à 6. Ces enrichissements ont pu être estimés par rapports aux flux préindustriels déterminés dans le fond de la carotte sédimentaire. L'examen des flux des contaminants a montré des similitudes entre ce site et des sites soumis exclusivement à des apports atmosphériques. Le profil du  $^{137}\text{Cs}$  témoigne de l'importance des apports atmosphériques d'Europe de l'Est vers le bassin Levantin. La concordance entre les tendances temporelles des contaminants étudiés et les signatures chimiques spécifiques des isotopes stables du Pb et des HAP suggèrent le charbon comme source principale de la contamination. La comparaison avec d'autres archives sédimentaires obtenues dans diverses zones géographiques corrobore l'hypothèse du charbon comme source prédominante de HAP, Pb et Hg dans le bassin Levantin. Ces traceurs de sources montrent également des apports anthropiques locaux faibles dans la zone de notre étude.
- L'origine géographique des sédiments fins dans de la Méditerranée Orientale est sujette à controverses. Nos résultats indiquent des apports continentaux de la matière organique en provenance du Nil. Des analyses minéralogiques combinées à la détermination de ratios isotopiques de néodymium et de strontium par exemple sur les sédiments de cette zone permettraient d'élucider davantage l'origine de ces sédiments et de mieux comprendre les conséquences du barrage d'Assouan sur le système hydrosédimentaire du bassin l'est de la Méditerranée. Un travail plus poussé sur la matière organique pourrait également être effectué sur cette zone pour mieux

comprendre les sources, le transport et le devenir de la matière organique. Les relations entre les variations climatiques de la région à l'échelle de l'Anthropocène et la productivité primaire d'une part et les apports nilotiques d'autre part devraient être également étudiées. Typiquement, il s'agirait d'utiliser les outils suivants : détermination des profils du  $\Delta^{14}\text{C}$  et du carbone suie, identification des biomarqueurs spécifiques des lignines, des nanofossiles de plancton et du pollen. Le site de prélèvement de notre carotte sédimentaire semble être très propice pour de tels projets futurs.

Nous avons été confrontés à la difficulté d'appréciation de l'importance des sources continentales anthropiques en provenance du Liban. Nous constatons ainsi un manque de données notamment en ce qui concerne les composés organiques et les isotopes du plomb (une thèse est en cours de parution concernant les HAP dans les eaux au Liban, Kouzayha 2011). Par contre, des travaux ont déjà été effectués sur la contamination du littoral libanais par les métaux notamment au niveau des grandes rivières ou de points chauds (Abi-Ghanem 2008, Nakhlé 2003, Nassif 2004). Les étapes suivantes seraient : i) de caractériser des sources particulières de Hg, de Pb et de HAP pour tenter de fournir des références environnementales (« end-membres ») pour ces contaminants ii) de dresser des bilans d'émissions et iii) d'étudier les tendances temporelles au Liban. Le montage d'un dispositif plus pérenne permettrait à terme de dresser des bilans des pressions chimiques présentes sur le littoral du Liban et, plus largement, dans l'ensemble des pays du bassin oriental.

Dans le deuxième volet de ce travail de thèse nous avons abordé l'étude de la contamination de l'environnement intertidal de la côte libanaise par les HAP après la marée noire de Jiyeh. En ce qui concerne le suivi de cette pollution pétrolière, nous retenons les points suivants :

- Il s'avère que l'espèce de moules locale *Brachidontes variabilis* est bien adaptée pour le suivi spatial et temporel de la contamination par les HAP, notamment d'origine pétrolière. Auparavant, les travaux de Nakhlé 2003 ont montré l'efficacité de cette espèce comme bioindicateur de la contamination métallique en tenant compte de l'état physiologique. Notre étude montre que les facteurs « station » et « date de prélèvement » sont significatifs, en revanche, l'état physiologique ne semble pas affecter significativement les concentrations de HAP dans ces organismes filtreurs. Ainsi, contrairement aux concentrations des métaux, il n'est pas nécessaire d'appliquer des corrections aux données de HAP par rapport à l'indice de condition.
- L'étude de la contamination par les HAP montre bien une augmentation de leurs concentrations de plusieurs ordres de grandeur suite au déversement du fioul brut sur la côte libanaise. Cette augmentation est hétérogène et correspond à la distribution géographique de la nappe de pétrole. Les niveaux pré-marée noire ont pu être déterminés sur un site peu anthropisé au Sud du Liban. Cet échantillon, bien que non représentatif de l'ensemble de la côte libanaise corrobore l'hypothèse d'une contamination chronique par les HAP généralement faible sur la côte libanaise. Ceci a été démontré également dans le compartiment sédimentaire, dans la carotte C1. De telles conclusions sont aussi rapportées par Nakhlé 2003 pour les métaux dans les

moules intertidales *Brachidontes variabilis*. À priori, les sources de contamination locales par les HAP sont donc supposées ponctuelles le long de la côte libanaise. Les rapports diagnostiques des HAP et les empreintes chimiques ont permis de mettre en évidence la contribution prédominante des HAP du fioul de Jiyeh dans tous les prélèvements effectués entre 2006 et 2009 sur l'ensemble des stations localisées entre Jiyeh et la frontière syrienne. Par ailleurs, notre étude montre clairement l'importance de l'analyse de différents groupes de HAP (incluant des homologues alkylés et hétérocycles soufrés) afin de pouvoir caractériser la contamination pétrolière. Un suivi effectué seulement avec les 16 HAP parents (US-EPA) n'aurait pas pu montrer l'évolution de la contamination pétrolière suite au déversement du fioul de Jiyeh.

- Les niveaux de concentrations en HAP dans les moules *Brachidontes variabilis* après la marée noire de Jiyeh ont été relativement modérés en comparaison avec d'autres études traitant des pollutions pétrolières massives. Il est vraisemblable que les premiers prélèvements effectués en octobre 2006, c'est-à-dire environ trois mois après le déversement, n'aient pas saisi les pics de la contamination qui surviennent généralement assez rapidement suite à un déversement pétrolier. Par ailleurs, nous avons pu montrer que les niveaux de HAP diminuent significativement dans les moules intertidales en 2007 et en 2009 sur l'ensemble du littoral libanais touché par le fioul de Jieh, sans toutefois atteindre les niveaux de base et en conservant toujours la signature chimique de la contamination pétrolière. Le suivi temporel réalisé à la station de Batroun montre bien une décroissance des concentrations de HAP en particulier pendant les dix premiers mois. Cette tendance est significative, mais la fréquence d'échantillonnage surtout dans la deuxième phase du suivi devrait être plus élevée. De plus, ce suivi a pu être réalisé sur uniquement une station (Batroun), relativement peu contaminée et éloignée de Jiyeh.
- L'utilisation des facteurs de toxicité pour normaliser les concentrations en termes d'effets potentiels a constitué un bon outil d'évaluation des risques écotoxicologiques et de comparaison avec d'autres données de la littérature scientifique.
- Les résultats de l'expérience de mouillage des moules en cages ont montré que la contamination de la colonne d'eau par les HAP était beaucoup plus faible qu'en milieu intertidal. Bien que cette approche de biomonitoring actif soit utilisée pour la surveillance en Méditerranée de l'Ouest, elle nécessite une mise en œuvre beaucoup plus lourde que le prélèvement des moules intertidales.

Notre travail ainsi que celui présenté par Nakhlé 2003 sur les métaux, mettent en évidence le besoin de la mise en place d'un réseau de suivi de la contamination chimique sur l'ensemble de la côte libanaise. Les moules intertidales s'avèrent être un excellent bioindicateur pour ce type de suivi des métaux et des composés organiques hydrophobes tels que les HAP. Dans un premier temps la création d'un Réseau National d'Observation de la qualité des eaux littorales libanaises (RNOL) peut être limitée au montage d'une « mytilothèque », c'est-à-dire d'une banque d'échantillons biologiques. Les échantillons correctement conservés pourront être

analysés ultérieurement. Un tel réseau doit également être doté d'une base de données permettant une gestion fiable de l'information de la surveillance du milieu marin au Liban.

---

## Références

---



- Abdallah, A. M. et Abbas, M. (1994). Residue level of organochlorine pollutants in the Alexandria region Egypt. *Toxicological and Environmental Chemistry* **41**: 239-247.
- Abdallah, A. M., Abbas, M., El-Gendy, K., Ali, H., Tantawy, G., et al. (1992). Residue level of organochlorine pesticides in sediments from northern off Nile delta Mediterranean Sea coast. *Toxicological and Environmental Chemistry* **37**: 43-47.
- Abi-Ghanem, C. (2008). "Spéciation" des trois éléments trace mercure, plomb et cadmium dans les sédiments marins des zones cotières libanaises. l'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement Agro Paris Tech. **PhD**: 313.
- Abi-Ghanem, C., Chiffolleau, J. F., Bermond, A., Nakhle, K., Khalaf, G., et al. (2009). Lead and its isotopes in the sediment of three sites on the Lebanese coast: Identification of contamination sources and mobility. *Applied Geochemistry* **24**(10): 1990-1999.
- Abi-Ghanem, C., Nakhle, K., Khalaf, G. et Cossa, D. (2011). Mercury Distribution and Methylmercury Mobility in the Sediments of Three Sites on the Lebanese Coast, Eastern Mediterranean. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **60**(3): 394-405.
- Addison, J. A., Finney, B. P., Dean, W. E., Davies, M. H., Mix, A. C., et al. (2012). Productivity and sedimentary delta N-15 variability for the last 17,000 years along the northern Gulf of Alaska continental slope. *Paleoceanography* **27**.
- Al-Masri, M. S. (2006). Vertical distribution and inventories of Cs-137 in the Syrian soils of the eastern Mediterranean region. *Journal of Environmental Radioactivity* **86**(2): 187-198.
- Albaiges, J., Algaba, J., Bayona, J. M. and Grimalt, J. O. (1982). New perspectives in the evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in the western Mediterranean coast. Vies Journées Etud. Pollutions. C.I.E.S.M. Cannes.
- Alexandrian, D., Esnault, F. et Calabri, G. (1998). Forest fires in the Mediterranean area. from <http://www.fao.org/docrep/x1880e/x1880e07.htm#TopOfPage>.
- Alhammoud, B., Beranger, K., Mortier, L., Crepon, M. et Dekeyser, I. (2005). Surface circulation of the Levantine Basin: Comparison of model results with observations. *Progress in Oceanography* **66**(2-4): 299-320.
- Allen, J. O., Durant, J. L., Dookeran, N. M., Taghizadeh, K., Plummer, E. F., et al. (1998). Measurement of C<sub>24</sub>H<sub>14</sub> polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol. *Environmental Science & Technology* **32**(13): 1928-1932.
- Allenbach, K. (2004). Traçage des apports terrigènes par imagerie satellitaire dans les eaux oligotrophes du bassin Levantin (Méditerranée). Centre Universitaire d'Ecologie Humaine **rapport de stage**.
- Aloupi, M. et Angelidis, M. O. (2001a). Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesbos, Aegean Sea. *Environmental Pollution* **113**(2): 211-219.
- Aloupi, M. et Angelidis, M. O. (2001b). Normalization to lithium for the assessment of metal contamination in coastal sediment cores from the Aegean Sea, Greece. *Marine Environmental Research* **52**(1): 1-12.
- Alvisi, F. et Frigani, M. (1996). <sup>210</sup>Pb-derived sediment accumulation rates for the central Adriatic Sea and crater lakes Albano and Nemi (central Italy). *Palaeoenvironmental Analysis of Italian Crater Lake and Adriatic Sediments. Mem. Ist. ital. Idrobiol.* **55**: 303-320.
- Amos, H. M., Jacob, D. J., Holmes, C. D., Fisher, J. A., Wang, Q., et al. (2012). Gas-particle partitioning of atmospheric Hg(II) and its effect on global mercury deposition. *Atmospheric Chemistry and Physics* **12**(1): 591-603.

- Andersson, J. T., Hegazi, A. H. et Roberz, B. (2006). Polycyclic aromatic sulfur heterocycles as information carriers in environmental studies. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **386**(4): 891-905.
- Andral, B., Galgani, F., Tomasino, C., Bouchoucha, M., Blottiere, C., et al. (2011). Chemical Contamination Baseline in the Western Basin of the Mediterranean Sea Based on Transplanted Mussels. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **61**(2): 261-271.
- Andral, B., Stanisiere, J. Y., Sauzade, D., Damier, E., Thebault, H., et al. (2004). Monitoring chemical contamination levels in the Mediterranean based on the use of mussel caging. *Marine Pollution Bulletin* **49**(9-10): 704-712.
- Andrews, J. E., Greenaway, A. M. et Dennis, P. F. (1998). Combined carbon isotope and C/N ratios as indicators of source and fate of organic matter in a poorly flushed, tropical estuary: Hunts Bay, Kingston Harbour, Jamaica. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **46**(5): 743-756.
- Angelidis, M. O., Radakovitch, O., Veron, A., Aloupi, M., Heussner, S., et al. (2011). Anthropogenic metal contamination and sapropel imprints in deep Mediterranean sediments. *Marine Pollution Bulletin* **62**(5): 1041-1052.
- Aoyama, M. (1995). The temporal and spatial variation of <sup>137</sup>Cs concentration in the Western North Pacific and its marginal seas during the period from 1979 to 1988. *Journal of Environmental Radioactivity* **29**(1): 57 - 74.
- Aoyama, M., Hirose, K. et Sugimura, Y. (1987). Deposition of gamma-emitting nuclides in Japan after the reactor-IV accident at Chernobyl. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles* **116**(2): 291-306.
- Appleby, P. G. et Oldfield, F. (1978). The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported <sup>210</sup>Pb to the sediment. *Catena* **5**: 1 - 8.
- Appleby, P. G. et Oldfield, F. (1992). Application of lead-210 to sedimentation studies. Uranium-series disequilibrium: application to earth, marine, and environmental sciences. I. M. a. H. R. S. Editors. Clarendon Press, Oxford 731-778.
- Avnimelech, Y., Ritvo, G., Meijer, L. E. et Kochba, M. (2001). Water content, organic carbon and dry bulk density in flooded sediments. *Aquacultural Engineering* **25**(1): 25-33.
- Baldi, F., Bargagli, R., Focardi, S. et Fossi, C. (1983). Mercury and chlorinated hydrocarbons in sediments from the bay of Naples and adjacent marine areas. *Marine Pollution Bulletin* **14**(3): 108-111.
- Baldi, F., Bargagli, R., Focardi, S., Fossi, C., (1991). Evaluation of trace-pollutant loads in the Sacca di Goro in 1988. Organochlorine insecticide and herbicide residues in waters and sediments of the Sacca di Goro. *Inquinamento* **9**: 74-81.
- Barakat, A. O., Mostafa, A., Wade, T. L., Sweet, S. T. et El Sayed, N. B. (2011a). Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the Mediterranean coastal environment of Egypt. *Marine Pollution Bulletin* **62**(9): 1969-1978.
- Barakat, A. O., Mostafa, A., Wade, T. L., Sweet, S. T. et El Sayed, N. B. (2011b). Spatial Distribution and Temporal Trends of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments from Lake Maryut, Alexandria, Egypt. *Water Air and Soil Pollution* **218**(1-4): 63-80.
- Barale, V. (2003). Environmental remote sensing of the Mediterranean sea. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* **38**(8): 1681.
- Barbour, E. K., Sabra, A. H., Shaib, H. A., Berckley, A. M., Farajalla, N. S., et al. (2008). Baseline data of polycyclic aromatic hydrocarbons correlation to size of marine organisms harvested from a war-induced oil spill zone of the Eastern Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin* **56**(4): 770-777.



- Baumard, P., Budzinski, H. et Garrigues, P. (1998a). PAHs in Arcachon Bay, France: Origin and biomonitoring with caged organisms. *Marine Pollution Bulletin* **36**(8): 577-586.
- Baumard, P., Budzinski, H. et Garrigues, P. (1998b). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. *Environmental Toxicology and Chemistry* **17**(5): 765-776.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Dizer, H. et Hansen, P. D. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations. *Marine Environmental Research* **47**(1): 17-47.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Sorbe, J. C., Burgeot, T., et al. (1998c). Concentrations of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in various marine organisms in relation to those in sediments and to trophic level. *Marine Pollution Bulletin* **36**(12): 951-960.
- Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T., et al. (1998d). Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean sea from mussel and sediment records. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **47**(1): 77-90.
- Bence, A. E., Kvenvolden, K. A. et Kennicutt, M. C. (1996). Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill - A review. *Organic Geochemistry* **24**(1): 7-42.
- Benlahcen, K. T., Chaoui, A., Budzinski, H., Bellocq, J. et Garrigues, P. H. (1997). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin* **34**(5): 298-305.
- Benner, B. A., Gordon, G. E. et Wise, S. A. (1989). Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons - A roadway tunnel study. *Environmental Science & Technology* **23**(10): 1269-1278.
- Benner, B. A., Wise, S. A., Currie, L. A., Klouda, G. A., Klinedinst, D. B., et al. (1995). Distinguishing the contributions of residential wood combustion and acid mobile source emissions using relative concentrations of dimethylphenantrene isomers. *Environmental Science & Technology* **29**(9): 2382-2389.
- Berman, T., Townsend, D. W., Elsayed, S. Z., Trees, C. C. et Azov, Y. (1984). Optical transparency, chlorophyll and primary productivity in the Eastern Mediterranean near the Israeli coast. *Oceanologica Acta* **7**(3): 367-372.
- Bloesch, J. (1995). Mechanisms, measurement and importance of sediment resuspension in lakes. *Marine and Freshwater Research* **46**(1): 295-304.
- Bolger, M., Henry, S. H. et Carrington, C. (1996). Hazard and risk assessment of crude oil contaminants in subsistence seafood samples from Prince William Sound. American Fisheries Society Symposium. **18**: 837 - 843.
- Bollhofer, A. et Rosman, K. J. R. (2000). Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **64**(19): 3251-3262.
- Bollhofer, A. et Rosman, K. J. R. (2001). Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **65**(11): 1727-1740.
- Bothner, M. H., Jahnke, R. A., Peterson, M. L. et Carpenter, R. (1980). Rate of mercury loss from contaminated estuarine sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **44**(2): 273-285.
- Boudreau, B. P. (1986). Mathematics of tracer mixing in sediments .1. Spatially-dependent, diffusive mixing. *American Journal of Science* **286**(3): 161-198.
- Bouloubassi, I., Lipiatou, E., Saliot, A., Tolosa, I., Bayona, J. M., et al. (1997). Carbon sources and cycle in the western Mediterranean - The use of molecular markers to determine the origin of organic matter. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* **44**(3-4): 781-799.

- Bouloubassi, I., Mejanelle, L., Pete, R., Fillaux, J., Lorre, A., et al. (2006). PAH transport by sinking particles in the open Mediterranean Sea: A 1 year sediment trap study. *Marine Pollution Bulletin* **52**(5): 560-571.
- Bouloubassi, I. et Saliot, A. (1991). Sources and transport of hydrocarbons in the Rhone Delta sediments (Northern Mediterranean). *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **339**(10): 765-771.
- Bouloubassi, I. et Saliot, A. (1993a). Dissolved, particulate, and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic-hydrocarbons in coastal environment - geochemical significance. *Marine Chemistry* **42**(2): 127-143.
- Bouloubassi, I. et Saliot, A. (1993b). Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta* **16**(2): 145-161.
- Box, M. R., Krom, M. D., Cliff, R. A., Bar-Matthews, M., Almogi-Labin, A., et al. (2011). Response of the Nile and its catchment to millennial-scale climatic change since the LGM from Sr isotopes and major elements of East Mediterranean sediments. *Quaternary Science Reviews* **30**(3-4): 431-442.
- BRGM (2007). Annuaire Statistique Mondial des Minerais et Métaux - Hg, Société de l'Industrie Minérale.
- Budzinski, H., Garrigues, P., Connan, J., Devillers, J., Domine, D., et al. (1995). Alkylated phenantrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **59**(10): 2043-2056.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Pierard, C. et Garrigues, P. (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* **58**(1-2): 85-97.
- Budzinski, H., Raymond, N., Nadalig, T., Gilewicz, M., Garrigues, P., et al. (1998). Aerobic biodegradation of alkylated aromatic hydrocarbons by a bacterial community. *Organic Geochemistry* **28**(5): 337-348.
- Burns, K. A. et Villeneuve, J. P. (1983). Biogeochemical processes affecting the distribution and vertical transport of hydrocarbon residues in the coastal Mediterranean. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **47**(6): 995-1006.
- Callender, E. (2003). Heavy metals in the environment - Historical Trends. Treatise on Geochemistry. H. D. H. a. K. K. Turekian. Oxford, Elsevier-Pergamon: 67-106.
- Calvert, S. E. et Pedersen, T. F. (1993). Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments - implications for the geological record. *Marine Geology* **113**(1-2): 67-88.
- Canton, L. et Grimalt, J. O. (1992). Gas-chromatographic mass-spectrometric characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons mixtures in polluted coastal sediments. *Journal of Chromatography* **607**(2): 279-286.
- Carbo, P., Krom, M. D., Homoky, W. B., Benning, L. G. et Herut, B. (2005). Impact of atmospheric deposition on N and P geochemistry in the southeastern Levantine basin. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* **52**(22-23): 3041-3053.
- Carls, M. G., Babcock, M. M., Harris, P. M., Irvine, G. V., Cusick, J. A., et al. (2001). Persistence of oiling in mussel beds after the Exxon Valdez oil spill. *Marine Environmental Research* **51**(2): 167-190.
- Carter, R. H. et Hubanks, P. E. (1948). The storage of DDT in the tissues of pigs fed beef containing this compound. *Journal of animal science* **7**(4): 509.
- Castaneda, I. S., Werne, J. P., Johnson, T. C. et Powers, L. A. (2011). Organic geochemical records from Lake Malawi (East Africa) of the last 700 years, part II: Biomarker evidence for recent changes in primary productivity. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **303**(1-4): 140-154.

- Cathalot, C., Rabouille, C., Tisnérat-Laborde, N., Toussaint, F., Kerhervé, P., Buscail, R., Bowles, K., Sun, M-Y., Tronczynski, J., Lansard, B., Treignier, C., Pastor, L., Tesi, T., Miserocchi, S., Azoury, S. (soumis). The fate of river organic carbon in coastal areas: a study in the Rhone River delta using multiple isotopic ( $\delta^{13}C$ ,  $\Delta^{14}C$ ) and organic tracers *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Cavalieria, E. L., Higginbotham, S. et Rogan, E. G. (1994). Dibenzo[a,I]pyrene: The Most Potent Carcinogenic Aromatic Hydrocarbon *Polycyclic Aromatic Compounds* **6**: 177-183.
- Cèdre. Centre de documentation de recherche et d'expérimentations sur les pollutions accidentelles des eaux. from <http://www.cedre.fr/index.php>.
- Cèdre (2006). Report of analysis : Analyses of oil samples collected on the Lebanese shorelines, Centre de documentation de recherche et d'expérimentations sur les pollutions accidentelles des eaux.
- Charmasson, S., Bouisset, P., Radakovitch, O., Pruchon, A. S. et Arnaud, M. (1998). Long-core profiles of Cs-137, Cs-134, Co-60 and Pb-210 in sediment near the Rhone River (Northwestern Mediterranean Sea). *Estuaries* **21**(3): 367-378.
- Chen, Y. J., Sheng, G. Y., Bi, X. H., Feng, Y. L., Mai, B. X., et al. (2005). Emission factors for carbonaceous particles and polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion in China. *Environ. Sci. Technol.* **39**: 1861-1867.
- Chen, Z., Salem, A., Xu, Z. et Zhang, W. (2010). Ecological implications of heavy metal concentrations in the sediments of Burullus Lagoon of Nile Delta, Egypt. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **86**(3): 491-498.
- Chiffolleau, J.-F., Auger, D., Boutier, B., Rozuel, E. et Truquet, I. (2003). Dosage de certains métaux dans les sédiments et la matière en suspension par absorption atomique.
- Christensen, E. R. (1982). A model for radionuclides in sediments influenced by mixing and compaction. *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres* **87**(NC1): 566-572.
- Christensen, J. H., Hansen, A. B., Tomasi, G., Mortensen, J. et Andersen, O. (2004). Integrated methodology for forensic oil spill identification. *Environmental Science & Technology* **38**(10): 2912-2918.
- CIESM (2002). Mediterranean Mussel Watch - Designing a regional program for detecting radionuclides and trace-contaminants. CIESM workshop series. Marseilles. **15**: 136.
- Claisse, D. (1989). Chemical contamination of french coasts - the results of a 10 years mussel watch. *Marine Pollution Bulletin* **20**(10): 523-528.
- Cochran, J. K., McKibbin-Vaughan, T., Dornblaser, M. M., Hirschberg, D., Livingston, H. D., and Buessler, K. O. (1990).  $^{210}Pb$  scavenging in the North Atlantic and North Pacific Oceans. *Earth Planet. Sci. Lett* **97**: 332-352.
- Compeau, G. C. et Bartha, R. (1985). Sulfate-reducing bacteria - principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediments. *Applied and Environmental Microbiology* **50**(2): 498-502.
- COPARLY et ASCOPARG (2004). Rapport final: Programme pilote de surveillance des HAP dans l'air ambiant.
- Coppini, G., De Dominicis, M., Zodiatis, G., Lardner, R., Pinardi, N., et al. (2011). Hindcast of oil-spill pollution during the Lebanon crisis in the Eastern Mediterranean, July-August 2006. *Marine Pollution Bulletin* **62**(1): 140-153.
- Cossa, D. (1993). Méditerranée : L'énigme du mercure. from <http://archimer.ifremer.fr/>.
- Cossa, D., Coquery, M., Nakhlé, K. et Claisse, D., Eds. (2002). Dosage du mercure total et du monométhylmercure dans les organismes et les sédiments marins. Série: Méthodes d'analyse en milieu marin.

- Cossa, D., Elbaz-Poulichet, F., Gnassia-Barelli, M. et Romeo, M. (1993). Le plomb en milieu marin biogéochimie et écotoxicologie. from <http://archimer.ifremer.fr/>.
- Cossa, D., Heimbuerger, L.-E., Lannuzel, D., Rintoul, S. R., Butler, E. C. V., et al. (2011). Mercury in the Southern Ocean. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **75**(14): 4037-4052.
- Cossa, D., Martin, J. M., Takayanagi, K. et Sanjuan, J. (1997). The distribution and cycling of mercury species in the western Mediterranean. *Deep-Sea Research Part Ii-Topical Studies in Oceanography* **44**(3-4): 721-740.
- Courteau, R. (2011). La pollution de la Méditerranée: état et perspectives à l'horizon 2030. Les rapports de l'OPECST. A. Nationale-Sénat. Paris, Assemblée Nationale-Sénat: 179.
- Cousteau, J.-Y. (1979). Rapport préliminaire de l'expédition C.I.E.S.M.-Cousteau Society effectuée par le navire Calypso pour contribuer à l'établissement d'un bulletin de sante de la Méditerranée. IVes Journées EtudesPollutions C.I.E.S.M. , Antalya.
- Covelli, S., Faganeli, J., Horvat, M. et Brambati, A. (1999). Porewater distribution and benthic flux measurements of mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Estuarine Coastal and Shelf Science* **48**(4): 415-428.
- CYCOFOS. from <http://www.oceanography.ucy.ac.cy/cycofos/forecast.html>.
- Dachs, J., Bayona, J. M. et Albaiges, J. (1997). Spatial distribution, vertical profiles and budget of organochlorine compounds in Western Mediterranean seawater. *Marine Chemistry* **57**(3-4): 313-324.
- Dachs, J., Lohmann, R., Ockenden, W. A., Mejanelle, L., Eisenreich, S. J., et al. (2002). Oceanic biogeochemical controls on global dynamics of persistent organic pollutants. *Environmental Science & Technology* **36**(20): 4229-4237.
- De Madron, X. D., Guieu, C., Sempere, R., Conan, P., Cossa, D., et al. (2011). Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean (vol 91, pg 97, 2011). *Progress in Oceanography* **91**(4): 593-594.
- De Mora, S., Villeneuve, J. P., Sheikholeslami, M. R., Cattini, C. et Tolosa, I. (2004). Organochlorinated compounds in Caspian sea sediments. *Marine Pollution Bulletin* **48**(1-2): 30-43.
- Devitre, R., Belzile, N. et Tessier, A. (1991). Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides. *Limnology and Oceanography* **36**(7): 1480-1485.
- Deyme, R., Bouloubassi, I., Taphanel-Valt, M.-H., Miquel, J.-C., Lorre, A., et al. (2011). Vertical fluxes of aromatic and aliphatic hydrocarbons in the Northwestern Mediterranean Sea. *Environmental Pollution* **159**(12): 3681-3691.
- Di Lauro, A., Fernex, F., Fierro, G., Ferrand, J. L., Pupin, J. P., et al. (2004). Geochemical approach to the sedimentary evolution of the Bay of Nice (NW Mediterranean sea). *Continental Shelf Research* **24**(2): 223-239.
- Di Leonardo, R., Tranchida, G., Bellanca, A., Neri, R., Angelone, M., et al. (2006). Mercury levels in sediments of central Mediterranean Sea: A 150+ year record from box-cores recovered in the Strait of Sicily. *Chemosphere* **65**(11): 2366-2376.
- Di Leonardo, R., Vizzini, S., Bellanca, A. et Mazzola, A. (2009). Sedimentary record of anthropogenic contaminants (trace metals and PAHs) and organic matter in a Mediterranean coastal area (Gulf of Palermo, Italy). *Journal of Marine Systems* **78**(1): 136-145.
- Diaz-Somoano, M., Kylander, M. E., Lopez-Anton, M. A., Suarez-Ruiz, I., Martinez-Tarazona, M. R., et al. (2009). Stable Lead Isotope Compositions In Selected Coals From Around The World And Implications For Present Day Aerosol Source Tracing. *Environmental Science & Technology* **43**(4): 1078-1085.
- DiToro, D. M. (2001). Sediment flux modeling, Library of congress cataloging-in-publication data.

- DLR. (German Aerospace Center). Comparison of oil spill extent based on radar data between August 3 and August 19, 2006. from <http://www.zki.dlr.de/map/499>.
- Doe, R. (1970). Lead isotopes. Berlin Heidelberg New York, Springer.
- Dominik, J., Mangini, A. et Müller, G. (1981). Determination of recent deposition rates in Lake Constance with radioisotope methods. *Sedimentology* **28**(5): 653–677.
- Douglas, G. S., Bence, A. E., Prince, R. C., McMillen, S. J. et Butler, E. L. (1996). Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. *Environmental Science & Technology* **30**(7): 2332-2339.
- Dowidar, N. M. (1984). Phytoplankton biomass and primary productivity of the Southeastern Mediterranean. *Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers* **31**(6-8): 983-1000.
- Durant, J. L., Lafleur, A. L., Plummer, E. F., Taghizadeh, K., Busby, W. F., et al. (1998). Human lymphoblast mutagens in urban airborne particles. *Environmental Science & Technology* **32**(13): 1894-1906.
- Elbaz-Poulichet, F., Dezileau, L., Freydier, R., Cossa, D. et Sabatier, P. (2011). A 3500-Year Record of Hg and Pb Contamination in a Mediterranean Sedimentary Archive (The Pierre Blanche Lagoon, France). *Environmental Science & Technology* **45**(20): 8642-8647.
- Elderfield, H. (2004). The Oceans and marine geochemistry. Treatise on Geochemistry. H. D. a. T. Holland, K.K. executive editors. Oxford, Elsevier-Pergamon. **6**: 646.
- Eldib, M. A. et Badawy, M. I. (1985). Organochlorine insecticides and PCBS in water, sediment, and fish from the Mediterranean Sea. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **34**(2): 216-227.
- Elias, A. (2006). Le chevauchement de Tripoli-Saida: croissance du Mont-Liban et risque sismique. Paris, Institut de Physique du Globe de Paris. **PhD**: 231.
- Elias, A., Tapponnier, P., Singh, S. C., King, G. C. P., Briais, A., et al. (2007). Active thrusting offshore mount lebanon: Source of the tsunamigenic AD 551 beirut-tripoli earthquake. *Geology* **35**(8): 755-758.
- Elmqvist, M., Zencak, Z. et Gustafsson, O. (2007). A 700 year sediment record of black carbon and polycyclic aromatic hydrocarbons near the EMEP air monitoring station in Aspveten, Sweden. *Environmental Science & Technology* **41**(20): 6926-6932.
- Environnement-Canada. ( 2010). A propos du mercure. from <http://www.ec.gc.ca/mercure-mercury/default.asp?lang=Fr&n=D64997D2-1>.
- EPA, U. (1998). Bituminous and Subbituminous coal combustion, US Environmental Protection Agency.
- Erel, Y., Axelrod, T., Veron, A., Mahrer, Y., Katsafados, P., et al. (2002). Transboundary atmospheric lead pollution. *Environmental Science & Technology* **36**(15): 3230-3233.
- Erel, Y., Veron, A. et Halicz, L. (1997). Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **61**(21): 4495-4505.
- Eurosites. from <http://www.eurosites.info/dy famed.php>.
- Fernandez, P., Vilanova, R. M. et Grimalt, J. O. (1999). Sediment fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in European high altitude mountain lakes. *Environmental Science & Technology* **33**(21): 3716-3722.
- Fernandez, P., Vilanova, R. M., Martinez, C., Appleby, P. et Grimalt, J. O. (2000). The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes. *Environmental Science & Technology* **34**(10): 1906-1913.

- Ferrand, J. L., Hamelin, B. et Monaco, A. (1999). Isotopic tracing of anthropogenic Pb inventories and sedimentary fluxes in the Gulf of Lions (NW Mediterranean sea). *Continental Shelf Research* **19**(1): 23-47.
- Field, L. J., Fall, J. A., Nighswander, T. S., Peacock, N. et Varanasi, U., Eds. (1999). Evaluating and Communicating Subsistence Seafood Safety in a Cross-cultural Context: Lessons Learned from the Exxon Valdez Oil Spill. Pensacola, Florida, SETAC Press.
- Fitzgerald, W. F. et Clarkson, T. W. (1991). Mercury and monomethylmercury - present and future concerns. *Environmental Health Perspectives* **96**: 159-166.
- Fitzgerald, W. F., Engstrom, D. R., Mason, R. P. et Nater, E. A. (1998). The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environmental Science & Technology* **32**(1): 1-7.
- Fitzgerald, W. F., Lamborg, C. H. et Hammerschmidt, C. R. (2007). Marine biogeochemical cycling of mercury. *Chemical Reviews* **107**(2): 641-662.
- Fleming, E. J., Mack, E. E., Green, P. G. et Nelson, D. C. (2006). Mercury methylation from unexpected sources: Molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. *Applied and Environmental Microbiology* **72**(1): 457-464.
- Flemming, B. W. (2000). A revised textural classification of gravel-free muddy sediments on the basis of ternary diagrams. *Continental Shelf Research* **20**(10-11): 1125-1137.
- Foucault, A. et Stanley, D. J. (1989). Late Quaternary paleoclimatic oscillations in East-Africa recorded by heavy minerals in the Nile Delta. *Nature* **339**(6219): 44-46.
- France, R. L. (1995). C-13 enrichment in benthic compared to planktonic algae - foodweb implications. *Marine Ecology-Progress Series* **124**(1-3): 307-312.
- Fraser, M. P., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. et Rasmussen, R. A. (1998). Air quality model evaluation data for organics. 5. C-6-C-22 nonpolar and semipolar aromatic compounds. *Environmental Science & Technology* **32**(12): 1760-1770.
- Freudenthal, T., Wagner, T., Wenzhofer, F., Zabel, M. et Wefer, G. (2001). Early diagenesis of organic matter from sediments of the eastern subtropical Atlantic: Evidence from stable nitrogen and carbon isotopes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **65**(11): 1795-1808.
- Friedl, G. et Pedersen, T. Silver as a new tracer for diatom production. EAWAG news, from [http://www.eawag.ch/publications/eawagnews/www\\_en52/en52e\\_screen/en52e\\_friedl\\_s.pdf](http://www.eawag.ch/publications/eawagnews/www_en52/en52e_screen/en52e_friedl_s.pdf).
- Froelich, P. N., Klinkhammer, G. P., Bender, M. L., Luedtke, N. A., Heath, G. R., et al. (1979). Early oxidation of organic-matter in pelagic sediments of the Eastern Equatorial Atlantic - suboxic diagenesis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **43**(7): 1075-1090.
- Fuller, C. C., van Geen, A., Baskaran, M. et Anima, R. (1999). Sediment chronology in San Francisco Bay, California, defined by Pb-210, Th-234, Cs-137, and Pu-239,Pu-240. *Marine Chemistry* **64**(1-2): 7-27.
- Galanopoulou, S., Vgenopoulos, A. et Conispoliatis, N. (2005). DDTs and other chlorinated organic pesticides and polychlorinated biphenyls pollution in the surface sediments of Keratsini harbour, Saronikos gulf, Greece. *Marine Pollution Bulletin* **50**(5): 520-525.
- Galassi, S., Gosso, E. et Tartari, G. (1993). PCBs and organochlorinated pesticides in rains of Northern Italy. *Chemosphere* **27**(11): 2287-2293.
- Galgani, F., Martinez-Gomez, C., Giovanardi, F., Romanelli, G., Caixach, J., et al. (2011). Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the Western basin of the Mediterranean Sea. *Environmental Monitoring and Assessment* **172**(1-4): 301-317.
- Galil, B. S. (2008). Alien species in the Mediterranean Sea-which, when, where, why? *Hydrobiologia* **606**: 105-116.

- Galil, B. S. et Zenetos, A. A sea change- exotics in the eastern Mediterranean. [http://www.oceandocs.net/bitstream/1834/672/1/exotic\\_med.pdf](http://www.oceandocs.net/bitstream/1834/672/1/exotic_med.pdf).
- Gallon, C., Gobeil, C., Tessier, A. et Carignan, R. (2003). Stable Pb isotopes and PAHs as indicators of lead contamination sources in a lake of the Rouyn-Noranda area. *Journal De Physique Iv* **107**: 505-508.
- Gallon, C. L., Tessier, A., Gobeil, C. et Beaudin, L. (2005). Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **69**(13): 3199-3210.
- Gangoiti, G., Millan, M. M., Salvador, R. et Mantilla, E. (2001). Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area. *Atmospheric Environment* **35**(36): 6267-6276.
- Ganor, E. et Mamane, Y. (1982). Transport of Saharan dust across the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* **16**(3): 581-587.
- Ganor, E., Osetinsky, I., Stupp, A. et Alpert, P. (2010). Increasing trend of African dust, over 49 years, in the eastern Mediterranean. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **115**.
- Garcia-Orellana, J., Pates, J. M., Masque, P., Bruach, J. M. et Sanchez-Cabeza, J. A. (2009). Distribution of artificial radionuclides in deep sediments of the Mediterranean Sea. *Science of the Total Environment* **407**(2): 887-898.
- Garrigues, P., Narbonne, J. F., Lafaurie, M., Ribera, D., Lemaire, P., et al. (1993). Banking of environmental samples for short-term biochemical and chemical monitoring of organic contamination in coastal marine environments -the GICBEM experience (1986-1990). *Science of the Total Environment* **140**: 225-236.
- Giresse, P., Buscaïl, R., Charriere, B., Abassi, A., Masque, P., et al. (2001). Biotracers and geotracers of depositional events in NW Mediterranean margin over the past two centuries. *Oceanologica Acta* **24**(6): 581-597.
- Gobeil, C. et Cossa, D. (1993). Mercury in sediments and sediment pore-water in the Laurentian trough. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **50**(8): 1794-1800.
- Gobeil, C., Johnson, W. K., Macdonald, R. W. et Wong, C. S. (1995). Sources and burden of lead in St-Laurence estuary sediments - isotopic evidence. *Environmental Science & Technology* **29**(1): 193-201.
- Gobeil, C., MacDonald, R. W. et Sundby, B. (1997). Diagenetic separation of cadmium and manganese in suboxic continental margin sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **61**(21): 4647-4654.
- Gobeil C. et Silverberg N. (1987). Mobility of Pb in Laurentian Trough sediments. *EOS*. **68**: 50.
- Goedicke, T. R. (1973). Distribution of surface currents and drift along the central continental shelf of Lebanon as related to pollution. *Rep. C.N.R.S., Beyrouth: 3p*.
- Gogou, A., Bouloubassi, I. et Stephanou, E. G. (2000). Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry* **68**(4): 265-282.
- Gogou, A., Stratigakis, N., Kanakidou, M. et Stephanou, E. G. (1996). Organic aerosols in Eastern Mediterranean: Components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry* **25**(1-2): 79-96.
- Goldberg, E. D. (1963). Geochronology with Pb. In: *Radioactive Dating*. I.A.E.A. Vienna: 121 - 131.
- Goldberg, E. D. (1975). The mussel watch. *Marine Pollution Bulletin* **6**: 111-113.

- Gomez-Gutierrez, A., Garnacho, E., Bayona, J. M. et Albaiges, J. (2007). Assessment of the Mediterranean sediments contamination by persistent organic pollutants. *Environmental Pollution* **148**(2): 396-408.
- Gonul, L. T. et Kucuksezgin, F. (2012). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from the Eastern Aegean: assessment and source recognition of petroleum hydrocarbons. *Environmental Science and Pollution Research* **19**(1): 31-41.
- Goudie, A. S. et Middleton, N. J. (2001). Saharan dust storms: nature and consequences. *Earth-Science Reviews* **56**(1-4): 179-204.
- GreenLine (2007). Lebanon oil spill July 2006 – July 2007, Report compiled by Green Line Association, a Lebanese Non-Governmental Organization.
- Grice, K., Lu, H., Atahan, P., Asif, M., Hallmann, C., et al. (2009). New insights into the origin of perylene in geological samples. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **73**(21): 6531-6543.
- Grimalt, J., Albaiges, J., Sicre, M. A., Marty, J. C. et Saliot, A. (1988). Aerosol transport of polynuclear aromatic hydrocarbons over the Mediterranean Sea. *Naturwissenschaften* **75**(1): 39-42.
- Grimalt, J., Marfil, C. et Albaiges, J. (1984). Analysis of hydrocarbons in aquatic sediments .1. sample handling and extraction. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **18**(3): 183-194.
- Grimalt, J. O., van Drooge, B. L., Ribes, A., Vilanova, R. M., Fernandez, P., et al. (2004). Persistent organochlorine compounds in soils and sediments of European high altitude mountain lakes. *Chemosphere* **54**(10): 1549-1561.
- Grimmer, G., Jacob, J., Naujack, K. W. et Dettbarn, G. (1983). Determination of polycyclic aromatic compounds emitted from brown-coal-fired residential stoves by gas-chromatography mass-spectrometry. *Analytical Chemistry* **55**(6): 892-900.
- Gschwend, P. M. et Hites, R. A. (1981). Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the Northern United-States. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **45**(12): 2359-2367.
- Guieu, C., Loye-Pilot, M. D., Ridame, C. et Thomas, C. (2002). Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **107**(D15).
- Guieu, C., Martin, J. M., Thomas, A. J. et Elbazpoulichet, F. (1991). Atmospheric versus river input of metals to the Gulf of Lions - Total concentrations, partitionning and fluxes. *Marine Pollution Bulletin* **22**(4): 176-183.
- Guinan, J., Charlesworth, M., Service, M. et Oliver, T. (2001). Sources and geochemical constraints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of two Northern Irish Sea-loughs. *Marine Pollution Bulletin* **42**(11): 1073-1081.
- Guiot, N. et Tronczyński, J. (2007). Analysis report: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seven species of fish from Lebanon coast, Ifremer-NCMS.
- Gunther, A. J., Davis, J. A., Hardin, D. D., Gold, J., Bell, D., et al. (1999). Long-term bioaccumulation monitoring with transplanted bivalves in the San Francisco Estuary. *Marine Pollution Bulletin* **38**(3): 170-181.
- Gustafsson, O. et Gschwend, P. M. (1997). Soot as a strong partition medium for polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic systems. *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*. R. P. Eganhouse. **671**: 365-381.
- Halim, Y. (1991). The impact of human alterations of the hydrological cycle on ocean margins. *Ocean Margin Processes in Global Change* R. F. A. Mantoura, Martin, J.-M., Wollast, R. Dahlem Konferenzen, Wiley, Chichester: 301-328.



- Harlavan, Y., Almogi-Labin, A. et Herut, B. (2010). Tracing Natural and Anthropogenic Pb in Sediments along the Mediterranean Coast of Israel Using Pb Isotopes. *Environmental Science & Technology* **44**(17): 6576-6582.
- Hatzianestis, I. et Botsou, F. (2005). Distribution of organochlorinated compounds in Saronikos gulf sediments. 9th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes Isl, GREECE.
- Hecht, A., Pinaridi, N. et Robinson, A. R. (1988). Currents, water masses, eddies and jets in the Mediterranean Levantine basin. *Journal of Physical Oceanography* **18**(10): 1320-1353.
- Hedges, J. I., Hu, F. S., Devol, A. H., Hartnett, H. E., Tsamakis, E., et al. (1999). Sedimentary organic matter preservation: A test for selective degradation under oxic conditions. *American Journal of Science* **299**(7-9): 529-555.
- Heimbürger, L.-E., Cossa, D., Thibodeau, B., Khripounoff, A., Mas, V., et al. (2012). Natural and anthropogenic trace metals in sediments of the Ligurian Sea (Northwestern Mediterranean). *Chemical Geology* **291**: 141-151.
- Herut, B., Almogi-Labin, A., Jannink, N. et Gertman, I. (2000). The seasonal dynamics of nutrient and chlorophyll a concentrations on the SE Mediterranean shelf-slope. *Oceanologica Acta* **23**: 771-782.
- Herut, B., Hornung, H., Krom, M. D., Kress, N. et Cohen, Y. (1993). Trace-metals in shallow sediments from the Mediterranean coastal region of Israel. *Marine Pollution Bulletin* **26**(12): 675-682.
- Herut, B., Kress, N., Shefer, E. et Hornung, H. (1999). Trace element levels in mollusks from clean and polluted coastal marine sites in the Mediterranean, Red and North Seas. *Helgoland Marine Research* **53**(3-4): 154-162.
- Hites, R. A., Laflamme, R. E. et Farrington, J. W. (1977). Sedimentary polycyclic aromatic-hydrocarbons - historical record. *Science* **198**(4319): 829-831.
- Howard, P. H. (1991). Handbook of environmental degradation rates. 121 South Main Street, Chelsea, Lewis Publishers, Inc.
- Hurley, J. P., Krabbenhoft, D. P., Babiarz, C. L. et Andren, A. W. (1994). Cycling of mercury across the sediment-water interface in seepage lakes. Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs. L. A. Baker. **237**: 425-449.
- Hylander, L. D. et Meili, M. (2003). 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *Science of the Total Environment* **304**(1-3): 13-27.
- Iglesias-Rodriguez, M. D., Halloran, P. R., Rickaby, R. E. M., Hall, I. R., Colmenero-Hidalgo, E., et al. (2008). Phytoplankton calcification in a high-CO<sub>2</sub> world. *Science* **320**(5874): 336-340.
- Incarbona, A., Ziveri, P., Di Stefano, E., Lirer, F., Mortyn, G., et al. (2010). The Impact of the Little Ice Age on Coccolithophores in the Central Mediterranean Sea. *Climate of the Past* **6**(6): 795-805.
- IndexMundi. from <http://www.indexmundi.com/fr/>.
- IPCS (1998). Environmental Health Criteria 202. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. Geneva, World Health Organization.
- Issar, A. S. (1998). Climate change and history during the Holocene in the eastern Mediterranean region. Water, Environment Society in Times of Climate Change. A. S. Issar and N. Brown. Kluwer Academic Publisher: 113-128.
- Ivanovich, M. et Harmon, R. S. (1992). Uranium-series disequilibrium : applications to earth, marine and environmental sciences. Oxford, Clarendon press.
- Iwata, H., Tanabe, S., Sakal, N. et Tatsukawa, R. (1993). Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate. *Environmental Science & Technology* **27**(6): 1080-1098.

- Jarvis, I., Murphy, A. M. et Gale, A. S. (2001). Geochemistry of pelagic and hemipelagic carbonates: criteria for identifying systems tracts and sea-level change. *Journal of the Geological Society* **158**: 685-696.
- Jenkins, B. M. J., A. D.; Turn, S. Q.; Williams, R. B. (1996). Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning. *Environ. Sci. Technol* **30**: 2462-2469.
- Johansson, L. S. L., B.; Gustavsson, L.; Cooper, D.; Tullin, C.; Potter, A. (2004). Emission characteristics of modern and old-type residential boilers fired with wood logs and wood pellets. *Atmospheric Environ.* **38**: 4183-4195.
- Johnsen, A. R., Wick, L. Y. et Harms, H. (2005). Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution* **133**(1): 71-84.
- Kallos, G., Astitha, M., Katsafados, P. et Spyrou, C. (2007). Long-range transport of anthropogenically and naturally produced particulate matter in the Mediterranean and North Atlantic: Current state of knowledge. *Journal of Applied Meteorology and Climatology* **46**(8): 1230-1251.
- Kallos, G., Kotroni, V., Lagouvardos, K. et Papadopoulos, A. (1998). On the long-range transport of air pollutants from Europe to Africa. *Geophysical Research Letters* **25**(5): 619-622.
- Kansanen, P. H., Jaakkola, T., Kulmala, S. et Suutarinen, R. (1991). Sedimentation and distribution of gamma-emitting radionuclides in bottom sediments of southern lake Pajanne, Finland, after the Chernobyl accident. *Hydrobiologia* **222**(2): 121-140.
- Karickhoff, S. W. (1981). On the sorption of neutral organic solutes in soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **29**(2): 424-425.
- Karickhoff, S. W., Brown, D. S. et Scott, T. A. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research* **13**(3): 241-248.
- Katsev, S., Sundby, B. et Mucci, A. (2006). Modeling vertical excursions of the redox boundary in sediments: Application to deep basins of the Arctic Ocean. *Limnology and Oceanography* **51**(4): 1581-1593.
- Katsoulis, B. D. et Whelpdale, D. M. (1990). Atmospheric sulfur and nitrogen budgets for Southeast Europe. *Atmospheric Environment Part a-General Topics* **24**(12): 2959-2970.
- Keil, R. G., Tsamakis, E., Fuh, C. B., Giddings, J. C. et Hedges, J. I. (1994). Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments - hydrodynamic separation using splitt fractionation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **58**(2): 879-893.
- Kelly, C., Santillo, D., Johnston, P., Fayad, G., Baker, K. L., et al. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters from coastal waters of the Lebanon 10 months after the Jiyeh oil spill in 2006. *Marine Pollution Bulletin* **56**(6): 1215-1218.
- Kersten, M. et Smedes, F. (2002). Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *Journal of Environmental Monitoring* **4**(1): 109-115.
- Khairy, M. A., Kolb, M., Mostafa, A. R., El-Fiky, A. et Bahadir, M. (2009). Risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in a Mediterranean semi-enclosed basin affected by human activities (Abu Qir Bay, Egypt). *Journal of Hazardous Materials* **170**(1): 389-397.
- Khalaf, G., Nakhlé, K., Abboud-Abi Saab, M., Tronczynski, J., Mouawad, R., et al. (2006a). Preliminary results of the oil spill impact on lebanese coastal waters. *Lebanese Science Journal* **7**(2).
- Khalaf, G., Nakhle, K., Guiot, N. et J., T. (2006b). Draft report: Fish muscles and mollusk mussels contamination by PAHs after Jiyeh oil spill in Lebanon, Ifremer-NCMS.

- Khalaf, G., Nakhle, K., Guiot, N. et Tronczynski, J. (2006c). Rapport préliminaire: analyse du fioul de Jiyeh- marée noire du Liban, Ifremer-NCMS.
- Kocak, M., Nimmo, M., Kubilay, N. et Herut, B. (2004). Spatio-temporal aerosol trace metal concentrations and sources in the Levantine Basin of the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* **38**(14): 2133-2144.
- Kock, W., Kramer, J. M. (1994). Active bio-monitoring (ABM) by translocation of bivalve mollusks. In: Bio-monitoring of coastal waters and estuarines K. J. M. Kramer. Orlando: CRC: 51-84.
- Komarek, M., Ettler, V., Chrastny, V. et Mihaljevic, M. (2008). Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International* **34**(4): 562-577.
- Kottke, M., Grieser, J., Beck, C., Rudolf, B. et Rubel, F. (2006). World map of the Koppen-Geiger climate classification updated. *Meteorologische Zeitschrift* **15**(3): 259-263.
- Kouzayha, A. (2011). Développement des méthodes analytiques pour la détection et la quantification de traces des HAP et de pesticides dans l'eau. Application à l'étude de la qualité des eaux libanaises. Talence, Bordeaux I.
- Krom, M. D., Brenner, S., Kress, N., Neori, A. et Gordon, L. I. (1993). Nutrient distributions during an annual cycle across a warm core eddy from the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers* **40**(4): 805-825.
- Krom, M. D., Cliff, R. A., Eijssink, L. M., Herut, B. et Chester, R. (1999a). The characterisation of Saharan dusts and Nile particulate matter in surface sediments from the Levantine basin using Sr isotopes. *Marine Geology* **155**(3-4): 319-330.
- Krom, M. D., Herut, B. et Mantoura, R. F. C. (2004). Nutrient budget for the Eastern Mediterranean: Implications for phosphorus limitation. *Limnology and Oceanography* **49**(5): 1582-1592.
- Krom, M. D., Kaufman, A. et Hornung, H. (1994). Industrial mercury in combination with natural Pb-210 as time-dependent tracers of sedimentation and mercury removal from Haifa Bay, Israel. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **38**(6): 625-642.
- Krom, M. D., Kress, N., Brenner, S. et Gordon, L. I. (1991). Phosphorus limitation of primary productivity in the Eastern Mediterranean Sea. *Limnology and Oceanography* **36**(3): 424-432.
- Krom, M. D., Michard, A., Cliff, R. A. et Strohle, K. (1999b). Sources of sediment to the Ionian Sea and western Levantine basin of the Eastern Mediterranean during S-1 sapropel times. *Marine Geology* **160**(1-2): 45-61.
- Krom, M. D., Woodward, E. M. S., Herut, B., Kress, N., Carbo, P., et al. (2005). Nutrient cycling in the south east Levantine basin of the eastern Mediterranean: Results from a phosphorus starved system. *Deep-Sea Research Part Ii-Topical Studies in Oceanography* **52**(22-23): 2879-2896.
- Laflamme, R. E. et Hites, R. A. (1978). Global distribution of polycyclic aromatic-hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **42**(3): 289-303.
- Lamborg, C. H., Fitzgerald, W. F., Damman, A. W. H., Benoit, J. M., Balcom, P. H., et al. (2002). Modern and historic atmospheric mercury fluxes in both hemispheres: Global and regional mercury cycling implications. *Global Biogeochemical Cycles* **16**(4).
- Langer, G., Nehrke, G., Probert, I., Ly, J., Ziveri, P. (2009). Strain-specific responses of *Emiliania huxleyi* to changing seawater carbonate chemistry. *Biogeosciences* **6**: 2637-2646.
- Law, R. J. et Biscaya, J. L. (1994). Polycyclic aromatic-hydrocarbons (PAH) - Problems and progress in sampling, analysis and interpretation. *Marine Pollution Bulletin* **29**(4-5): 235-241.

- Law, R. J., Kelly, C., Baker, K., Jones, J., McIntosh, A. D., et al. (2002). Toxic equivalency factors for PAH and their applicability in shellfish pollution monitoring studies. *Journal of Environmental Monitoring* **4**(3): 383-388.
- Law, R. J., Kelly, C. A. et Nicholson, M. D. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in shellfish affected by the Sea Empress oil spill in Wales in 1996. *Polycyclic Aromatic Compounds* **17**(1-4): 229-239.
- Le Roux, G., Veron, A. et Morhange, C. (2003). Geochemical evidences of early anthropogenic activity in harbour sediments from Sidon. *Archeology and History in Lebanon*(18): 115 - 119.
- Léaute, F. (2008). Biogéochimie des contaminants organiques - HAP, PCB et pesticides organochlores dans les sédiments de l'étang de Thau. Sciences de l'environnement. Paris, Université Pierre et Marie Curie. **PhD**: 255.
- Lee, R. G. M. C., P.; Jones, J. L.; Jones, K. C.; Lohmann, R. (2005). Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM10 from the domestic burning of coal and wood in the UK. *Environ. Sci. Technol.* **39**: 1436-1447.
- Lemieux, P. M. L., C. C.; Santoianni, D. A. (2004). Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review, *Progress in Energy and Combustion Science* **30**: 1-32.
- Leroy, S. et Dupont, L. (1994). Development of vegetation and continental aridity in Northwestern Africa during the late Pliocene - the pollen record of ODP site -658. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **109**(2-4): 295-316.
- Li, Y. H. et Schoonmaker, J. E. (2003). Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments. *Treatise on Geochemistry*. D. H. Editors-in-Chief: Heinrich and K. T. Karl. Oxford, Pergamon: 1-35.
- Lima, A. L. C., Eglinton, T. I. et Reddy, C. M. (2003). High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century. *Environmental Science & Technology* **37**(1): 53-61.
- Lima, A. L. C., Farrington, J. W. et Reddy, C. M. (2005). Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment - A review. *Environmental Forensics* **6**(2): 109-131.
- Lion, L. W., Altmann, R. S. et Leckie, J. O. (1982). Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter - Evaluation of contributions of Fe/Mn oxide and organic-surface coatings. *Environmental Science & Technology* **16**(10): 660-666.
- Lipiatou, E. et Albaiges, J. (1994). Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the Northwestern Mediterranean Sea - comparison with the Rhone river input. *Marine Chemistry* **46**(1-2): 153-164.
- Lipiatou, E., Hecky, R.E., Eisenreich, S.J., Lockhart, L., Muir, D., Wilkinson, P., (1996). Recent ecosystem changes in Lake Victoria reflected in sedimentary natural and anthropogenic organic compounds. *The Limnology, Climatology and Paleoclimatology of the East African Rift Lakes*. T. C. Johnson, Odada, E.O. Amsterdam, Gordon and Breach: 523-541.
- Lipiatou, E., Marty, J. C. et Saliot, A. (1993). Sediment trap fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean-Sea. *Marine Chemistry* **44**(1): 43-54.
- Lipiatou, E. et Saliot, A. (1991a). Fluxes and transport of anthropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the Western Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* **32**(1): 51-71.
- Lipiatou, E. et Saliot, A. (1991b). Hydrocarbon contamination of the Rhone Delta and Western Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin* **22**(6): 297-304.

- Lipiatou, E. et Saliot, A. (1992). Biogenic aromatic hydrocarbon geochemistry in the Rhone River delta and in surface sediments from the open North-Western Mediterranean Sea. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **34**(5): 515-531.
- Lipiatou, E., Tolosa, I., Simo, R., Bouloubassi, I., Dachs, J., et al. (1997). Mass budget and dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* **44**(3-4): 881-905.
- Loÿe-Pilot, M. D., Martin, J. M. et Morelli, J. (1986). Influence of Saharan dust on the rain acidity, atmospheric input to the Mediterranean. *Nature* **321**: 427-428.
- Loring, D. H. et Rantala, R. T. T. (1990). Sediments and suspended particulate matter: total and partial methods of digestion. *ICES Tech. Mar. Environ. Sci.* **9**: 14.
- Loring, D. H. et Rantala, R. T. T. (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews* **32**(4): 235-283.
- Luck, J. M. et Ben Othman, D. (1998). Geochemistry and water dynamics II. Trace metals and Pb-Sr isotopes as tracers of water movements and erosion processes. *Chemical Geology* **150**(3-4): 263-282.
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M. et Heussner, S. (2009). River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades? *Progress in Oceanography* **80**(3-4): 199-217.
- Luo, X. J., Chen, S. J., Mai, B. X., Yang, Q. S., Sheng, G. Y., et al. (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China. *Environmental Pollution* **139**(1): 9-20.
- Luria, M., Peleg, M., Sharf, G., TovAlper, D. S., Spitz, N., et al. (1996). Atmospheric sulfur over the east Mediterranean region. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **101**(D20): 25917-25930.
- Macdonald, R. W., Johannessen, S. C., Gobeil, C., Wright, C., Burd, B., et al. (2008). Sediment redox tracers in Strait of Georgia sediments - Can they inform us of the loadings of organic carbon from municipal wastewater? *Marine Environmental Research* **66**: S87-S100.
- Mackenzie, F. T., Ed. (2003). Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks. Treatise on Geochemistry. Oxford, Elsevier-Pergamon.
- Malanotte-Rizzoli, P. et Emereev, V., Eds. (1998). The Eastern Mediterranean as laboratory basin for the assessment of contrasting ecosystems, NATO science series.
- Malanotte-Rizzoli, P., Manca, B. B., Marullo, S., d'Alacala, M. R., Roether, W., et al. (2003). The Levantine Intermediate Water Experiment (LIWEX) Group: Levantine basin - A laboratory for multiple water mass formation processes. *Journal of Geophysical Research-Oceans* **108**(C9).
- Marchand, M., Vas, D., Duursma, E., (1975). Résidus de DDTet de Polychlorobiphényles (PCB) dans les moules, le sédiment et le plancton de la cote nord ouest Méditerranéenne. Iles Journées d'Etudes Pollutions, C.I.E.S.M. Monaco: 171-174.
- Mariotti, A., Gadel, F., Giresse, P. et Kingamouzeo (1991). Carbon isotope composition and geochemistry of particulate organic matter in the Congo River (Central Africa) - Application to the study of quaternary sediments off the mouth of the river. *Chemical Geology* **86**(4): 345-357.
- Mariotti, A. et Peterschmitt, E. (1994). Forest savanna ecotone dynamics in India as revealed by carbon isotope ratios of soil organic matter. *Oecologia* **97**(4): 475-480.
- Markaki, Z., Oikonomou, K., Kocak, M., Kouvarakis, G., Chaniotaki, A., et al. (2003). Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, eastern Mediterranean: Spatial and temporal variability and its role in seawater productivity. *Limnology and Oceanography* **48**(4): 1557-1568.

- Marriner, N., Morhange, C., Borschneck, D. et Flux, C. (2011). Holocene sedimentary sources in southern Lebanon, Eastern Mediterranean. *Quaternary International* **in press**.
- Martin, J., Sanchez-Cabeza, J. A., Eriksson, M., Levy, I. et Miquel, J. C. (2009). Recent accumulation of trace metals in sediments at the DYFAMED site (Northwestern Mediterranean Sea). *Marine Pollution Bulletin* **59**(4-7): 146-153.
- Martinelli, M. T., A.; Luise, E.; Sauer, T. C.; Neff, J. M.; et Douglas, G. S. (1995). In Proceedings of the 1995 International Oil Spill Conference; American Petroleum Institute, Washington, DC.
- Martinez-Gomez, C., Vethaak, A. D., Hylland, K., Burgeot, T., Kohler, A., et al. (2010). A guide to toxicity assessment and monitoring effects at lower levels of biological organization following marine oil spills in European waters. *Ices Journal of Marine Science* **67**(6): 1105-1118.
- Marty, J. C., Tissier, M. J. et Saliot, A. (1984). Gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from the marine atmosphere. *Atmospheric Environment* **18**(10): 2183-2190.
- Masclet, P., Hoyau, V., Jaffrezo, J. et Legrand, M. (1995). Evidence for the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in the polar atmosphere and in the polar ice of Greenland. *Analysis* **23**(6): 250-252.
- Masclet, P., Nikolau, K. et Mouvier, G. (1984). Identification des sources d'hydrocarbures aromatiques polycycliques particulaires dans l'atmosphère urbaine In Physico-Chemical behavior of atmospheric pollutant. Proceeding of the third European Symposium, Varese, Italy.
- Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., Hurley, J., Hanson, A. K., Donaghay, P. L., et al. (1993). Mercury biogeochemical cycling in a stratified estuary. *Limnology and Oceanography* **38**(6): 1227-1241.
- Mason, R. P., Fitzgerald, W. F. et Morel, F. M. M. (1994). The biogeochemical cycling of elemental mercury - anthropogenic influences *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **58**(15): 3191-3198.
- Mason, R. P. et Gill, G. A. (2005). Mercury in the marine environment. Mercury Sources, Measurements, Cycles, and Effects. M. B. Parsons and J. B. Percival. Halifax, Nova Scotia, Canada, Mineralogical Association of Canada. **34**: 179-216.
- Masque, P. (1999). Estudi del comportament del <sup>210</sup>Pb i el <sup>210</sup>Po en el mar catalonoblear i el seu us con radiotracadors, Universitat Autonoma de Barcelona.
- Masque, P., Fabres, J., Canals, M., Sanchez-Cabeza, J. A., Sanchez-Vidal, A., et al. (2003). Accumulation rates of major constituents of hemipelagic sediments in the deep Alboran Sea: a centennial perspective of sedimentary dynamics. *Marine Geology* **193**(3-4): 207-233.
- Mayer, L. M. (1994). Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **58**(4): 1271-1284.
- Mazeas, L., Budzinski, H. et Raymond, N. (2002). Absence of stable carbon isotope fractionation of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbons during aerobic bacterial biodegradation. *Organic Geochemistry* **33**(11): 1259-1272.
- McDonald, D. (1997). The late quaternary history of primary productivity in the subarctic East Pacific, The University of British Columbia. **PhD**.
- McDonald, R. D. Z., B.; Fujita, E. M.; Sagebiel, J. C.; Chow, J. C.; Watson, J. G (2000). Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion. *Environ. Sci. Technol.* **34**: 2080-2091.
- McGroddy, S. E., Farrington, J. W. et Gschwend, P. M. (1996). Comparison of the in situ and desorption sediment-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and

- polychlorinated biphenyls (vol 30, pg 172, 1996). *Environmental Science & Technology* **30**(8): 2660-2660.
- Megens, L., van der Plicht, J., de Leeuw, J. W. et Smedes, F. (2002). Stable carbon and radiocarbon isotope compositions of particle size fractions to determine origins of sedimentary organic matter in an estuary. *Organic Geochemistry* **33**(8): 945-952.
- Menzel, D., Schouten, S., van Bergen, P. F. et Damste, J. S. S. (2004). Higher plant vegetation changes during Pliocene sapropel formation. *Organic Geochemistry* **35**(11-12): 1343-1353.
- Meyers, P. A. (1997). Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry* **27**(5-6): 213-250.
- Meyers, P. A., Silliman, J. E. et Shaw, T. J. (1996). Effects of turbidity flows on organic matter accumulation, sulfate reduction, and methane generation in deep-sea sediments on the Iberia Abyssal Plain. *Organic Geochemistry* **25**(1-2): 69-78.
- Michel, H. (1999). Séparation par chromatographie séquentielle des éléments américium, plutonium et neptunium: application à l'étude de la migration des transuraniens dans un système lacustre européen. France, Université de Nice.
- Migon, C., Morelli, J., Nicolas, E. et Copinmontegut, G. (1991). Evaluation of total atmospheric deposition of Pb, Cd and Zn to the Ligurian Sea. *Science of the Total Environment* **105**: 135-148.
- Migon, C., Robin, T., Dufour, A. et Gentili, B. (2008). Decrease of lead concentrations in the Western Mediterranean atmosphere during the last 20 years. *Atmospheric Environment* **42**(4): 815-821.
- Migon, C., Sandroni, V. et Bethoux, J. P. (2001). Atmospheric input of anthropogenic phosphorus to the northwest Mediterranean under oligotrophic conditions. *Marine Environmental Research* **52**(5): 413-426.
- Millan, M. M., Salvador, R., Mantilla, E. et Kallos, G. (1997). Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **102**(D7): 8811-8823.
- Millot, C. et Taupier-Letage, I. (2005). Circulation in the Mediterranean Sea. The Handbook of Environmental chemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg **5**: 29-66.
- Miralles, J., Radakovitch, O. et Aloisi, J. C. (2005). Pb-210 sedimentation rates from the Northwestern Mediterranean margin. *Marine Geology* **216**(3): 155-167.
- Miralles, J., Veron, A. J., Radakovitch, O., Deschamps, P., Tremblay, T., et al. (2006). Atmospheric lead fallout over the last century recorded in Gulf of Lions sediments (Mediterranean Sea). *Marine Pollution Bulletin* **52**(11): 1364-1371.
- Mirza, R., Mohammadi, M., Sohrab, A. D., Safahieh, A., Savari, A., et al. (2012). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seawater, Sediment, and Rock Oyster *Saccostrea cucullata* from the Northern Part of the Persian Gulf (Bushehr Province). *Water Air and Soil Pollution* **223**(1): 189-198.
- MoE. Oil spill catastrophe- July 2006. from <http://www.moe.gov.lb/oilspill2006/>.
- MoE/DAR (1996). Ministry of Environment. National Industrial Waste Management Plan. Phase II Report: Preparation of the National Industrial Waste management Plan. Volume 1: Main Report. Prepared by Dar Al Handasah.
- Molero, J., Sanchez-Cabeza, J.A., Merino, J., Mitchell, P.I., et Vidal-Quadras, A. (1999). Impact of <sup>134</sup>Cs and <sup>137</sup>Cs from the Chernobyl reactor accident on the Spanish Mediterranean marine environment *J. Environ. Radioact* **43**: 357-370.
- Morford, J. L., Kalnejais, L. H., Helman, P., Yen, G. et Reinard, M. (2008). Geochemical cycling of silver in marine sediments along an offshore transect. *Marine Chemistry* **110**(1-2): 77-88.

- Munsch, C., Tronczyński, J., Héas-Moisan, K., Guiot, N. et Truquet, I., Eds. (2005). Analyse de contaminants organique (PCB, OCP, HAP) dans les organismes marins. Série: Méthodes d'analyse en milieu marin.
- Muresan, B., Cossa, D., Jezequel, D., Prevot, F. et Kerbellec, S. (2007). The biogeochemistry of mercury at the sediment-water interface in the Thau lagoon. 1. Partition and speciation. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **72**(3): 472-484.
- Mzoughi, N. et Chouba, L. (2011). Distribution of trace metals, aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment cores from the Sicily Channel and the Gulf of Tunis (south-western Mediterranean Sea). *Environmental Technology* **32**(1): 43-54.
- Nakhlé, K. (2003). Le mercure, le cadmium et le plomb dans les eaux littorales libanaises: apports et suivi au moyen de bioindicateurs quantitatifs (éponges, bivalves et gastéropodes), Université Paris 7. **PhD**.
- Nassif, N. (2004). Pollutions chimiques en milieu marin: essai de modélisation et approche réglementaire. Ecole doctorale de Chimie analytique. Paris-Grignon, Institut National Agronomique. **PhD**.
- Neff, J. M. (1979). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment : source, fates and biological effects, Applied Science Publishers.
- Neff, J. M. (2002). Bioaccumulation in marine organisms : effects from contaminants from oil well produced water, Elsevier (2002).
- Neff, J. M. et Burns, W. A. (1996). Estimation of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in the water column based on tissue residues in mussels and salmon: An equilibrium partitioning approach. *Environmental Toxicology and Chemistry* **15**(12): 2240-2253.
- Negrel, P., Kloppmann, W., Garcin, M. et Giot, D. (2004). Lead isotope signatures of Holocene fluvial sediments from the Loire River valley. *Applied Geochemistry* **19**(6): 957-972.
- Nicholson, S. E. (1980). Saharan climates in historic times. The Sahara and the Nile. M. A. J. Williams, Faure, H. Balkema, Rotterdam: 173-200.
- Nisbet, I. C. T. et Lagoy, P. K. (1992). Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic-hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **16**(3): 290-300.
- Nixon, S. W. (2003). Replacing the Nile: Are anthropogenic nutrients providing the fertility once brought to the Mediterranean by a great river? *Ambio* **32**(1): 30-39.
- Nixon, S. W. (2004). The artificial Nile (vol 92, pg 158, 2004). *American Scientist* **92**(3): 205-205.
- Noaa. from <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>.
- Novak, M., Emmanuel, S., Vile, M. A., Erel, Y., Veron, A., et al. (2003). Origin of lead in eight central European peat bogs determined from isotope ratios, strengths, and operation times of regional pollution sources. *Environmental Science & Technology* **37**(3): 437-445.
- Nriagu, J. O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace-metals. *Nature* **338**(6210): 47-49.
- Nriagu, J. O. (1998). Tales told in lead (vol 281, pg 1622, 1998). *Science* **282**(5386): 51-51.
- Nriagu, J. O. et Pacyna, J. M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace-metals. *Nature* **333**(6169): 134-139.
- Oanh, N. T. K. N., L.; Phyu, Y. L (2002). Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons, toxicity, and mutagenicity from domestic cooking using sawdust briquettes, wood, and kerosene. *Environ. Sci. Technol.* **36**: 833-839.



- Ogrinc, N., Fontolan, G., Faganeli, J. et Covelli, S. (2005). Carbon and nitrogen isotope compositions of organic matter in coastal marine sediments (the Gulf of Trieste, N Adriatic Sea): indicators of sources and preservation. *Marine Chemistry* **95**(3-4): 163-181.
- Ogrinc, N., Monperrus, M., Kotnik, J., Fajon, V., Vidimova, K., et al. (2007). Distribution of mercury and methylmercury in deep-sea surficial sediments of the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* **107**(1): 31-48.
- Oren, O. H. (1970). The Suez canal and the Aswan high dam: Their effect on the Mediterranean. *Under. Sci. Technol. J.* **12**: 222-229.
- Oros, D. R. et Ross, J. R. M. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in bivalves from the San Francisco estuary: Spatial distributions, temporal trends, and sources (1993-2001). *Marine Environmental Research* **60**(4): 466-488.
- Osaki, S., Sugihara, S., N., M. et Y., M. (1997). biodiffusion of <sup>7</sup>Be and <sup>210</sup>Pb in intertidal estuarine sediment. *J. Environ. Radioactiv.*(37): 55 - 71.
- Osibanjo, C. B., D. Calamari, N. Kaba, I.L. Mbome, H. Naeve, P.B.O. Ochumba et M.A.H. Saad. (1994). Archives de documents de la FAO. Substances d'hydrocarbures chlorés. from <http://www.fao.org/docrep/005/V3640F/V3640F06.htm>.
- Othman, I., Al-Masri, M. et Al-Rayyes, A. H. (2000). Sedimentation rates and pollution history of the eastern Mediterranean Sea: Syrian coast. *Science of the Total Environment* **248**(1): 27-35.
- Pacyna, J. M., Breivik, K., Munch, J. et Fudala, J. (2003). European atmospheric emissions of selected persistent organic pollutants, 1970-1995. *Atmospheric Environment* **37**: S119-S131.
- Pacyna, J. M., Pacyna, E. G. et Aas, W. (2009). Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium. *Atmospheric Environment* **43**(1): 117-127.
- Page, D. S., Boehm, P. D., Brown, J. S., Neff, J. M., Burns, W. A., et al. (2005). Mussels document loss of bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and the return to baseline conditions for oiled shorelines in Prince William Sound, Alaska. *Marine Environmental Research* **60**(4): 422-436.
- Papucci, C., Charmasson, S., Delfanti, R., Gasco, C., Mitchell, P., et al. (1996). Time evolution and levels of man-made radioactivity in the Mediterranean Sea. Radionuclides in the Oceans. P. Gueniat, Germain, P., Metivier, H. Les Ulis: 177-197.
- Paszczka, H. (2003). Konferencje Górnictwo węgla kamiennego w Polsce w 2003 roku oraz strategia funkcjonowania sektora w latach 2004-2010; presented at the International Mining Forum. from <http://www.teberia.pl/news.php?id=1150>.
- Peterson, C. H., Rice, S. D., Short, J. W., Esler, D., Bodkin, J. L., et al. (2003). Long-term ecosystem response to the Exxon Valdez oil spill. *Science* **302**(5653): 2082-2086.
- Petit, D., Mennessier, J. P. et Lamberts, L. (1984). Stable lead isotopes in pond sediments as tracer of past and present atmospheric lead pollution in Belgium. *Atmospheric Environment* **18**(6): 1189-1193.
- Piccardo, M. T., Coradeghini, R. et Valerio, F. (2001). Polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in native and caged mussels. *Marine Pollution Bulletin* **42**(10): 951-956.
- Piper, D. Z. (1994). Seawater as the source of minor elements in black shales, phosphorites and other sedimentary rocks. *Chemical Geology* **114**(1-2): 95-114.
- Piper, D. Z. et Dean, W. E. (2002). Trace-element deposition in the Cariaco Basin, Venezuela Shelf, under sulfate-reducing conditions: A history of the local hydrography and global climate, 20 ka to the present, U.S. Geol. Surv. Prof. Pap: 41.
- Pirrone, N., Costa, P. et Pacyna, J. M. (1999). Past, current and projected atmospheric emissions of trace elements in the Mediterranean region. *Water Science and Technology* **39**(12): 1-7.

- Pirrone, N., Ferrara, R., Hedgecock, I. M., Kallos, G., Mamane, Y., et al. (2003). Dynamic processes of mercury over the Mediterranean region: results from the Mediterranean Atmospheric Mercury Cycle System (MAMCS) project. *Atmospheric Environment* **37**: S21-S39.
- PlanBleu (2000). LIBAN- Enjeux et politiques d'environnement et de développement durable.
- Plata, D. L., Sharpless, C. M. et Reddy, C. M. (2008). Photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil films. *Environmental Science & Technology* **42**(7): 2432-2438.
- Porte, C. et J., A. (1993). Bioaccumulation patterns of hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bivalves, crustaceans and fish. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **26**: 273-281.
- Prado, G., and Lahaye, J. (1982). Mechanisms of PAH formation and destruction in flames: Relation to organic particulate emissions. Mobile source emissions including polycyclic organic species. D. Rondia, M. Cooke and R. Haroz. Liege, Belgium: 259-275.
- Puche Riart, O., Mazadiego-Martínez, L. F. et Jordá Bordehore, L. (2003). Mercury mining museums. *Historical Metallurgy* **96**(1070): 80 - 82.
- Radakovitch, O., Charmasson, S., Arnaud, M. et Bouisset, P. (1999). Pb-210 and caesium accumulation in the Rhone delta sediments. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **48**(1): 77-92.
- Radakovitch, O., Sanchez-Cabeza, J. A., Abassi, A., Masque, P. et Heussner, S. (2003). Meso and small-scale variations of Pb-210 fluxes on the Northwestern Mediterranean continental margins. *Continental Shelf Research* **23**(7): 693-715.
- Ramdahl, T. (1983). Retene - A molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature* **306**(5943): 580-583.
- Raoux, C. a. G., P. (1993). Mechanism model of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination of marine coastal sediments from the Mediterranean Sea
- Polycyclic aromatic compounds: synthesis, properties, analytical measurements, occurrence and biological effects., e. P. G. a. M. Lamotte. London, Gordon and Breach Science Publishers: 443 - 450.
- Rasmussen, P. E. (1994). Current methods of estimating atmospheric mercury fluxes in remote areas. *Environmental Science & Technology* **28**(13): 2233-2241.
- Rawn, D. F. K., Lockhart, W. L., Wilkinson, P., Savoie, D. A., Rosenberg, G. B., et al. (2001). Historical contamination of Yukon Lake sediments by PCBs and organochlorine pesticides: influence of local sources and watershed characteristics. *Science of the Total Environment* **280**(1-3): 17-37.
- Reed, D. C., Slomp, C. P. et de Lange, G. J. (2011). A quantitative reconstruction of organic matter and nutrient diagenesis in Mediterranean Sea sediments over the Holocene. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **75**(19): 5540-5558.
- Reitz, A. (2005). Diagenetic and Paleoceanographic variations in sedimentary Mn, Ba, and CaCO<sub>3</sub>, with emphasis on the eastern Mediterranean sapropel S1. from <http://igitur-archive.library.uu.nl/dissertations/2005-0610-200011/index.htm>.
- Renberg, I., Brannvall, M. L., Bindler, R. et Emteryd, O. (2002). Stable lead isotopes and lake sediments - a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history. *Science of the Total Environment* **292**(1-2): 45-54.
- Ricking, M. et Schulz, H. M. (2002). PAH-profiles in sediment cores from the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* **44**(6): 565-570.
- Ritchie, J. C. et McHenry, J. R. (1990). Application of radioactive fallout cesium-137 for measuring soil-erosion and sediment accumulation rates and patterns - a review. *Journal of Environmental Quality* **19**(2): 215-233.

- Ritter, L., Solomon, K. R., Forget, J., Stemeroff, M. et O'Leary, C. (1996). Les polluants organiques persistants - rapport d'évaluation DDT-aldrine-dieldrine-endrine-chlordane-Heptachlore-hexachlorobenzène-Mirex-toxaphène-Biphényles polychlorés-Dioxines et furanes. Ontario, Canada, The International Programme on Chemical Safety (IPCS).
- RNO (1987). Résultats de la campagne a la mer INTERSITE II (13-27 septembre 1984), IFREMER et Ministère de l'Environnement, DERO-87.20-EL.
- Robbins, J. A. (1978). Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. The biogeochemistry of lead in the environment. Nriagu. Elsevier/North-Holland Biomedical Press: 285-393.
- Robbins, J. A. et Edgington, D. N. (1975). Determination of recent sediment-rates in lake-Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **39**(3): 285-304.
- Robbins, J. A., Krezoski, J. R. et Mozley, S. C. (1977). Radioactivity in sediments of Great-Lakes - Post-depositional redistribution by deposit-feeding organisms. *Earth and Planetary Science Letters* **36**(2): 325-333.
- Rogge, W. F. H., L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. (1993). Sources of fine organic aerosol .2. Nuncatalyst and catalysequipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.* **27**: 636-651.
- Rogge, W. F. H., L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. (1997). Sources of fine organic aerosol .8. Boilers burning No. 2 distillate fuel oil. *Environ. Sci. Technol.* **31**: 2731-2737.
- Rosenbauer, R. J., Swarzenski, P. W., Kendall, C., Orem, W. H., Hostettler, F. D., et al. (2009). A carbon, nitrogen, and sulfur elemental and isotopic study in dated sediment cores from the Louisiana Shelf. *Geo-Marine Letters* **29**(6): 415-429.
- Rosenthal, Y., Lam, P., Boyle, E. A. et Thomson, J. (1995). Authigenic cadmium enrichments in suboxic sediments - precipitation and postdepositional mobility. *Earth and Planetary Science Letters* **132**(1-4): 99-111.
- Rosentraub, Z. (1995). Circulation on the Mediterranean continental shelf and slope of Israel. IAEPSO 21 General Assembly, Honolulu, Hawaii.
- Roussiez, V., Ludwig, W., Probst, J. L. et Monaco, A. (2005). Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): An approach based on Cs-133 normalization and lead isotope measurements. *Environmental Pollution* **138**(1): 167-177.
- Routh, J., Meyers, P. A., Gustafsson, O., Baskaran, M., Hallberg, R., et al. (2004). Sedimentary geochemical record of human-induced environmental changes in the Lake Brunnsviken watershed, Sweden. *Limnology and Oceanography* **49**(5): 1560-1569.
- Saad, Z., Kawpard, V., El Samrani, A., Slim, K. et Ouaini, N. (2006). Use of hydrochemistry and environmental isotopes to evaluate water quality, Litani river, Lebanon. *Journal of Environmental Hydrology* **14**.
- San Miguel, E. G., Bolivar, J. P. et Garcia-Tenorio, R. (2004). Vertical distribution of Th-isotope ratios, Pb-210, Ra-226 and Cs-137 in sediment cores from an estuary affected by anthropogenic releases. *Science of the Total Environment* **318**(1-3): 143-157.
- Sanchez-Cabeza, J. A., Masque, P., Ani-Ragolta, I., Merino, J., Frignani, M., et al. (1999). Sediment accumulation rates in the southern Barcelona continental margin (NW Mediterranean Sea) derived from Pb-210 and Cs-137 chronology. *Progress in Oceanography* **44**(1-3): 313-332.
- Sandler, A. et Herut, B. (2000). Composition of clays along the continental shelf off Israel: contribution of the Nile versus local sources. *Marine Geology* **167**(3-4): 339-354.
- Sanlaville, P., Ed. (1977). Etude géomorphologique de la région du littoral du Liban. Tome I et II, Université Libanaise.

- Santschi, P. H., Li, Y. H., Adler, D. M., Amdurer, M., Bell, J., et al. (1983). The relative mobility of natural (Th, Pb and Po) and fallout (Pu, Am, Cs) radionuclides in the coastal marine-environment - results from model-ecosystems (MERL) and Narragansett Bay. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **47**(2): 201-210.
- Sara, G., Romano, C., Widdows, J. et Staff, F. J. (2008). Effect of salinity and temperature on feeding physiology and scope for growth of an invasive species (*Brachidontes pharaonis* - MOLLUSCA : BIVALVIA) within the Mediterranean sea. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **363**(1-2): 130-136.
- Schilman, B., Almogi-Labin, A., Bar-Matthews, M., Labeyrie, L., Paterne, M., et al. (2001a). Long- and short-term carbon fluctuations in the Eastern Mediterranean during the late Holocene. *Geology* **29**(12): 1099-1102.
- Schilman, B., Bar-Matthews, M., Almogi-Labin, A. et Luz, B. (2001b). Global climate instability reflected by Eastern Mediterranean marine records during the late Holocene. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **176**(1-4): 157-176.
- Schmidt, S., Howa, H., Mouret, A., Lombard, F., Anschutz, P., et al. (2009). Particle fluxes and recent sediment accumulation on the Aquitanian margin of Bay of Biscay. *Continental Shelf Research* **29**: 1044-1052.
- Schneider, A. R., Stapleton, H. M., Cornwell, J. et Baker, J. E. (2001). Recent declines in PAH, PCB, and toxaphene levels in the northern Great Lakes as determined from high resolution sediment cores. *Environmental Science & Technology* **35**(19): 3809-3815.
- Schroeder, W. H. et Munthe, J. (1998). Atmospheric mercury - An overview. *Atmospheric Environment* **32**(5): 809-822.
- Settle, D. M. et Patterson, C. C. (1982). Magnitudes and sources of precipitation and dry deposition fluxes of industrial and natural leads to the North Pacific at Enewetak. *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres* **87**(NC11): 8857-8869.
- Shaban, A., Hamze, M., El-Baz, F. et Ghoneim, E. (2009). Characterization of an Oil Spill Along the Lebanese Coast by Satellite Images. *Environmental Forensics* **10**(1): 51-59.
- Shakesby, R. A. (2011). Post-wildfire soil erosion in the Mediterranean: Review and future research directions. *Earth-Science Reviews* **105**(3-4): 71-100.
- Sharma, V. K., Hicks, S. D., Rivera, W. et Vazquez, F. G. (2002). Characterization and degradation of petroleum hydrocarbons following an oil spill into a coastal environment of south Texas, USA. *Water Air and Soil Pollution* **134**(1-4): 111-127.
- Shatalov, V., Breivik, K., Berg, T., Dutchak, S. et Pacyna, J. (2004). EMEP Assessment Report- Persistent Organic Pollutants, Norwegian Meteorological Institute: 129-150.
- Shepard, F. P. (1954). Nomenclature based on sand silt clay ratios. *J. Sediment. Petrol.* **24**: 151-158.
- Shiber, J. (1980). Metal concentrations in marine sediments from Lebanon. *Water, Air and Soil Pollution* **13**: 35-43.
- Shinryokan, B. (2011). IPCC Workshop on Impacts of Ocean Acidification on Marine Biology and Ecosystems. V. B. Christopher B. Field, Thomas F. Stocker, Qin Dahe,, G.-K. P. Katharine J. Mach and M. T. Michael D. Mastrandrea, Kristie L. Ebi. Okinawa.
- Short, J. W. (2005). Seasonal variability of pristane in mussels (*Mytilus trossulus*) in Prince William Sound, Alaska. Fairbanks, University of Alaska. **Ph.D. Thesis**: 204.
- Short, J. W. et Harris, P. M. (1996). Petroleum hydrocarbons in caged mussels deployed in Prince William Sound after the Exxon Valdez oil spill. American Fisheries Society Symposium. **18**: 29-39.
- Short, J. W. et Heintz, R. A. (1997). Identification of Exxon Valdez oil in sediments and tissues from Prince William Sound and the northwestern Gulf of Alaska based on a PAH weathering model. *Environmental Science & Technology* **31**(8): 2375-2384.

- Short, J. W., Irvine, G. V., Mann, D. H., Maselko, J. M., Pella, J. J., et al. (2007). Slightly weathered Exxon Valdez oil persists in Gulf of Alaska beach sediments after 16 years. *Environmental Science & Technology* **41**(4): 1245-1250.
- Shotyk, W., Zheng, J. C., Krachler, M., Zdanowicz, C., Koerner, R., et al. (2005). Predominance of industrial Pb in recent snow (1994-2004) and ice (1842-1996) from Devon Island, Arctic Canada. *Geophysical Research Letters* **32**(21).
- Sicre, M. A., Marty, J. C., Saliot, A., Aparicio, X., Grimalt, J., et al. (1987). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the mediterranean sea - occurrence and origin. *Atmospheric Environment* **21**(10): 2247-2259.
- Simcik, M. F., Eisenreich, S. J., Golden, K. A., Liu, S. P., Lipiatou, E., et al. (1996). Atmospheric loading of polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan as recorded in the sediments. *Environmental Science & Technology* **30**(10): 3039-3046.
- Simo, R., Grimalt, J. O. et Albaiges, J. (1997). Loss of unburned-fuel hydrocarbons from combustion aerosols during atmospheric transport. *Environmental Science & Technology* **31**(9): 2697-2700.
- Simoneit, B. R. T. (1977). Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **41**(4): 463-476.
- Simoneit, B. R. T. et Mazurek, M. A. (1982). Organic matter of the troposphere. 2. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United-States. *Atmospheric Environment* **16**(9): 2139-2159.
- Slomp, C. P., Thomson, J. et de Lange, G. J. (2002). Enhanced regeneration of phosphorus during formation of the most recent eastern Mediterranean sapropel (S1). *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **66**(7): 1171-1184.
- SOGREAH (1965). Etude du débouché en mer des égouts de Beyrouth- Campagne de mesure. C. e. d. g. p. d. l. v. d. Beyrouth. **Rapport No 9086**.
- Soriano, J. A., Vinas, L., Franco, M. A., Gonzalez, J. J., Ortiz, L., et al. (2006). Spatial and temporal trends of petroleum hydrocarbons in wild mussels from the Galician coast (NW Spain) affected by the Prestige oil spill. *Science of the Total Environment* **370**(1): 80-90.
- Sousa, A., García-Barrón, L., Morales, J. et García-Murillo, P. (2006). Post-Little Ice Age warming and desiccation of the continental wetlands of the aeolian sheet in the Huelva region (SW Spain). *Limnetica* **25**(1-2): 57-70.
- Sporstol, S., Gjos, N., Lichtenthaler, R. G., Gustavsen, K. O., Urdal, K., et al. (1983). Source identification of aromatic hydrocarbons in sediments using GC/MS. *Environmental Science & Technology* **17**(5): 282-286.
- Stanley, D. J. et Wingerath, J. G. (1996). Nile sediment dispersal altered by the Aswan High Dam: The kaolinite trace. *Marine Geology* **133**(1-2): 1-9.
- Tang, N., Hattori, T., Taga, R., Igarashi, K., Yang, X. Y., et al. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries. *Atmospheric Environment* **39**(32): 5817-5826.
- Teutsch, N., Erel, Y., Halicz, L. et Banin, A. (2001). Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **65**(17): 2853-2864.
- Tian, R. C. et Ruizpino, D. (1995). Simulation and prediction of anthropogenic lead perturbation in the Mediterranean Sea. *Science of the Total Environment* **164**(2): 135-150.
- Tolosa, I., Bayona, J. M. et Albaiges, J. (1995). Spatial and temporal distribution, fluxes, and budgets of organochlorinated compounds in Northwest Mediterranean sediments. *Environmental Science & Technology* **29**(10): 2519-2527.

- Tolosa, I., Bayona, J. M. et Albaiges, J. (1996). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in northwestern Mediterranean sediments: Spatial and temporal variability, fluxes, and budgets. *Environmental Science & Technology* **30**(8): 2495-2503.
- Tolosa, I., Bayona, J. M. and Albaiges, J. (1993). Spatial and temporal distributions of aliphatic and aromatic hydrocarbons in the northwest Mediterranean. *Water Pollution Research Reports* **30**: 79-84.
- Tov, D. A., Peleg, M., Matveev, V., Mahrer, Y., Seter, I., et al. (1997). Recirculation of polluted air masses over the east Mediterranean coast. *Atmospheric Environment* **31**(10): 1441-1448.
- Tronczyński, J., Munschy, C., Héas-Moisán, K., Guiot, N. et Truquet, I. (2005). Analyse de contaminants organique (PCB, OCP, HAP) dans les sédiments marins.
- Tronczynski, J., Munschy, C., Heas-Moisán, K., Guiot, N., Truquet, I., et al. (2004). Contamination of the Bay of Biscay by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) following the T/V "Erika" oil spill. *Aquatic Living Resources* **17**(3): 243-259.
- Tronczynski, J., Munschy, C. et Moisan, K., Eds. (1999). Les contaminants organiques qui laissent des traces : Sources, Transport et Devenir. Programme scientifique Seine-Aval, Agence de l'eau Seine Normandie.
- Tsapakis, M., Apostolaki, M., Eisenreich, S. et Stephanou, E. G. (2006). Atmospheric deposition and marine sedimentation fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the eastern Mediterranean basin. *Environmental Science & Technology* **40**(16): 4922-4927.
- Tsapakis, M., Stephanou, E. G. et Karakassis, I. (2003). Evaluation of atmospheric transport as a nonpoint source of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments of the Eastern Mediterranean. *Marine Chemistry* **80**(4): 283-298.
- Turekian, K. K., Nozaki, Y. et Benninger, L. K. (1977). Geochemistry of atmospheric Radon and Radon products. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **5**: 227-255.
- Turley, C. M. (1999). The changing Mediterranean Sea - a sensitive ecosystem? *Progress in Oceanography* **44**(1-3): 387-400.
- Twichell, S. C., Meyers, P. A. et Diester-Haass, L. (2002). Significance of high C/N ratios in organic-carbon-rich Neogene sediments under the Benguela Current upwelling system. *Organic Geochemistry* **33**(7): 715-722.
- U.S.EPA. (1975). Scientific and technical assessment report on particulate polycyclic aromatic organic matter (PPOM). Washington, D.C, U.S. Environmental Protection Agency.
- Ullrich, S. M., Tanton, T. W. et Abdrashitova, S. A. (2001). Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **31**(3): 241-293.
- UNEP Afrique - Atlas de l'eau - Résumé pour les décideurs. [http://na.unep.net/atlas/africaWater/downloads/Africa\\_Water\\_Atlas\\_Executive\\_Summary\\_French.pdf](http://na.unep.net/atlas/africaWater/downloads/Africa_Water_Atlas_Executive_Summary_French.pdf).
- UNEP. (1990). The impacts of climate change on agriculture. from <http://www.ciesin.org/docs/iucc101/fs101.html>.
- UNEP (1995). Towards global action. International experts meeting on persistent organic pollutants. Meeting Background Report. Vancouver, Canada.
- UNEP. (2005). Substances chimiques - Evaluation mondiale du mercure. from <http://www.chem.unep.ch/mercury/gma%20in%20F%20and%20S/final-assessment-report-F-revised.pdf>.
- UNEP (2007). Lebanon post-conflict environmental assessment.
- UNEP (2010a). Draft final review of scientific information on lead, Chemicals Branch, DTIE.

- UNEP (2010b). Mediterranean Action Plan- Second Meeting of Technical Experts on the Application of the Ecosystem Approach by MAP- Subregional assessment reports. Barcelona, Spain.
- UNEP (2011). Development of assessment criteria for hazardous substances in the mediterranean. Athens: 41.
- UNEP/FAO/WHO (1987). Assessment of the state of pollution in the Mediterranean Sea by mercury and mercury compounds. MAP Technical Report Series 18. UNEP. Athens.
- UNEP/MAP (2010). Medpol draft assessment reports for four areas Athens.
- UNSCEAR (1982). Ionizing Radiation: Sources and Biological Effects. U. Nations. New York.
- Usenko, S., Landers, D. H., Appleby, P. G. et Simonich, S. L. (2007). Current and historical deposition of PBDEs, pesticides, PCBs, and PAHs to rocky mountain national park. *Environmental Science & Technology* **41**(21): 7235-7241.
- USEPA (1993). Emission factor documentation fo AP-42 section 3.4, large stationary and all stationary dual fuel engines Research Triangle Park, NC office of air quality planning and standards.
- Van Metre, P. C. et Mahler, B. J. (2004). Contaminant trends in reservoir sediment cores as records of influent stream quality. *Environmental Science & Technology* **38**(11): 2978-2986.
- Van Santvoort, P. J. M., De Lange, G. J., Thomson, J., Colley, S., Meysman, F. J. R., et al. (2002). Oxidation and origin of organic matter in surficial Eastern Mediterranean hemipelagic sediments. *Aquatic Geochemistry* **8**(3): 153-175.
- Van Santvoort, P. J. M., de Lange, G. J., Thomson, J., Cussen, H., Wilson, T. R. S., et al. (1996). Active post-depositional oxidation of the most recent sapropel (S1) in sediments of the eastern Mediterranean Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**(21): 4007-4024.
- Varanasi, U., Chan, S.-L., MacLeod, W. D., Stein, J. E., Brown, D. W., et al. (1990). Survey of Subsistence Fish and Shellfish for Exposure to Oil Spilled from the Exxon Valdez. N. T. M. First year: 1989. Seattle, WA, NOAA: 151.
- Venkatesan, M. I. (1988). Occurence and possible sources of perylene in marine sediments - a review. *Marine Chemistry* **25**(1): 1-27.
- Veron, A., Flament, P., Bertho, M. L., Alleman, L., Flegel, R., et al. (1999). Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmospheric Environment* **33**(20): 3377-3388.
- Veron, A., Goiran, J. P., Morhange, C., Marriner, N. et Empereur, J. Y. (2006). Pollutant lead reveals the pre-Hellenistic occupation and ancient growth of Alexandria, Egypt. *Geophysical Research Letters* **33**(6).
- Voldner, E. C. et Li, Y. F. (1995). Global usage of selected persistent organochlorines. *Science of the Total Environment* **160-61**: 201-210.
- Voss, M., Larsen, B., Leivuori, M. et Vallius, H. (2000). Stable isotope signals of eutrophication in Baltic Sea sediments. *Journal of Marine Systems* **25**(3-4): 287-298.
- Wakeham, S. G. (1996). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. *Marine Chemistry* **53**(3-4): 187-205.
- Wakeham, S. G., Forrest, J., Masiello, C. A., Gelinas, Y., Alexander, C. R., et al. (2004). Hydrocarbons in Lake Washington sediments. A 25-year retrospective in an urban lake. *Environmental Science & Technology* **38**(2): 431-439.
- Wakeham, S. G., Schaffner, C. et Giger, W. (1980a). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments.1. Compounds having anthropogenic origins. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **44**(3): 403-413.

- Wakeham, S. G., Schaffner, C. et Giger, W. (1980b). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments. 2. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **44**(3): 415-429.
- Wakeham, S. G., Schaffner, C., Giger, W., Boon, J. J. et Deleeuw, J. W. (1979). Perylene in sediments from the Nambian shelf. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **43**(7): 1141-1144.
- Wang, Z. D. et Fingas, M. (1999). Source identification of an unknown spilled oil from Quebec (1998) by hydrocarbon distribution pattern recognition and diagnostic ratios of "source-specific marker" compounds. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **218**: U224-U224.
- Weber, B., Jaquet, J. M. et Faour, G. (2004). Cartographie et origine des panaches chlorophylliens cotiers en Méditerranée orientale à partir des images de seaWIFS et d'ETM+ de LANDSAT-7. *Teledetection* **4**(2): 175-195.
- Webster, L., Russell, M., Packer, G. et Moffat, C. F. (2006). Long term monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in blue mussels (*Mytilus edulis*) from a remote Scottish location. *Polycyclic Aromatic Compounds* **26**(4): 283-298.
- Weiss, D., Shotyk, W. et Kempf, O. (1999). Archives of atmospheric lead pollution. *Naturwissenschaften* **86**(6): 262-275.
- Weldeab, S., Emeis, K. C., Hemleben, C. et Siebel, W. (2002). Provenance of lithogenic surface sediments and pathways of riverine suspended matter in the Eastern Mediterranean Sea: evidence from Nd-143/Nd-144 and Sr-87/Sr-86 ratios. *Chemical Geology* **186**(1-2): 139-149.
- White, F. (1983). The Vegetation of Africa, a Descriptive Memoire to Accompany The UNESCO/AETFAT/UNSO Vegetation Map of Africa. Paris, UNESCO.
- Wong, C. S., Sanders, G., Engstrom, D. R., Long, D. T., Swackhamer, D. L., et al. (1995). Accumulation, inventory, and diagenesis of chlorinated hydrocarbons in Lake-Ontario sediments. *Environmental Science & Technology* **29**(10): 2661-2672.
- Woodhead, R. J., Law, R. J. et Matthiessen, P. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments around England and Wales, and their possible biological significance. *Marine Pollution Bulletin* **38**(9): 773-790.
- [www.ciesm.org/atlas](http://www.ciesm.org/atlas). CIESM Atlas of Exotic species in the Mediterranean Sea.
- Yamashita, N., Urushigawa, Y., Masunaga, S., Walsh, M. I. et Miyazaki, A. (2000). Organochlorine pesticides in water, sediment and fish from the Nile River and Manzala Lake in Egypt. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **77**(4): 289-303.
- Yasuma, T. (2010, révisé en 2011). Minamata and the global treaty on mercury: Honor Minamata, Learn From Minamata and Build a Strong Mercury Treaty!, Citizens Against Chemicals Pollution (CACPP).
- Yim, U. H., Oh, J. R., Hong, S. H., Lee, S. H., Shim, W. J., et al. (2002). Identification of PAHs sources in bivalves and sediments 5 years after the Sea Prince oil spill in Korea. *Environmental Forensics* **3**(3-4): 357-366.
- Youngblood, W. W. et Blumer, M. (1975). Polycyclic aromatic hydrocarbons in environment - homologous series in soils and recent marine sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **39**(9): 1303-1314.
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Cretney, W. J., Fowler, B. R. et McLaughlin, F. A. (1993). Alkane, Terpene, and polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of the Mackenzie river and Mackenzie shelf - riverine contributions to Beaufort Sea coastal sediment. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **57**(13): 3041-3061.



- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., et al. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* **33**(4): 489-515.
- Zhang, Y. et Tao, S. (2009). Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment* **43**(4): 812-819.
- Zimand (2002). An Overview on Persistent Toxic Substances in Israel, UNEP Regional Priority Setting Meeting on PTS, Barcelona (Spain).
- Zuniga, D., Garcia-Orellana, J., Calafat, A., Price, N. B., Adatte, T., et al. (2007). Late Holocene fine-grained sediments of the Balearic Abyssal Plain, Western Mediterranean Sea. *Marine Geology* **237**(1-2): 25-36.



---

## **Annexe I – Matériel, méthodes et contrôle de qualité**

---



# 1. Dosage du mercure total dans les sédiments marins

L'analyse du mercure dans les échantillons de sédiments décrite ci-dessous a été adaptée de la méthode USEPA 7473 et mise en œuvre par le Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants métalliques (LBCM-Ifremer) (Cossa *et al.* 2002). Cette technique présente les avantages d'être rapide, sensible et reproductible.

## 1.1. Appareillage

La méthode d'analyse requiert un système semi-automatique, l'AMA-254 (ALTEC) qui permet la mesure du HgT dans des échantillons secs sans traitement préalable pour des séquences allant jusqu'à 60 échantillons par jour. Cet appareil est piloté par un ordinateur doté d'un logiciel permettant le calcul direct des concentrations.

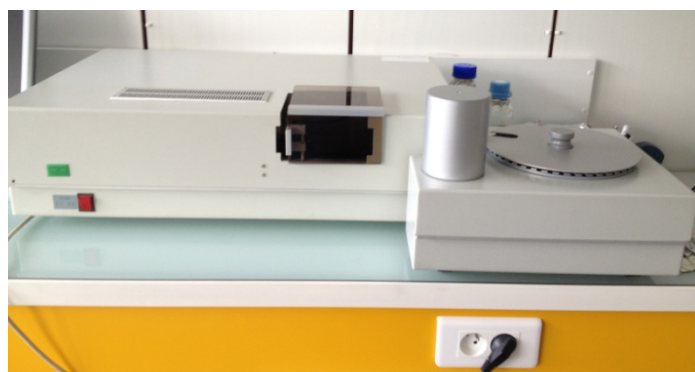


Figure 96 – Analyseur semi-automatique de mercure total AMA-254 (ALTEC)

## 1.2. Principe

La quantification du mercure total se fait par spectrophotométrie d'absorption atomique. Avant d'arriver au détecteur, le mercure est volatilisé par calcination de l'échantillon à 550°C sous un courant d'oxygène. Il est entraîné par le flux d'oxygène dans un tube catalytique qui retient les oxydes de soufre et d'azote et il est ensuite capté par un piège de sable doré. Le mercure est dissocié de l'amalgame or/mercure par chauffage brusque et le mercure gazeux ( $\text{Hg}^0$ ) est à nouveau entraîné par le flux d'oxygène au spectrophotomètre pour y être quantifié à une longueur d'onde de 254 nm.

## 1.3. Protocole analytique

Les échantillons à analyser doivent être lyophilisés et broyés. Environ 20 mg d'échantillons sont pesés dans une nacelle en Ni réutilisable préalablement calcinée. La masse pesée est introduite dans le logiciel de l'appareil et lui permettra de faire le calcul de la concentration. La nacelle est ensuite déposée sur le portoir puis introduite par un bras automatique à l'intérieur de

l'appareil. Les étapes restantes sont automatisées. Une droite d'étalonnage préalablement établie permet à l'ordinateur de convertir les absorbances obtenues en concentration ( $\text{ng.mg}^{-1}$ ).

#### **1.4. Contrôle de qualité**

La limite de détection est déterminée comme l'écart-type obtenu pour les blancs multiplié par 3,3. Elle est en moyenne de  $0,007 \mu\text{g.g}^{-1}$ . La justesse de la méthode est démontrée sur des échantillons de référence certifiés produits par le Conseil national de recherches-Canada (MESS-3; concentration certifiée de  $0,091 \pm 0,009 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), les valeurs mesurées étant de  $0,0098 \pm 0,002 \mu\text{g.g}^{-1}$  ( $n = 6$ ) La répétabilité des mesures est également calculée sur la base d'échantillon de références et est définie comme l'écart-type rapporté sur la moyenne. Cette valeur est de 1,6% pour 6 répliquats de concentration égale à  $0,091 \mu\text{g.g}^{-1}$

## 2. Dosage d'éléments majeurs, d'éléments trace et des isotopes stable du Pb dans les sédiments par ICP-MS

L'analyse des métaux dans les échantillons de sédiments décrite ci-dessous a été adaptée de la méthode décrite par Loring et Rantala 1990 et mise en œuvre par le Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants métalliques (LBCM-Ifremer) (Chiffolleau *et al.* 2003).

### 2.1. Appareillage

La méthode d'analyse requiert un système ICP-MS (Spectromètre de Masse Couplé à un Plasma Inductif) qui permet l'analyse chimique multi-élémentaire d'échantillons liquides. Le modèle utilisé au LBCM est un appareil Thermo Element X Series. Il est piloté par un ordinateur doté d'un logiciel permettant la saisie des séquences et le calcul des concentrations.

### 2.2. Principe

Le principe de l'analyse repose sur une phase préalable de mise en solution des éléments métalliques par minéralisation totale en milieu acide et à chaud puis une quantification de l'élément total par spectrométrie de masse à partir d'une calibration externe, après décomposition thermique dans une torche à plasma d'argon. L'argon permet en effet de transformer l'échantillon en aérosol dans le nébulisateur. Ensuite, l'ensemble est véhiculé vers la torche plasma où une température de 6000°C permet d'atomiser et d'ioniser les molécules de l'échantillon. Selon l'élément à analyser, une fréquence est appliquée au quadripôle permettant ainsi au filtre de masse de laisser passer uniquement les ions avec un rapport masse/charge bien déterminé. Un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes permet la détection des ions sélectionnés et transforme le nombre de coups en concentrations.

### 2.3. Protocole d'analyse

#### 2.3.1. Traitement du matériel

Les bombes en Teflon utilisées sont nettoyées par une double immersion dans des solutions acides ( $\text{HNO}_3$  à 50% puis  $\text{HNO}_3$  à 10%) pendant 3 jours à chaque fois et un rinçage à l'eau désionisée suite à chaque traitement acide. Les bombes sont ensuite séchées dans une étuve propre et conditionnées dans des sacs en polyéthylène.

Tout le reste du matériel utilisé est soigneusement nettoyé de sorte à être compatible avec des analyses de métaux à l'état de trace.

### 2.3.2. Minéralisation des échantillons

Environ 200 mg de sédiments lyophilisés (tamisé sur 2 mm, c.-à-d.) sont pesés avec précision et placés dans des bombes en Téflon de capacité de 30 ml, préalablement nettoyées. L'aliquote subit une minéralisation avec un mélange HCL (30%)/HNO<sub>3</sub> (65%)/HF (48%) de qualité Suprapur (250 µl HNO<sub>3</sub> + 750 µl HCL + 6 µl HF). Les bombes sont chauffées à 130°C dans un bloc chauffant pendant 2,5 heures puis refroidies et chauffées à nouveau (bouchons ouverts) jusqu'à évaporation à sec. L'échantillon est ensuite chauffé à nouveau pendant 6 heures avec 4 ml de HNO<sub>3</sub> et 20 ml d'eau désionisée. Ensuite, l'ensemble est dilué avec de l'eau désionisée à un volume final de 50 ml.



Figure 97 – Bloc chauffant Digi prep avec bombes en Teflon

### 2.3.3. Mesure des éléments métalliques dans les extraits

Après la minéralisation, les échantillons ont été analysés par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif. Cette analyse concernait les éléments suivants : Pb et ses isotopes stables <sup>204</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb et <sup>208</sup>Pb, Li, Cd, Co, Ni, Zn, Cr, V, Al, Mn. Seul le dosage du Fe a été effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique de Flamme (SAAF) selon la procédure de Chiffolleau *et al.* 2003. Dans les deux types d'analyse une gamme d'étalonnage de 5 ou 6 points est analysée pour chaque lot de 25 échantillons pour servir de calibration externe. Un blanc de réactifs et 3 échantillons de matériel de référence (MESS-3 fourni par le Conseil national de recherche-Canada) ayant subi les mêmes étapes de minéralisations sont également analysés avec chaque lot. Pour les analyses par ICP-MS uniquement, afin de rendre compte d'une évolution possible de la qualité du plasma ou d'un effet de matrice de l'échantillon, une quantité égale d'étalon interne (<sup>103</sup>Rh) est ajoutée à chaque blanc, échantillon et étalon de calibration.





Figure 98 – Spectromètre d'absorption atomique de Flamme (SAAF) à gauche et spectromètre de masse couplé à un plasma inductif (ICP-MS) Thermo Element X Series

Pour les analyses des isotopes de Pb, effectuées par une autre série de mesures, le matériel de référence NIST-SRM 981 est utilisé afin d'appliquer la technique du « standard bracketing » (chaque série de 2 échantillons est corrigée par les 2 valeurs des échantillons de références qui les encadrent) Ceci permet une correction de la dérive instrumentale. Il est à noter que pour l'analyse des isotopes stables du Pb, les extraits d'échantillons et de matériaux de référence sont préalablement dilués de sorte à obtenir environ 100 000 coups pour le  $^{208}\text{Pb}$ .

## 2.4. Contrôle de qualité

Les résultats des analyses des métaux par ICP-MS pour les échantillons de référence certifiés MESS-3 sont présentés dans le tableau ci-dessous. Ces résultats ne sont pas toujours dans les intervalles des valeurs certifiées mais sont dans les intervalles fixés par le laboratoire dans le cadre de son système d'assurance qualité.

La répétabilité des mesures est évaluée par l'écart-type rapporté sur la moyenne. Cette valeur est inférieure à 4,1 % (RSD pour  $n = 9$ ) pour chaque élément analysé dans les échantillons de MESS-3. La précision moyenne pour les mesures des isotopes varie entre 0,2 et 1,6 %.

Tableau 39 – Moyennes et écart-types (% , poids sec) des valeurs trouvées et des valeurs certifiées des échantillons de référence certifiés MESS-3

		Li	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Al
		$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	%
Valeur	moy	67,41	231,84	105,97	323,95	13,75	45,17	34,90	150,39	0,24	24,07	8,62
mesurée	±	2,92	8,31	3,28	9,30	0,38	1,02	1,27	3,98	0,01	1,03	0,12
Valeur	moy	73,6	243	105	324	14,4	46,9	33,9	159	0,24	21,1	8,59
certifiée	±	5,20	10,00	4,00	12,00	2,00	2,20	1,60	8,00	0,01	0,70	0,23



### 3. Analyse des contaminants organiques dans les sédiments

L'analyse des contaminants organiques dans les sédiments a été effectuée au Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Organiques (LBCO Ifremer Centre de Nantes).

Le protocole analytique présenté ci-dessous est décrit dans des fascicules techniques (Munsch *et al.* 2005; Tronczyński *et al.* 2005). La reproductibilité et la sensibilité de la technique de détection ont déjà été démontrées. Le schéma récapitulatif ci-dessous (Figure 99) résume les étapes de préparation des échantillons précédant l'analyse par CPG-SM ou CPG-ECD selon qu'il s'agisse de l'analyse des HAP ou des composés organochlorés tels que le p,p'-DDE. Les détails relatifs à chacune de ces étapes sont précisés dans les paragraphes suivants. Les analyses sont effectuées sur des prises d'essais d'environ 20g d'échantillons lyophilisés, tamisés à 2 mm (soit la totalité de l'échantillon) et homogénéisés. Juste avant l'analyse, une mesure de la teneur en eau de sédiments est réalisée afin de tenir compte de la reprise d'humidité par le sédiment entre la lyophilisation et l'analyse.

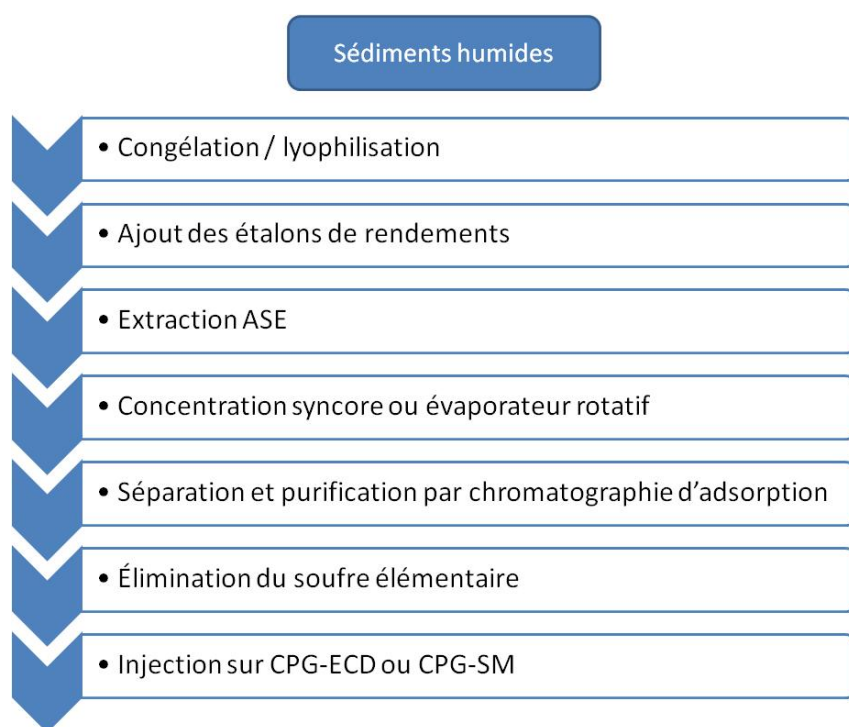


Figure 99 – Protocole analytique utilisé pour l'analyse des contaminants organiques dans les sédiments marins

## 3.1. Traitement des échantillons avant l'analyse

### 3.1.1. Préparation du matériel

Étant donné les niveaux de contaminants analysés (ultra-trace), les échantillons doivent être protégés de toute contamination depuis l'étape de prélèvement jusqu'à la détection. Par suite, le matériel et les échantillons ne doivent jamais être en contact avec des matières plastiques. Les seuls matériaux utilisés sont le téflon, l'acier inoxydable, le verre et le papier d'aluminium. Le matériel est nettoyé à l'aide de détergents spécifiques puis rincé à l'eau MilliQ-UV puis, traité au méthanol et finalement à l'eau MilliQ-UV puis séchés à l'étuve. La verrerie est calcinée à 450°C pendant une nuit. Des gants en coton sont utilisés pour toutes les manipulations et ces dernières sont pour la plupart effectuées sous hotte aspirante.



Figure 100 – Hotte aspirante sous laquelle l'ensemble des manipulations est effectué pour éviter toute contamination

### 3.1.2. Ajout d'étalons de rendement

Les étalons internes sont utilisés pour calculer les rendements de récupération sur l'ensemble des manipulations depuis l'extraction. Les rendements inférieurs à 50% indiquent des pertes lors des étapes d'extraction ou de purification. Par suite, nous rejetons les échantillons dont les rendements ne dépassent pas 50%. Aucune correction de rendement n'est cependant effectuée sur le calcul des concentrations finales. Il s'agit donc simplement d'un critère d'acceptation ou de rejets des résultats sur la base du bon déroulement du protocole analytique. Les solutions de dopage sont préparées au LBCO et conditionnées dans des ampoules scellées. Le choix des composés incorporés dans les solutions doit prendre en compte les conditions suivantes :

- il doit être bien séparé des autres constituants du mélange à analyser
- son temps de rétention et sa concentration doivent être proches des éléments dosés
- il ne doit pas se trouver dans les échantillons et ne doit pas réagir avec ses constituants

Pour l'analyse des contaminants organochlorés par CPG-ECD, la solution de dopage contient le CB30, CB198, CB209, TCN (tétrachloronaphtalène). Pour l'analyse des HAP par CPG-SM, on utilise une solution de dopage contenant les étalons deutérés suivants : le phénanthrène-d<sub>10</sub>, et le benzo[*e*]pyrène-d<sub>12</sub>. Une fois pesés dans les cellules d'extraction, les échantillons sont dopés par les deux solutions et laissés au repos pendant une nuit.

### 3.1.3. Extraction accélérée par solvant (ASE)

Les extractions sont réalisées par extraction accélérée par solvant au moyen de l'extracteur automatique de Dionex ASE 200. Cette technique consiste à extraire les contaminants d'une matrice solide par un solvant organique porté à haute température et haute pression.



Figure 101 – Appareil d'extraction accélérée par solvant (ASE-Dionex 200)

Les cellules sont nettoyées par passage aux ultra-sons pendant 10 minutes deux fois à l'eau MilliQ-UV puis une fois au méthanol (Pestipur). Elles sont ensuite remplies de billes de verre et rincées selon le programme automatique de l'ASE 200 suivant:

Figure 102 – Programme de nettoyage des cellules d'extraction par l'ASE 200

Solvant :	Méthanol / Dichlorométhane 50:50 v/v
Temps chauffage	5 minutes
Température	100°C
Pression	100 bars
Temps d'extraction	1 x 5 minutes
Volume de rinçage	50%
Temps de purge	100 secondes

Les cellules sont préparées de la façon suivante : des filtres en fibre de verre (préalablement calcinés) sont utilisés à chaque extrémité de la cellule. L'échantillon et l'étalon interne se

trouvent entre les deux filtres et l'espace restant est rempli avec de la poudre de verre calcinée. Les conditions d'extraction des échantillons sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Figure 103 – Programme d'extraction des échantillons par l'ASE 200

Solvant :	Dichlorométhane
Temps chauffage :	5 minutes
Température :	100°C
Pression :	138 bars
Temps d'extraction :	5 x 2 minutes pour chaque extraction
Volume de rinçage :	35 % pour chaque extraction
Temps de purge :	180 secondes

Pour chaque échantillon, deux extractions successives sont réalisées et les extraits sont regroupés puis concentrés au Syncore ou à l'évaporateur rotatif (le solvant utilisé lors des transferts est le DCM). Ensuite, le résidu de l'extrait est placé sous un jet modéré d'azote et concentré. À cette étape le rinçage des parois du tube se fait avec de l'iso-octane et l'extrait est alors concentré à environ 500 µl dans l'iso-octane.

### 3.1.4. Purification et séparation des extraits par chromatographie d'adsorption

#### 3.1.4.1. Préparation de la silice et de l'alumine

La silice (100-200 mesh) et l'alumine (70-230 Mesh) sont lavées deux fois avec un mélange de méthanol/dichlorométhane (50/50 en volume) puis séchées et conservées dans des Erlenmeyer à col rodé. La silice est activée à 150°C à l'étuve, et l'alumine à 320°C dans un four à moufle, pendant une nuit. La silice et l'alumine sont désactivées par l'ajout de 5 % avec une erreur de -0,01 à + 0,002 % (en masse) d'eau MilliQ-UV, puis agitées mécaniquement pendant 2 heures. Elles sont stockées de façon hermétique pendant 24 heures avant utilisation (cette préparation est utilisable dans un délai de 3 jours).

#### 3.1.4.2. Préparation de la colonne de silice et alumine

Les colonnes en verre (dimensions 1 cm de diamètre x 30 cm de long) sont préalablement calcinées et les robinets en téflon nettoyés aux ultrasons au méthanol Pestipur. On introduit de la laine de verre préalablement calcinée à 450°C, puis une spatule de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les colonnes sont alors rincées une fois au méthanol puis deux fois à l'hexane.

7± 0,002 g de silice désactivée sont immergés d'hexane et introduits dans la colonne à l'aide de pipettes pasteur. La même quantité d'alumine est ensuite rajoutée de la même manière. Pendant cette étape et tout le long de la purification, la colonne chromatographique ne doit jamais dessécher.

### 3.1.4.3. Chromatographie d'adsorption

L'échantillon concentré (environ 500 µl) est déposé en tête de colonne. L'élution se fait à environ 1 goutte par seconde. Pour chaque série d'échantillons réalisée, un essai de contrôle avec un mélange de solutions étalons est fait permettant de vérifier les rendements de récupération et le fractionnement pour le lot de silice et d'alumine utilisé. Trois fractions sont obtenues par l'ajout de 3 mélanges d'élution :

- 36 ml d'hexane pour la F1 contenant les composés suivants: PCB, HCB, heptachlore, TCN, aldrine, o,p'-DDT, p,p'-DDE, et une partie des HAP de plus faible poids moléculaire

- 30 ml hexane:DCM (9:1) pour la F2 et 20 ml hexane:DCM (3:1) pour la F3, ultérieurement rassemblées et contenant les composés suivants: o,p'-DDT, o,p'-DDD, p,p'-DDD, p,p'-DDT, alpha-HCH, lindane, heptachloroépoxyde, endosulfan, et les HAP de poids moléculaire moyen et lourd.



Figure 104 – Colonnes de purification silice/alumine pendant l'opération de cleanup des échantillons

### 3.1.5. Elimination du soufre élémentaire

L'élimination du soufre élémentaire est nécessaire pour une analyse en CPG. Une quantité de cuivre est activée avec un mélange de 50 ml d'un mélange d'acide chlorhydrique concentré Suprapur 30 % et d'eau MilliQ-UV (50 :50 v/v). Le cuivre est rincé à l'eau MilliQ-UV jusqu'à atteindre un pH neutre (environ 10 fois), puis trois fois à l'acétone afin d'éliminer l'eau, et enfin trois fois à l'iso-octane.

Le cuivre activé est ajouté dans les extraits fractionnés (F1 et F2) jusqu'à ce qu'il ne réagisse plus (en présence de soufre, le cuivre noircit). Les fractions sont transférées concentrées dans l'iso-octane sous jet d'azote jusqu'à un volume final de quelques centaines de micro-litres dans des vials d'injection pour CPG. La fraction F1 est ensuite injectée en CPG-ECD (analyse du p,p'DDE), et les trois fractions en CPG-SM (analyse des HAP).



Figure 105 – Étape de traitement des échantillons par le cuivre dont la fraction en excès reste rose alors que le cuivre noirci constitue la fraction qui a réagi avec le soufre

## 3.2. Analyse des HAP, de leurs homologues alkylés et des hétérocycles soufrés par CPG-SM

### 3.2.1. Principe

Les analyses des hydrocarbures aromatiques polycycliques et de leurs homologues alkylés et soufrés sont réalisées par chromatographie en phase gazeuse (CPG) à haute résolution (technique de séparation) couplée à un spectromètre de masse (SM) à basse résolution en mode d'ionisation électronique (IE, technique de détection) (Tronczyński *et al.* 2005). L'identification des composés est réalisée par l'acquisition des spectres de masses complets de composés en mode de courant ionique total (TIC – Total Ionic Current) ainsi que par vérification du temps de rétention chromatographique des composés-étalons purs. La quantification est réalisée en mode de scrutation d'ions sélectionnés (SIM – Selected Ion Monitoring) par rapport à la réponse d'un composé perdeutééré ajouté à l'extrait de l'échantillon juste avant l'injection et utilisé en tant qu'étalon interne de quantification. Cette technique est utilisée pour une identification et une détection sensible et quantitative des HAP. La liste des composés individuels ou groupes de composés alkylés recherchés est présentée dans le Tableau 40.

### 3.2.2. Appareillage

Le système de CPG-SM utilisé est composé d'un chromatographe Agilent 7890 muni d'un passeur CTC-Pal et d'un injecteur de type « on-column » couplé à un détecteur (spectromètre de masse) Agilent 5975C. L'ensemble est interfacé avec une station informatique de pilotage, d'acquisition et de traitement des données.



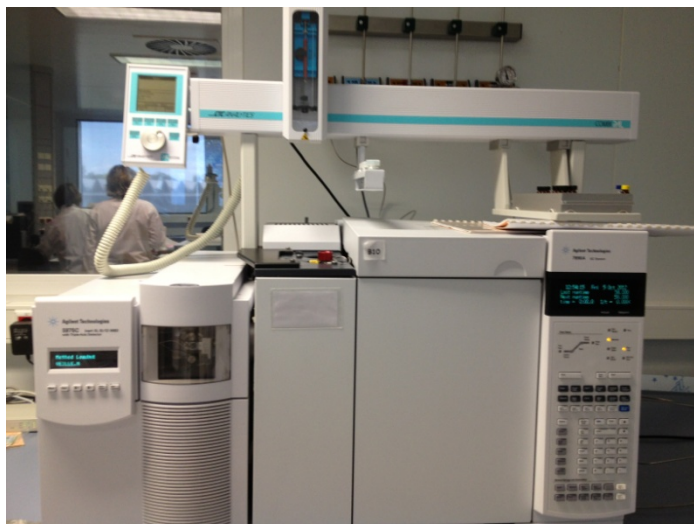


Figure 106 – Appareil de chromatographie en phase gazeuse Agilent 7890 couplé à un spectromètre de masse Agilent 5975C (CPG-MS)

### 3.2.3. Conditions opératoires utilisées en CPG-SM

L'ensemble des conditions opératoires utilisées en CPG-SM est présenté dans le Tableau 41. Mais ces conditions peuvent être ajustées en fonction des performances d'analyse.

#### 3.2.3.1. Chromatographe en phase gazeuse

La technique d'injection utilisée est une injection de 1  $\mu\text{l}$  au travers d'une pré-colonne effectuée à l'aide de l'injecteur de type « on-column » (injecteur 1). L'injecteur 2 utilisé pour les grands volumes n'a pas été employé dans cette étude. La séparation des HAP est effectuée sur une colonne capillaire apolaire (5 % phényl -95 % méthyl-polysiloxane, DB-5MS) d'une longueur de 60 m. Les conditions de la chromatographie en phase gazeuse du système CPG-SM pour les analyses des HAP sont détaillées dans le Tableau 41 ;

#### 3.2.3.2. Spectromètre de masse

Le réglage et le calibrage (ajustement de la sensibilité, de la résolution et calibrage de la masse) du spectromètre de masse est automatisé en utilisant l'étalon interne de perfluorotri-*n*-butylamine (PFTBA) et le logiciel « Autotune ». Le réglage est mené sur des ions  $m/z$  69, 219 et 502 de manière itérative par le logiciel, en ajustant les paramètres du spectromètre de masse jusqu'à la convergence des paramètres de spectre de masse de PFTBA avec la référence et avec les exigences spectrales recherchées (ex. l'abondance relative des ions et les ratios isotopiques). Les autres réglages manuels des conditions pour l'analyse des HAP sont présentés dans le Tableau 41.

Tableau 40 – Liste des HAP, dérivés alkylés et hétérocycles soufrés analysés.

Nom des composés	Abréviation	Ion de quantification	Etalon de quantification
Naphtalène	N	128	Acénaphthène-d <sub>10</sub>
C1-naphtalènes	C1-N	142	Acénaphthène-d <sub>10</sub>
C2-naphtalènes	C2-N	156	Acénaphthène-d <sub>10</sub>
C3-naphtalènes	C3-N	170	Acénaphthène-d <sub>10</sub>
C4-naphtalènes	C4-N	184	Acénaphthène-d <sub>10</sub>
Fluorène	F	166	Fluorène-d <sub>10</sub>
C1-fluorènes	C1-F	180	Fluorène-d <sub>10</sub>
C2-fluorènes	C2-F	194	Fluorène-d <sub>10</sub>
Phénanthrène	Ph	178	Fluorène-d <sub>10</sub>
Anthracène	An	178	Fluorène-d <sub>10</sub>
C1-phénanthrènes/anthracènes	C1-Ph/An	192	Fluorène-d <sub>10</sub>
C2-phénanthrènes/anthracènes	C2- Ph/An	206	Fluorène-d <sub>10</sub>
C3-phénanthrènes/anthracènes	C3- Ph/An	220	Fluorène-d <sub>10</sub>
Fluoranthène	Fl	202	Pyrène-d <sub>10</sub>
Pyrène	Py	202	Pyrène-d <sub>10</sub>
Rétène	Rétène	219	Pyrène-d <sub>10</sub>
C1-pyrènes/fluoranthènes	C1-Fl/Py	216	Pyrène-d <sub>10</sub>
C2-pyrènes/fluoranthènes	C2- Fl/Py	230	Pyrène-d <sub>10</sub>
Benz[ <i>a</i> ]anthracène	B[ <i>a</i> ]An	228	Benz[ <i>a</i> ]anthracène-d <sub>12</sub>
Chrysène		228	Benz[ <i>a</i> ]anthracène-d <sub>12</sub>
Triphénylène	Chr/ Triph	228	Benz[ <i>a</i> ]anthracène-d <sub>12</sub>
C1-chrysènes	C1-Chr	242	Benz[ <i>a</i> ]anthracène-d <sub>12</sub>
C2-chrysènes	C2-Chr	256	Benz[ <i>a</i> ]anthracène-d <sub>12</sub>
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthène		252	Benz[ <i>a</i> ]anthracène-d <sub>12</sub>
Benzo[ <i>j</i> ]fluoranthène	B[ <i>bj</i> ]Fl	250	Benz[ <i>a</i> ]anthracène-d <sub>12</sub>
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthène	B[ <i>k</i> ]Fl	252	Benz[ <i>a</i> ]anthracène-d <sub>12</sub>
C1- Benzofluoranthènes	C1-BFl	266	Benz[ <i>a</i> ]anthracène-d <sub>12</sub>
Benzo[ <i>e</i> ]pyrène	B[ <i>e</i> ]Py	252	Benz[ <i>a</i> ]anthracène-d <sub>12</sub>
Benzo[ <i>a</i> ]pyrène	B[ <i>a</i> ]Py	252	Benz[ <i>a</i> ]anthracène-d <sub>12</sub>
Pérylène	Pér	252	Benz[ <i>a</i> ]anthracène-d <sub>12</sub>
Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrène	IPy	276	Benz[ <i>a</i> ]anthracène-d <sub>12</sub>
Dibenz[ <i>a,h</i> ]anthracène	DBA	278	Benz[ <i>a</i> ]anthracène-d <sub>12</sub>
Benzo[ <i>g,h,i</i> ]pérylène	BPér	276	Benz[ <i>a</i> ]anthracène-d <sub>12</sub>
Coronène	Coronène	300	Benz[ <i>a</i> ]anthracène-d <sub>12</sub>
Somme des HAP 302	Σ302	302	Benz[ <i>a</i> ]anthracène-d <sub>12</sub>
Dibenzothiophène	DBT	184	Fluorène-d <sub>10</sub>
C1-dibenzothiophènes	C1-DBT	198	Fluorène-d <sub>10</sub>
C2-dibenzothiophènes	C2-DBT	212	Fluorène-d <sub>10</sub>
C3-dibenzothiophènes	C3-DBT	226	Fluorène-d <sub>10</sub>
Benzo[ <i>b</i> ]naphtho[2,1- <i>d</i> ]thiophène		234	Pyrène-d <sub>10</sub>
Benzo[ <i>b</i> ]naphtho[1,2- <i>d</i> ]thiophène	BNT	234	Pyrène-d <sub>10</sub>
Benzo[ <i>b</i> ]naphtho[2,3- <i>d</i> ]thiophène		234	Pyrène-d <sub>10</sub>
C1-benzonaphthothiophène	C1-BNT	248	Pyrène-d <sub>10</sub>

Tableau 41 – Conditions opératoires utilisées pour l'analyse des HAP par CPG-SM

CPG – SM	Paramètres opératoires
Chromatographe Agilent 7890	Passeur d'échantillons Combi-Pal CTC
Injecteur 1	Type « On-column »
Volume injecté	1 (µl)
Vitesse d'injection	10 (µl s <sup>-1</sup> )
Température d'injection	50°C (suit la température du four)
Injecteur 2 Optic 2 (Atas GL)	Type LVI grand volume splitless (1 min)
Volume injecté	20 (µl)
Vitesse d'injection	25 (µl s <sup>-1</sup> )
Température d'injection	55°C (programmable 16°C min <sup>-1</sup> à 300°C )
Temps de transfert	3,55 min
Pression de purge	7 psi
Pression initiale / pression de transfert	5 psi / 36 psi
<b>Colonne capillaire silice fondue : DB-5 MS</b>	
Phase	5 % phényl -95% méthyl-polysiloxane
Longueur	60 m
Diamètre interne	0,25 mm
Epaisseur du film	0,25 µm
Pré-colonne de rétention	oui (en silice fondue 1m, 0,53 mm diamètre interne)
Gaz vecteur	Hélium
Vitesse linéaire	24 cm s <sup>-1</sup>
Débit (avec le contrôle électronique du débit)	0,8 ml min <sup>-1</sup>
Contrôle électronique de pression	Oui
<b>Programmation du four</b>	
Température initiale du four	50 °C pendant 1 minute
1 <sup>ière</sup> vitesse de programmation	15 °C min <sup>-1</sup>
1 <sup>er</sup> palier de température	100 °C
2 <sup>ème</sup> vitesse de programmation	4 °C min <sup>-1</sup>
2 <sup>ème</sup> palier - température finale, isotherme	300 °C pendant 20 minutes
<b>Spectromètre de masse Agilent 5975C : Quadrupôle</b>	
Ionisation électronique	70 eV
Gamme complète de masses	40 à 400 AMU
Température d'interface	280°C
Température de la source	230°C
Température du détecteur	100°C

### 3.2.4. Identification des composés en mode (TIC)

L'identification des HAP non-substitués est réalisée par l'acquisition du courant ionique total (TIC) et des spectres de masses complets, ainsi que par comparaison avec les temps de rétention chromatographiques déterminés pour les étalons des composés purs.

#### 3.2.4.1. Étalonnage et quantification en CPG-SM en mode SIM

L'étalonnage et la quantification des HAP en CPG-SM sont effectués en mode SIM. Cette technique consiste en l'enregistrement du courant ionique des ions sélectionnés c'est-à-dire des ions les plus intenses et/ou les plus caractéristiques d'un fragment et/ou de l'ion moléculaire d'un composé déterminé. Ce mode permet d'obtenir une sensibilité élevée du fait de l'augmentation du nombre de balayages de chaque ion sélectionné et en raison de l'importante diminution du bruit de fond. Les paramètres opératoires établis pour l'acquisition en mode SIM sont rassemblés dans le Tableau 42. La détection des ions se fait par groupe d'ions dans une fenêtre de temps de rétention des composés recherchés. En général, le nombre d'ions ne devrait pas dépasser 20 ions. Le temps de balayage (« dwell time ») de chaque ion est un paramètre critique. Il doit être le même pour chaque ion dans le groupe (pour conserver les ratios des ions) ; de plus, pour l'analyse en CPG-SM (en colonne capillaire) il ne devrait pas être inférieur à 20 ms et la somme des temps de balayage dans chaque groupe ne devrait pas dépasser 500 ms. Ces conditions sont largement respectées dans notre protocole avec un découpage en 13 groupes d'ions.

Cependant la réponse du détecteur spectromètre de masse peut varier dans le temps. La méthode d'étalonnage interne en continu permet une meilleure reproductibilité de la détermination. L'étalonnage interne est mené par ajout d'une même quantité connue de quatre composés perdeutérés (acénaphthène-d<sub>10</sub>, fluorène-d<sub>10</sub>, pyrène-d<sub>10</sub>, benz[a]anthracène-d<sub>12</sub>) dans toute la gamme des solutions d'étalons ainsi que dans tous les échantillons analysés. L'étalonnage continu consiste en une séquence d'injections alternant étalons et échantillons (2 niveaux d'étalons entre chaque séquence de 4 échantillons). Ainsi, la linéarité de la réponse est déterminée pour chaque séquence d'analyse et sur l'ensemble de la gamme d'étalonnage (entre 5 et 12000 pg injecté). La linéarité de la calibration est vérifiée en continu en utilisant 10 points dans la courbe d'étalonnage établie entre le ratio des réponses ( $A_x/A_i$  où  $A_x$  est la réponse obtenue pour le composé quantifié et  $A_i$  la réponse obtenue pour l'étalon interne de référence) et le ratio des concentrations ( $C_x/C_i$  où  $C_x$  est la concentration du quantifié et  $C_i$  la concentration de l'étalon interne de référence).

Tableau 42 – Paramètres opératoires sélectionnés pour l'acquisition SIM ; sont présentés les 13 groupes d'ions et les fenêtres de temps de rétention pour chaque groupe ; les temps de balayage « dwell time » sont donnés pour chaque ion individuel.

Groupe N°	Temps de rétention (min)	Temps de balayage (ms)	Ions dans le groupe (AMU)					
1	8,00	100	128	136	142			
2	21,00	100	152	156	160			
3	23,70	100	154	164	168	170		
4	26,80	80	166	176	180	182	184	
5	31,60	80	178	184	188	194	196	198
6	35,30	100	192	198				
7	36,60	100	206	212				
8	39,40	80	202	206	212	216	220	226
9	44,65	100	216	219	220			
10	45,30	100	226	228	230	234	240	
11	48,58	90	242	248				
12	52,00	100	252	256	264	266		
13	65,00	100	266	276	278	288	300	302

Le modèle de régression linéaire est utilisé pour l'établissement des courbes d'étalonnage et le forçage par zéro est appliqué seulement pour les faibles concentrations d'étalonnage (une courbe est effectuée pour les petites concentrations et une autre pour les concentrations élevées). Dans ce cas, le facteur de réponse est défini par l'équation suivante :

$$FR = \frac{A_x \times C_i}{A_i \times C_x}$$

Où  $A_x$  est la réponse (surface) de l'ion du composé cible (dans la solution d'étalon),

$A_i$  la réponse (surface) de l'ion du composé perdeutééré étalon (dans la solution d'étalon),

$C_x$  la concentration du composé cible (dans la solution d'étalon)

et  $C_i$  la concentration du composé perdeutééré étalon (dans la solution d'étalon).

La vérification de la variation du facteur de réponse permet l'identification de l'évolution de l'appareillage et le maintien de la qualité de l'étalonnage. La quantification des composés recherchés dans les échantillons est relative aux courbes d'étalonnage ainsi établies.

### 3.2.5. Calcul des concentrations et expression des résultats

La concentration d'un composé dans l'échantillon est calculée à partir de la formule suivante :

$$C_A = \frac{C_e \times V_e}{m}$$

Où  $C_A$  est la concentration du composé ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  p.s.),

$C_e$  est la concentration du composé cible dans l'extrait calculée à partir de la droite d'étalonnage (en  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ),

$V_e$  le volume final de l'extrait (en ml),

$m$  la masse de l'échantillon (kg p.s.).

Cette concentration peut être corrigée en soustrayant le blanc de la méthode (pour la majorité des HAP, le blanc n'est pas détectable). La quantification est généralement sans ambiguïté pour les HAP individuels bien séparés dans les conditions chromatographiques utilisées et facilement identifiables par correspondance avec des étalons. Pour d'autres composés, 2 cas se présentent :

- les composés séparés seulement dans de très bonnes conditions chromatographiques (ex. le chrysène et du triphénylène) ou non-séparés dans les conditions utilisées (ex : benzo[*b*]fluoranthène et benzo[*j*]fluoranthène). Disposant d'étalons purs pour ces composés, ils sont identifiables et les résultats sont communiqués comme la somme des deux composés co-élus.

- les composés non-séparés et dont l'identification est effectuée principalement par la détermination de leurs poids moléculaires (c'est le cas de nombreux homologues alkylés) ; les résultats de la quantification des homologues alkylés sont généralement communiqués en tant que sommes de ces composés (ex. C1-Chrysène indique la somme de mono méthyl-Chrysène).

### 3.3. Contrôle de qualité

Pour l'analyse des sédiments, la précision des analyses estimée par le RSD (déviation standard relatif c.-à-d. l'écart-type rapporté sur la moyenne) des mesures sur 6 réplicats de EC2 (matériaux de référence du NRC-National Research Council) est meilleure que  $\pm 11\%$  excepté pour les triméthylchrysène ( $\sim 30\%$ ). La justesse calculée par la formule :  $100 - |\text{erreur relative} (\%)|$  varie entre 60 et 93% pour les composés aux valeurs certifiées dans EC2 ( $n = 6$ ) excepté pour l'anthracène, le benzo[*k*]fluoranthène et le benzo[*a*]pyrène.

Les pourcentages de récupération de moins de 50% ont entraîné l'exclusion de l'échantillon. Les échantillons conservés ont des pourcentages de rendement de  $65 \pm 9\%$  et  $83 \pm 11\%$  pour le phenanthrène- $d_{10}$  et le benzo[*e*]pyrène  $d_{12}$ , respectivement. Les blancs présentaient toujours des concentrations inférieures à la limite de détection pour les composés considérés dans cette étude. Le laboratoire participe à des exercices d'intercomparaison QUASIMEME (Quality Assurance and Information for Marine Environment Monitoring in Europe) avec un z score inférieur à 1.

## 3.4. Analyse du p,p'-DDE par CPG-ECD

### 3.4.1. Conditions analytiques

Les extraits (fraction 1) sont injectés sur une colonne non polaire généralement de type DB5 (5 %-phényl-méthylpolysiloxane), 60 m x 0.25 mm, 0.25 µm épaisseur de phase. Une seconde colonne de type HT8 (8 %-phényl-polysiloxane-carborane) est utilisée pour la quantification des composés mal ou non résolus sur la colonne DB5 (ce qui n'est pas le cas pour le p,p'-DDE). Les injections sont faites simultanément sur les deux colonnes au moyen d'un passeur d'échantillons automatisé. Les conditions chromatographiques utilisées sont données dans le Tableau 43.

### 3.4.2. Étalonnage et quantification

Les droites de calibration sont calculées à partir de 8 à 10 solutions étalons préparées dans l'isooctane allant de 2 pg à 250 pg injectés. La linéarité du détecteur doit être déterminée sur l'ensemble de la gamme d'étalonnage. Le détecteur ECD n'ayant pas toujours une réponse linéaire sur la totalité de l'étendue de la gamme de concentrations, les calculs sont réalisés en utilisant la portion de droite correspondant pour chaque composé à la gamme de réponse linéaire.

### 3.4.3. Calcul des concentrations et expression des résultats

La concentration d'un contaminant donné dans un échantillon est calculée selon la relation :

$$C_A = \frac{(Q_{inj} \times V_{extr}) \times 1000}{m}$$

où  $C_A$  est la concentration du contaminant A dans l'échantillon, en µg.kg<sup>-1</sup> p.s.,

$Q_{inj}$ , la quantité calculée à partir des droites de calibration du contaminant injecté dans 1 µl de l'extrait, en pg.µl<sup>-1</sup>,

$V_{extr}$  le volume en µl de l'extrait à partir duquel l'injection de 1 µl est faite,

et m la masse sèche en g de l'échantillon analysé.

Tableau 43 – Conditions chromatographiques utilisées pour l'analyse par CPG-ECD sur deux colonnes de polarité différente

<b>CPG – ECD</b>	<b>Paramètres opératoires</b>
<b>Chromatographe</b>	
<b>avec passeur d'échantillons à double injection simultanée</b>	
Injecteur	Type Splitless
Volume injecté	1 (µl)
Vitesse d'injection	10 (µl/s)
Température d'injection	280°C (isotherme) pour DB5 250°C (isotherme) pour HT8
Détecteur	ECD
Température	300°C
Débit de gaz : Azote (make-up)	25-30 ml/min
<b>Colonne capillaire silice fondue</b>	
<b>DB-5 (J&amp;W)</b>	
Phase	5 % phényl -95% méthyl-polysiloxane non polaire
Longueur	60 m
Diamètre interne	0,25 mm
Epaisseur du film	0,25 µm
<b>Colonne capillaire silice fondue</b>	
<b>HT-8 (J&amp;W)</b>	
Phase	8%-phényl-polysiloxane-carborane faiblement polaire
Longueur	50 m
Diamètre interne	0,22 mm
Epaisseur du film	0,25 µm
<b>Programmation du four</b>	
Température initiale du four	100 °C pendant 1 minute
1 <sup>ière</sup> vitesse de programmation de la température	7 °C /min
1 <sup>er</sup> palier de température	180 °C
2 <sup>ème</sup> vitesse de programmation de la température	3 °C/min
2 <sup>ème</sup> palier - température finale, isotherme	280 °C pendant 25 minutes
Gaz vecteur	Hydrogène
Débit	1 ml/min



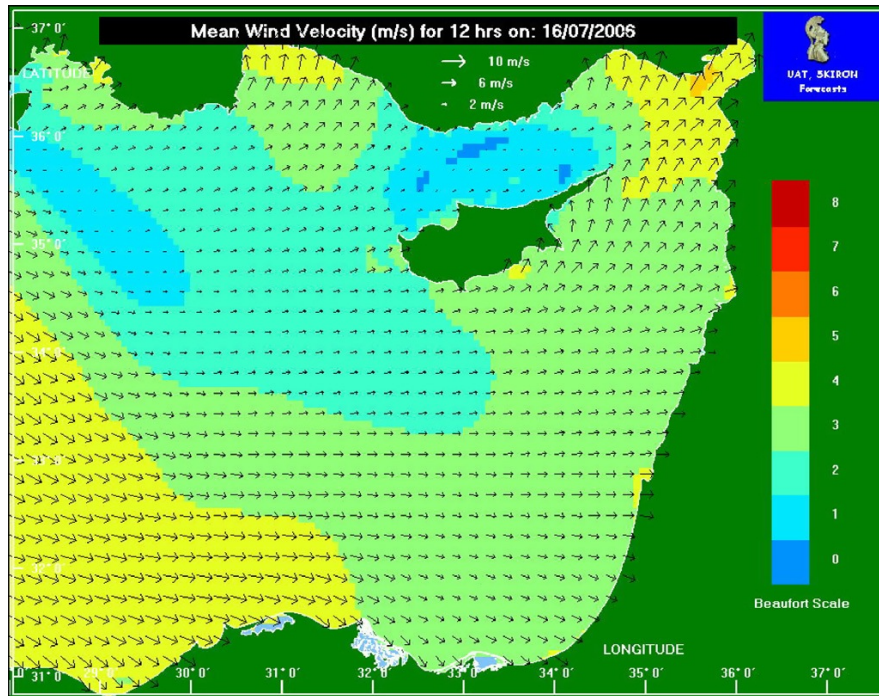
---

**Annexe II – Prévisions météorologiques dans le  
bassin Levantin en juillet 2006**

---



Prévisions des simulations obtenues pour les conditions météorologiques le 16 juillet 2006 dans le bassin levantin ; dans le panneau du haut, la vitesse moyenne des vents simulée par SIKRON, dans le panneau du bas, le champ des courants marins simulé par CYCOFOS (d'après coppini *et al.* 2011)





## Résumé

Ce projet de recherche porte sur l'étude de la contamination de la côte libanaise par les composés organiques (HAP, DDE) et par les éléments-trace métalliques (Hg, Pb principalement). Les travaux sur les compartiments sédimentaires et biologiques de la côte libanaise constituent deux parties aux problématiques et aux approches distinctes autour desquelles s'articule cette thèse. Dans la première partie, l'analyse d'une carotte sédimentaire datée prélevée sur le plateau continental du Sud du Liban a permis de reconstituer l'historique de contamination dans le bassin Levantin. Les analyses de contaminants dans les sédiments de la carotte C1 combinés à la datation aux  $^{210}\text{Pb}$  et  $^{137}\text{Cs}$  ont permis d'obtenir un enregistrement fiable des variations du dépôt de mercure et de plomb et de HAP sur le plateau continental libanais, dans le bassin Levantin. Bien que les concentrations et les flux soient relativement faibles, une augmentation en deux phases des concentrations est bien mise en évidence par le profil sédimentaire de C1. Le charbon est identifié comme source principale de Pb, de Hg et de HAP dans le bassin Levantin entre la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle et la moitié du 20<sup>ème</sup> siècle. Les résultats des ratios isotopiques du Pb et des ratios diagnostiques de HAP appuient ce constat. Les archives sédimentaires dans la carotte C1 fournissent un signal du dépôt de contaminants à l'échelle globale probablement lié aux sources d'émissions atmosphériques en provenance d'Europe Centrale et de l'Est. Dans la seconde partie, une étude de la contamination par les HAP du littoral libanais est menée suite à la marée noire résultant du conflit armé israélo-libanais en 2006. Une approche de biomonitoring sur trois ans utilisant l'espèce de moules invasives *Brachidontes variabilis* a été développée. Les résultats indiquent une décroissance progressive des concentrations de HAP dans l'écosystème intertidal du littoral libanais. La contamination par les HAP du fioul en zone subtidale en 2007 est nettement plus faible. Cependant la signature des HAP dans les tissus de moules prélevées trois ans après la marée noire indique toujours la présence des composés du fioul de Jiyeh. La contamination est particulièrement persistante dans certaines zones fortement touchées par la nappe de fioul en 2006. Il apparaît que l'état initial pré-marée noire n'a pas été atteint, même trois ans après la marée noire de Jiyeh. L'examen détaillé de l'évolution spatiale et temporelle de la contamination par les HAP de l'environnement intertidal est présenté dans ce volet de notre étude.

## Abstract

This research project aims at the study of the contamination of the Lebanese coast by PAHs, DDE, Hg and Pb. The research work is divided into two distinct parts concerning two environmental compartments (sedimentary and biological) and it addresses different questions and approaches. In the first part, the study of a dated sediment core raised from the continental shelf in southern Lebanese coast allowed reconstructing the contamination history in the Levantine basin. The contaminants' analysis as well as  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  datation allowed obtaining a reliable record of mercury, lead and PAHs sedimentary deposition in the Lebanese continental margin in the Levantine basin. Although concentrations and fluxes are relatively low, a two-phase increase of concentration is found using C1 core sedimentary profiles. Coal was identified as the main source of Pb, Hg and PAHs in the Levantine basin between the mid 19<sup>th</sup> and the mid 20<sup>th</sup> century. Ratios of Pb stable isotopes and PAH diagnostic ratios support this assumption. The studied sedimentary archives provide also information on the deposition of contaminants on a global scale possibly related to atmospheric emissions mainly from Central and Eastern Europe. In the second part of the thesis, the study of contamination by PAHs of the Lebanese coast was undertaken following an oil spill in the south of Lebanon, which occurred after the bombardment by the Israeli military of the electric power plant in Jiyeh in 2006. We have set-up a biomonitoring program with an invasive mussel specie *Brachidontes variabilis* over a three-year study. Results indicate a progressive decrease of PAH concentrations in the intertidal ecosystem of the Lebanese coast. Contamination of the subtidal zone in 2007 by Jiyeh fuel oil was significantly lower. However, Jiyeh fuel oil signature was still detectable in mussel tissues even three years after the oil spill. Contamination was found to be particularly persistent in some of the highly oiled sites. It appears that pre-spill state was still not reached even three years following the oil spill. Detailed investigation of spatio-temporal changes of intertidal mussels contamination by PAH is also presented in this part of the thesis.