

## **Les guides méthodologiques du RLM**

**Evaluation de la contamination chimique et radiologique du sédiment**





**Ce guide a été élaboré sous la coordination de Bruno Andral, Ifremer  
avec la participation de :**

Claude Alzieu, Ifremer Sète, Avenue Jean Monnet, BP 171, 34203 Sète Cedex - e-mail : [calzieu@ifremer.fr](mailto:calzieu@ifremer.fr)

Bruno Andral, Ifremer Toulon-La Seyne, Zone Portuaire de Brégaillon, BP 330, 83507 La Seyne sur Mer - e-mail : [bandral@ifremer.fr](mailto:bandral@ifremer.fr)

Marie-Christine Bertrand, CQEL 13, Service Maritime des Bouches du Rhône, 3 quai du Port, 13002 Marseille - e-mail : [mary-christine.bertrand@equipement.gouv.fr](mailto:mary-christine.bertrand@equipement.gouv.fr)

Pierre Boissery, Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse, Délégation de Marseille, Immeuble Le Noailles, 62 La Canebière, 13001 Marseille - e-mail : [pierre.boissery@eaurmc.fr](mailto:pierre.boissery@eaurmc.fr)

Sylvain Dauré, Ifremer Toulon-La Seyne, Zone Portuaire de Brégaillon, BP 330, 83507 La Seyne sur Mer

Jacques Patrone, CQEL 13, Service Maritime des Bouches du Rhône, 3 quai du Port, 13002 Marseille - e-mail : [jacques.patrone@equipement.gouv.fr](mailto:jacques.patrone@equipement.gouv.fr)

Pierre Rebouillon, Université de la Méditerranée, Laboratoire d'Hydrologie et de Molysmologie Aquatique, 27, bd Jean Moulin, 13385 Marseille Cedex 5 - e-mail : [rebouil@rousseau.timone.univ-mrs.fr](mailto:rebouil@rousseau.timone.univ-mrs.fr)

Hervé Thébault, IRSN, C/o Ifremer Toulon-La Seyne, Zone Portuaire de Brégaillon, BP 330, 83507 La Seyne sur Mer - e-mail : [Herve.Thebault@ifremer.fr](mailto:Herve.Thebault@ifremer.fr)

Pour toute information concernant le RLM, s'adresser au Secrétariat Technique :

Philippe DUPONT - Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse : [philippe.dupont@eaurmc.fr](mailto:philippe.dupont@eaurmc.fr)

Sandrine LE GARREC - DIREN Rhône-Alpes - Délégation de Bassin Rhône-Méditerranée-Corse : [sandrine.legarec@rhone-alpes.environnement.gouv.fr](mailto:sandrine.legarec@rhone-alpes.environnement.gouv.fr)

Christian PICARD - DIREN PACA : [christian.picard@paca.environnement.gouv.fr](mailto:christian.picard@paca.environnement.gouv.fr)

Bruno ANDRAL - Ifremer : [bruno.andral@ifremer.fr](mailto:bruno.andral@ifremer.fr)

Ou consulter le site : <http://rdb.eaurmc.fr/rlm/>



# SOMMAIRE

<b>AVANT-PROPOS .....</b>	<b>4</b>
<b>1 INTRODUCTION .....</b>	<b>5</b>
<b>2 PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES SEDIMENTS COTIERS .....</b>	<b>6</b>
<b>3 PARAMETRES MESURES .....</b>	<b>7</b>
3.1 Paramètres chimiques de contamination.....	7
3.1.1 Métaux.....	7
3.1.2 Molécules organiques .....	9
3.1.3 Radioéléments .....	11
3.2 Paramètres descriptifs.....	13
<b>4 STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE .....</b>	<b>15</b>
4.1 Etude globale de la qualité du milieu .....	16
4.1.1 Milieu ouvert .....	16
4.1.2 Milieu fermé .....	16
4.2 Suivi d'un rejet ponctuel ou de l'embouchure d'une rivière .....	17
4.3 Fréquence de prélèvement .....	18
<b>5 TECHNIQUES DE PRELEVEMENT .....</b>	<b>18</b>
5.1 Positionnement des stations.....	18
5.2 Moyens de prélèvement.....	19
5.2.1 Prélèvement du sédiment superficiel .....	19
5.2.2 Prélèvement de carottes .....	21
5.3 Recommandations .....	24
<b>6 CONSTITUTION DE L'ECHANTILLON.....</b>	<b>25</b>
6.1.1 Modes d'échantillonnage et quantités d'échantillons élémentaires .....	25
6.1.2 Mélange de l'échantillon moyen .....	26
<b>7 STOCKAGE ET PRE-TRAITEMENT DES ECHANTILLONS.....</b>	<b>28</b>
7.1 Description visuelle des sédiments.....	28
7.2 Procédure recommandée de flaconnage et de conservation des échantillons .....	28
7.3 Pré-traitement .....	32
<b>8 METHODES D'ANALYSES.....</b>	<b>32</b>
8.1 Paramètres descriptifs, métaux et organiques.....	33
8.2 Radioéléments .....	34
<b>9 ASPECTS FINANCIERS.....</b>	<b>35</b>
9.1 Moyens nautiques et humains.....	35
9.2 Matériels de prélèvement.....	35
9.3 Analyses .....	35
9.3.1 Organiques et métaux .....	35
9.3.2 Radioéléments .....	36
9.3.3 Paramètres descriptifs.....	36



<b>10 TRAITEMENT ET INTERPRETATION DES DONNEES .....</b>	<b>36</b>
10.1 Utilisation de niveaux de référence .....	36
10.1.1 Métaux.....	36
10.1.2 Contaminants organiques.....	38
10.1.3 Radioéléments .....	39
10.2 Utilisation de méthodes de normalisation pour les contaminants chimiques .....	40
10.3 Recommandations pour les contaminants chimiques .....	41
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>44</b>
<b>GLOSSAIRE.....</b>	<b>46</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>49</b>



## AVANT-PROPOS

Les orientations de la Loi sur l'Eau de 1992 ont initié dans le cadre du Schéma Directeur d'Aménagement et Gestion des Eaux (SDAGE) du Bassin Rhône Méditerranée Corse un renforcement des politiques d'action menées sur le littoral méditerranéen.

En considérant globalement et simultanément les ressources, les usages et le milieu naturel, cette approche intégrée de gestion du littoral s'appuie sur une meilleure connaissance des milieux naturels, la mise en œuvre de systèmes d'information cohérents et coordonnés et une meilleure articulation avec les actions amont menées sur les eaux continentales.

Cette démarche a débuté par l'identification du littoral méditerranéen comme un territoire à part entière, au même titre que les 28 qui composent le bassin hydrographique. Délimité par une double bande terrestre et marine, le littoral a été compartimenté en 50 zones cohérentes qui ont chacune fait l'objet d'une qualification systématique du milieu et des usages. Toutes les orientations du SDAGE sont désormais déclinées à travers ce référentiel géographique.

Parmi celles-ci, le Réseau Littoral Méditerranéen (RLM) a été créé pour disposer d'un dispositif intégré de connaissance et d'évaluation de la qualité des eaux littorales. L'objectif est d'obtenir une nouvelle architecture, constituée des réseaux existants, rénovés et de nouveaux réseaux, spécifiques et complémentaires.

Pour renforcer l'emprise spatiale des réseaux et compléter l'information disponible, la dynamique instituée par le RLM favorise l'acquisition de données sur la base de méthodes validées pour mener à l'échelle de la façade des opérations concertées de collecte, d'interprétation et de restitution des données sur l'état de l'environnement littoral.

Dans cet objectif, il était nécessaire de fournir des recommandations techniques et un appui méthodologique aux maîtres d'ouvrages désirant engager des programmes de surveillance dans le cadre du RLM.

Ce besoin, pris en compte par le Comité de Pilotage du RLM, se concrétise aujourd'hui par la réalisation de guides méthodologiques.

Parmi les différentes thématiques abordées, le présent document traite de l'évaluation de la contamination chimique et radiologique dans le compartiment sédimentaire.



## 1 INTRODUCTION

Les contaminants\* chimiques et radiologiques, d'origine naturelle ou anthropique\*, parviennent au milieu marin principalement par des rejets ponctuels directs (urbains et industriels) ou diffus (agricoles et sanitaires), le drainage des bassins versants et les apports atmosphériques (processus industriels, incinération, combustion). Leur forte affinité pour le matériel particulaire les conduisent à alimenter continuellement les sédiments côtiers<sup>(1)</sup>. Ils auront tendance à se concentrer dans la fraction fine des sédiments et les conditions physico-chimiques du milieu (pH, salinité) du milieu environnant influenceront leur piégeage dans les sédiments ou leur relargage dans la colonne d'eau<sup>(2)</sup>.

Les sédiments constituent donc un réservoir potentiel de contaminants chimiques et radiologiques et sont couramment utilisés comme indicateurs de la qualité du milieu marin, dans de nombreux programmes de surveillance comme le Réseau National d'Observation (RNO) et le Réseau de suivi des ports maritimes (REPOM). Contrairement à la mesure ponctuelle d'un contaminant dans la colonne d'eau, l'étude du compartiment sédimentaire permet d'intégrer la variabilité temporelle du milieu marin et d'évaluer la contamination chronique des milieux prospectés. Elle permet également de retracer l'historique de la contamination (géochronologie) d'un site, grâce à l'étude des différentes strates sédimentaires qui s'y sont déposées.

Cette approche nécessite toutefois de prendre un certain nombre de précautions, tant au niveau de la stratégie d'échantillonnage, du prélèvement, de l'analyse et du traitement des données pour disposer d'un outil fiable de diagnostic et de suivi de la qualité du milieu marin littoral.

Les méthodologies disponibles (arrêtés, circulaires, manuels ou lignes directrices) sont hétérogènes et ne permettent pas dans leur globalité de renseigner l'intégralité des étapes nécessaires à la collecte de données homogènes. Dans de nombreux cas elles concernent des études spécifiques (impact des rejets de dragages, surveillance de la contamination des ports) et sont difficilement applicables dans leur totalité au suivi de la qualité des milieux naturels.

Ce guide répond donc à un cahier des charges précis, pour fournir les bases pratiques à la mesure des niveaux de contamination chimique et radiologique dans les sédiments aux gestionnaires du littoral. Il recommande différentes méthodes et techniques relatives aux plans d'échantillonnage, aux prélèvements, à l'analyse des échantillons et à l'interprétation des résultats. Ces méthodes reproductibles et validées permettront l'obtention de données homogènes et comparables, pour tirer tout le profit possible de leur interprétation<sup>(3)</sup>. Les coûts associés à la mise en œuvre des campagnes de prélèvement et d'analyse sont également abordés.

De nombreuses techniques issues de la littérature scientifique ont été volontairement écartées pour des raisons pragmatiques. Ce guide ne prend pas en compte les méthodes relatives à l'évaluation des caractéristiques microbiologique et écotoxicologique. **En matière de seuils de contamination, sont également sortis du contexte de ce guide les sédiments assujettis à la réglementation relative aux rejets de dragage.**

---

\* mot défini dans le glossaire

<sup>(1)</sup> voir bibliographie



## 2 PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES SEDIMENTS COTIERS

Soumis à diverses influences à la fois continentales et marines, les sédiments côtiers présentent des caractéristiques, et donc des capacités à retenir les contaminants très variables. Ils résultent principalement du mélange de deux catégories de particules<sup>(1)</sup> :

- Des particules d'origine continentale provenant de l'érosion des roches et des sols, amenées par les eaux douces. Au cours de leur transport ces particules subissent des transformations, se chargent de revêtements divers parmi lesquels les oxyhydroxydes de fer et de manganèse et les composés organiques, qui leur confèrent des propriétés nouvelles. Ces revêtements jouent un rôle primordial dans la fixation et la rétention des contaminants chimiques. Une fois en mer, ces particules subissent des modifications plus ou moins profondes, en particulier elles s'appauvrissent en carbone organique.
- Des particules d'origine marine (détritiques organiques divers, tests, minéraux formés in-situ). Elles donnent généralement lieu à des dépôts plus riches en silice et en carbonates, plus pauvres en manganèse, en carbone organique et en contaminants.

Du point de vue de la granulométrie, les sédiments marins se divisent en deux catégories :

- Les sédiments fins (lutites), composés de particules inférieures à 63  $\mu\text{m}$  de diamètre, regroupent d'une part les argiles (particules inférieures à 2  $\mu\text{m}$ ), et d'autre part les silts (tableau 1). Riches en matière organique, ils contiennent une quantité appréciable de sulfures et, présents en quantités, ils favorisent l'apparition de conditions anoxiques qui renforcent l'immobilisation de nombreux contaminants, tant qu'ils ne sont pas remis en suspension par l'action du courant notamment.
- Les sédiments grossiers (arénites et rudites), constitués d'éléments dont la granulométrie est supérieure à 63  $\mu\text{m}$ , sont subdivisés en sables (de 63  $\mu\text{m}$  à 2mm) et graviers (>2 mm). Généralement pauvres en matière organique ces sédiments ont une faible capacité de rétention des contaminants. Ces matériaux sont en général peu contaminés, sauf s'ils se trouvent à proximité d'un rejet. Leur potentiel de relargage des contaminants dans la colonne d'eau est dans ce cas facilité.

	Constituants	Granulométrie
Lutites	Argiles	de 0 à 2 $\mu\text{m}$
	Silts	de 2 à 63 $\mu\text{m}$
Arenites	Sablons et Sables fins	de 63 à 200 $\mu\text{m}$
	Sables moyens et grossiers	de 200 $\mu\text{m}$ à 2 mm
Rudites	Graviers	de 2 à 20 mm
	Blocs (anguleux), Galets (arrondis)	> 20 mm

Tableau 1 : les principaux constituants des sédiments et leurs classes granulométriques<sup>(4)</sup>.

La prise en compte de ces différents paramètres permet dans de nombreux cas d'éviter un certain nombre de biais lors de l'interprétation des résultats.

Par exemple, pour un même apport de contaminant, le mélange de particules de nature différente peut conduire à des concentrations variables, simplement par mélange du stock de particules contaminées par un stock non contaminé<sup>(1)</sup>.



### 3 PARAMETRES MESURES

#### 3.1 Paramètres chimiques de contamination

Les sédiments côtiers et estuariens renferment de nombreuses substances dont certaines présentent un caractère toxique affirmé : métaux, hydrocarbures polyaromatiques, organochlorés (PCB), pesticides et biocides divers. Les processus qui interviennent dans le relargage ou l'immobilisation des contaminants associés au sédiment sont régulés dans une large mesure par les propriétés physico-chimiques de l'environnement du site de dépôt, mais aussi liés à l'activité microbiologique dans le sédiment lui-même.

Une attention particulière doit être apportée aux contaminants toxiques, persistants et bioaccumulables. Plusieurs familles de contaminants peuvent être recherchées selon la typologie de la zone expérimentée (caractéristiques du bassin versant, type d'industrie, rejets urbains, etc) et les objectifs de l'étude. Il n'est donc pas toujours nécessaire de les rechercher dans leur totalité.

##### 3.1.1 Métaux

Ce sont des éléments naturellement présents dans l'environnement pour lesquels les niveaux dans le milieu aquatique ont considérablement augmenté avec les activités humaines<sup>(2, 5, B)</sup> (tableau 2) :

*Plomb (Pb)* : Rarement disponible à l'état natif; le plomb est présent dans de nombreux minerais, notamment le galène (PbS). Utilisé pour la fabrication d'accumulateurs et comme antidétonant dans les carburants, il arrive majoritairement en milieu marin par des apports atmosphériques et principalement le lessivage des zones urbanisées.

*Cadmium (Cd)* : Le cadmium n'existe pas à l'état natif. Son minerai, très rare, est un sulfure, la greenockite (CdS), mais on le rencontre dans presque tous les minerais de zinc et il est exploité industriellement comme un sous-produit de la métallurgie du zinc. Il est principalement utilisé pour la fabrication de batteries et le traitement de surface des aciers (revêtements anti-corrosion). Il est également employé pour la décoration des porcelaines, en peinture, en caoutchouterie, en émaillerie et pour la fabrication d'antiseptique.

*Cuivre (Cu)* : Le cuivre est un oligo-élément nécessaire à la vie, mais qui peut présenter des effets toxiques à partir d'un certain seuil de concentration. L'utilisation de l'oxyde CuO comme matière active des peintures antisalissures marines constitue une source importante d'introduction dans les zones portuaires. Dans le milieu aquatique le cuivre existe sous forme particulaire, colloïdale et dissoute. Il a tendance à former des complexes avec des bases fortes telles que carbonates, nitrates, sulfates, chlorures. Le cuivre est également utilisé dans le traitement des bois et dans des produits phytosanitaires (désherbants, insecticides, fongicides). C'est un matériau de base de l'industrie électrique (en concurrence avec l'aluminium) et de la construction (conduites d'eau). Ses qualités mécaniques rendent possibles de nombreux procédés d'usinage (emboutissage, forgeage, laminage, matriçage, tréfilage).



*Mercure (Hg)*: Les composés du mercure connaissent de nombreux emplois : industrie chimique, traitement du bois, explosif d'amorçage, peintures, piles ou batteries, plastiques et caoutchoucs. Le mercure pur est utilisé sous forme métallique, comme électrode dans la fabrication de la soude et du chlore. Il est utilisé dans la fabrication d'instruments de mesures (thermomètres, baromètres etc), d'appareillages électriques (contacts au mercure, etc.) et dans les lampes à décharge. Le mercure est le plus toxique des métaux traces, plus particulièrement ses formes organiques. La méthylation du mercure est effective dans les sédiments sous l'action des microorganismes et, dans la colonne d'eau, en présence de phytoplancton.

*Zinc (Zn)* : Il s'agit d'un oligo-élément\* indispensable au développement de la vie. Les usages du zinc sont multiples : peintures antisalissures, produits pharmaceutiques et phytosanitaires, conduits d'évacuation des eaux pluviales (gouttières, tuyaux de descente, etc.) et piles. Une grande partie des apports en zinc dans l'environnement est imputable à la métallurgie, à la combustion des bois et des charbons.

*Chrome (Cr)* : Le chrome fait partie des métaux les plus utilisés (10 millions de tonnes/an) dans le monde (industrie chimique, métallurgie, technologie des réfractaires\*). La majeure partie du chrome parvenant à la mer depuis le continent provient des fleuves, l'atmosphère constituant une source beaucoup moins importante. Sa forme réduite (Cr III) fait partie des éléments essentiels dans la vie animale, la forme oxydée (Cr VI) est par contre extrêmement toxique.

*Nickel (Ni)* : L'introduction de nickel d'origine anthropique vers l'atmosphère provient de l'utilisation des combustibles fossiles et de la production de métaux non ferreux. L'activité volcanique et l'érosion éolienne constituent l'essentiel des flux naturels vers l'atmosphère.

*Arsenic (As)* : Il est présent naturellement dans les sols à l'état de traces, mais il est associé sous forme de sulfures à de nombreux minerais (fer, cuivre, plomb, zinc,...) dont l'extraction, le transport et le traitement métallurgique contribuent à sa dissémination dans le milieu environnant. L'arsenic est alors un sous-produit peu valorisable que l'on retrouve dans les rejets liquides ou solides et dans les émissions atmosphériques. Il est utilisé dans des préparations phytosanitaires et l'industrie du verre. La combustion du charbon est aussi une source majeure d'apport.

Métaux I	Utilisations	Sources
Pb	Carburant (antidétonant), fabrication d'accumulateurs	Véhicules motorisés, industries électriques
Cd	Batteries, peintures, traitement de surface des aciers, décoration des porcelaines, antiseptiques.	Activités métallurgiques Incinération des déchets* Caoutchouterie Emaillerie
Cu	Peintures antissalissures, traitement des bois, produits phytosanitaires, réseaux de distribution d'eau	Zones portuaires, Agriculture Industries électriques et chimiques
Hg	Fabrication de chlore, catalyseurs, pigments, fongicides, piles	Incinération des déchets, combustion de charbon Industries chimiques, Agricultures
Zn	Peintures antissalissures Produits pharmaceutiques et phytosanitaires Piles Réseaux d'évacuation des eaux pluviales, etc.	Erosion des sols, végétation et volcanisme Métallurgie et chimie Zones portuaires, agriculture Combustion des bois et des charbons, incinération des déchets
Cr	Traitement des bois Technologie des matériaux réfractaires	Industrie chimique Métallurgie
Ni	Combustibles fossiles Production de métaux non ferreux	Activité volcanique Erosion éolienne Métallurgie
As	Pesticides Traitement des bois Préparations phytosanitaires Industrie du verre	Sols Combustion du charbon Agriculture

Tableau 2 : résumé des différentes sources et voies d'introduction des métaux lourds recherchés.

### 3.1.2 Molécules organiques

Elles se divisent en composés provenant de sources naturelles et en composés issus de synthèses chimiques<sup>(2, 5, B)</sup>, représentatifs d'une pollution diffuse d'origine essentiellement anthropique (tableau 3).

Les composés organiques se caractérisent en général par une grande stabilité dans l'environnement.

De part leur caractère nettement hydrophobe (à l'exception du Lindane) tous ces composés ont une grande capacité à être adsorbés\* et par conséquent se trouvent facilement associés aux particules des sols et des sédiments.

*DDT et ses métabolites (DDD, DDE)* : Insecticide organochloré\* utilisé en grandes quantités à partir de 1940 pour la lutte contre les larves et les stades adultes d'insectes (notamment la démoustication). Tous ses emplois sont actuellement interdits, mais du fait de sa forte rémanence\* et de son potentiel de bioaccumulation il est encore présent dans les sédiments marins. Le DDD provient de la transformation du DDT en milieu réducteur, c'est à dire principalement dans les sédiments. Le DDE est métabolisé par les organismes.



*Hexachlorocyclohexane (HCH),  $\gamma$ HCH (Lindane) et  $\alpha$  HCH* : le gamma hexachlorocyclohexane est un insecticide chloré toxique et rémanent, largement utilisé pour le traitement des cultures et la lutte contre les moustiques et les termites. L'isomère\* alpha est un sous produit de fabrication. Les produits commerciaux doivent contenir plus de 99 % de  $\gamma$ HCH pour avoir droit à l'appellation Lindane. Le HCH est facilement bioaccumulable dans la matière vivante.

*Polychlorobiphényles (PCB)* : la présence de résidus de PCB dans l'environnement résulte de leur importante utilisation comme fluides diélectriques\*, le calendrage, les additifs pour caoutchouc et matières plastiques, utilisations strictement réglementées depuis plusieurs années. En plus des pertes lors des remplissages et retraitement des systèmes clos, les rejets urbains, les décharges de matériel usagé et les activités liées à la récupération des matériaux ferreux sont potentiellement des sources d'apport dans l'environnement. En raison de leur persistance, de leur caractère bio-accumulable et de leur toxicité, les PCB font partie des contaminants prioritaires (POPs).

*Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)* : les HAP présents dans l'environnement résultent de différents processus : la biosynthèse\* par les organismes vivants, les pertes à partir du transport ou de l'utilisation des carburants fossiles, charbons, pétroles, la pyrolyse\* des matières organiques à haute température, feu de forêts, combustion des charbons et pétroles. Ce dernier processus constitue la principale voie d'introduction des HAP dans l'environnement et résulte majoritairement des activités anthropiques. Il est bien connu que la combustion des essences est une source importante d'introduction de HAP dans l'atmosphère. Les activités industrielles telles que les usines de production d'aluminium, les raffineries de pétrole ou les rejets urbains contribuent également de manière importante aux apports atmosphériques et aquatiques.

*Tributyl étain (TBT)* : c'est un composé toxique dont l'utilisation dans les peintures antisalissures en milieu marin pour empêcher la fixation des algues et des mollusques sur les parties immergées des bateaux est réglementée. Il est aussi intéressant de connaître les teneurs en Dibutylétain (DBT) et Monobutylétain (MBT), qui sont des sous-produits de transformation, pour avoir une idée de l'ancienneté de la présence du TBT.

Contaminants organiques	Utilisations	Sources
DDT et produits de dégradation	Insecticide	Agriculture
HCH	Insecticide	Agriculture
PCB	Fluides diélectriques	Remplissage et retraitement des systèmes clos, rejets urbains, décharges
HAP		Rejets pétroliers, déchets urbains et industriels, lessivage des sols, feu de forêts, combustion des charbons et pétroles
TBT	Peintures antissalissures	Zones portuaires Industrie chimique
Méthyl mercure	Méthylation du mercure par microorganismes et phytoplancton	Cf mercure

Tableau 3 : résumé des différentes sources et voies d'introduction des contaminants organiques recherchés.

### 3.1.3 Radioéléments

*Origines des radioéléments\** :

Quatre sources principales sont à l'origine de la présence de radioéléments dans le milieu naturel<sup>(6)</sup> en France :

- ✓ la radioactivité naturelle due aux rayons cosmiques et aux radioéléments naturels de l'écorce terrestre,
- ✓ les retombées des tirs atmosphériques effectués dans l'hémisphère nord de la planète,
- ✓ les retombées d'accidents tel celui de Tchernobyl,
- ✓ les rejets autorisés des installations nucléaires, et autres établissements (hôpitaux ...) qui rejettent des effluents de faible activité.

Le tableau 4 précise les différentes origines des radioéléments susceptibles d'être rencontrés dans l'hydrosystème. Il servira de guide pour justifier le suivi de certains d'entre eux dans le milieu naturel.



Radioélément	naturelle		artificielle		
	atmosphérique	Tellurique*	tirs	Tchernobyl	installations nucléaires
<sup>7</sup> Be					
<sup>65</sup> Zn					
<sup>110m</sup> Ag					
<sup>57</sup> Co					
<sup>144</sup> Ce					
<sup>54</sup> Mn					
<sup>106</sup> Ru					
<sup>125</sup> Sb					
<sup>134</sup> Cs					
<sup>60</sup> Co					
<sup>3</sup> H					
<sup>90</sup> Sr					
<sup>137</sup> Cs					
<sup>238</sup> Pu					
<sup>241</sup> Am					
<sup>226</sup> Ra					
<sup>14</sup> C					
<sup>239</sup> Pu					
<sup>40</sup> K					
<sup>238</sup> U					
<sup>232</sup> Th					

**Ag** : argent  
**Am** : américium  
**Be** : béryllium  
**C** : carbone  
**Ce** : cérium  
**Co** : cobalt  
**Cs** : Césium  
<sup>3</sup>**H** : tritium  
**K** : potassium  
**Mn** : manganèse  
**Pu** : plutonium  
**Ra** : radium  
**Ru** : ruthénium  
**Sb** : antimoine  
**Sr** : strontium  
**Th** : thorium  
**U** : uranium  
**Zn** : zinc

Tableau 4 : Origine des principaux radioéléments (cases grisées).

### Caractéristiques des radioéléments :

Ils sont issus de la transformation de certains noyaux d'atomes instables qui évoluent naturellement vers un nouvel état, stable ou instable. Cette transformation s'accompagne par l'émission de rayonnements de trois types :

- alpha, correspondant à l'émission de noyaux d'hélium,
- bêta, correspondant à l'émission d'électrons,
- gamma, correspondant à l'émission d'un rayonnement électromagnétique.

La radioactivité (on dit aussi simplement l'activité) est le rythme auquel ces transformations s'effectuent spontanément (nombre de désintégrations par unité de temps). L'unité de radioactivité est le becquerel (Bq) égal à une transformation (désintégration) par seconde.

Chaque radioélément est caractérisé par une période (demi-vie) qui lui est propre et qui correspond, par définition, au temps au bout duquel son activité a diminué de moitié. Les radioéléments les plus dangereux pour l'homme et l'environnement sont donc ceux dont la période est la plus longue.

Le tableau 5 donne les périodes et le type de rayonnement mesuré usuellement pour les principaux radioéléments.

Radioélément	Période en jour (j) ou en années (a)	Type de rayonnement mesuré
<sup>65</sup> Zn	245 j	gamma
<sup>110m</sup> Ag	249.8 j	
<sup>57</sup> Co	270 j	
<sup>144</sup> Ce	285 j	
<sup>54</sup> Mn	291 j	
<sup>106</sup> Ru	1 a	
<sup>125</sup> Sb	2 a	
<sup>134</sup> Cs	2.1 a	
<sup>60</sup> Co	5.3 a	
<sup>137</sup> Cs	30 a	
<sup>40</sup> K	1.28*10 <sup>9</sup> a	
<sup>238</sup> U	4.5*10 <sup>9</sup> a	
<sup>241</sup> Am	458 a	
<sup>226</sup> Ra	1622 a	
<sup>232</sup> Th	1.4*10 <sup>10</sup> a	bêta
<sup>3</sup> H	12 a	
<sup>90</sup> Sr	28 a	
<sup>14</sup> C	5600 a	alpha
<sup>238</sup> Pu	87.7 a	
<sup>240</sup> Pu	6.6*10 <sup>3</sup> a	
<sup>239</sup> Pu	2.4*10 <sup>4</sup> a	

Tableau 5 : Période et rayonnement mesuré des principaux radioéléments.

En routine, la mesure par spectrométrie gamma directe permet de détecter la grande majorité des radioéléments présents dans les sédiments. La mesure des rayonnements alpha et bêta étant plus complexe, la détection des radioéléments correspondant n'est envisagée que lorsque leur présence dans l'environnement est suspectée.

Grâce à leurs rapports d'activité il est possible de caractériser précisément certaines sources de contamination (rejets, Tchernobyl, essais nucléaires) en utilisant des radioéléments comme le césium ou le plutonium.

### 3.2 Paramètres descriptifs

On appelle paramètres descriptifs, les données physiques ou chimiques permettant d'affiner l'interprétation des concentrations en contaminants dans le sédiment. Il s'agit principalement de paramètres physico-chimiques qui agissent sur la fixation des contaminants dans les sédiments et qui les caractérisent du point de vue de leur origine géochimique.



Plusieurs paramètres descriptifs peuvent être considérés <sup>(7, 8)</sup> (tableau 6) :

- **la granulométrie** (% sable, vase, argile). Elle permet d'expliquer la variabilité naturelle des éléments-traces dans les sédiments. En effet, plus le pourcentage de fines (fraction granulométrique de sédiment < 63 µm) est important, plus la capacité du sédiment à adsorber\* les contaminants est forte.
- **la teneur en aluminium** (Al). Hors apport spécifique, l'aluminium est généralement considéré comme un constituant des argiles et donc représentatif des sédiments fins. Dans ce cas, un sédiment riche en aluminium adsorbera plus les contaminants qu'un sédiment pauvre en cet élément.
- **la teneur en lithium** (Li). Comme pour l'aluminium, le lithium, constituant des argiles, peut aussi être utilisé pour mettre en évidence l'effet granulométrique.
- **les oxydes de manganèse (Mn) et de fer (Fe)**. Ils sont souvent présents dans la fraction fine, où ils présentent des propriétés d'adsorption fortement favorables à l'intégration de divers contaminants.
- **la teneur en carbonate** (CaCO<sub>3</sub>). Elle constitue une source complémentaire d'information sur l'origine et les caractéristiques géochimiques des sédiments. Les sédiments carbonatés sont formés en milieu marin par fixation du calcium dissous, principalement par des organismes benthiques\* et planctoniques\*. En général, les carbonates ne contiennent que des quantités insignifiantes de métaux traces, et jouent surtout le rôle de diluants. Dans certains cas, ils peuvent fixer des polluants tels que le cadmium et le cuivre.
- **le carbone organique total** (COT). En général, les sédiments fins et riches en carbone organique ont une forte capacité d'adsorption des contaminants organiques.

Paramètres descriptifs	Propriétés
Sables (63 à 2000 µm)	Très faibles capacités d'adsorption des contaminants
Vases (<63µm)	Fortes capacités d'adsorption des contaminants pouvant entraîner des concentrations élevées dans les milieux impactés.
Argiles (<2µm)	Matériaux à granulométrie fine, en général accumulateurs de métaux traces.
Al	Généralement représentatif des particules fines. Traceur chimique des silicates de Al, en particulier les minéraux argileux.
Li	Traceur de minéraux argileux, en particulier les sédiments contenant des silicates de Al dans toutes les fractions granulométriques
Carbone organique	Adsorbe les contaminants organiques. Accumulateur de métaux traces et de radioéléments comme le mercure, le cadmium, le plutonium et le cobalt.
Fe, Mn	Grande capacité d'adsorption de polluants organiques et inorganiques
Carbonates	Forment certains complexes métalliques, facilitent l'adsorption du strontium.

Tableau 6 : propriétés des principaux paramètres descriptifs<sup>(A)</sup>.

Les conditions physico-chimiques du milieu de dépôt permettent aussi d'expliquer dans certains cas la variabilité des teneurs en contaminant dans les sédiments. En effet, le pH, le



potentiel redox et la salinité régulent les processus intervenant dans le relargage ou l'immobilisation des contaminants associés au sédiment.

Certains radioéléments caractéristiques des apports telluriques peuvent jouer le rôle de traceur et permettent de mesurer les taux de sédimentation. Les plus couramment employées sont les radioéléments naturels tels que le  $^{210}\text{Pb}$  et le  $^{234}\text{Th}$ , ainsi que les radioéléments artificiels tels que le  $^{239,240}\text{Pu}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  et le  $^{134}\text{Cs}$ .

#### 4 STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE

Pour les contaminants chimiques et radiologiques, qu'il s'agisse d'une analyse globale de qualité du milieu ou d'une étude concernant un rejet ponctuel, le pas d'espace et de temps sera variable en fonction de la connaissance du milieu et les caractéristiques de la zone étudiée. Les stations de prélèvement seront plus pertinentes dans les faciès\* vaseux ou à granulométrie fine, et les zones à sables grossiers ou graviers seront à éviter<sup>(4)</sup>. Il est donc nécessaire, dans la mesure du possible, de connaître les caractéristiques granulométriques et bathymétriques du site ainsi que son hydrodynamisme pour identifier les zones propices à l'implantation d'une station de prélèvement, en rassemblant les informations disponibles sur la zone (vent dominant, courantologie, nature du substrat\*, taux de sédimentation, etc).

Si la connaissance de la zone est insuffisante, ou si les données sont trop anciennes, il est préférable de faire au préalable une reconnaissance de la couverture sédimentaire de la zone étudiée (soit par observations, soit par prélèvement).

En pratique, pour une couverture géographique satisfaisante du sédiment superficiel en zone littorale, le choix d'un maillage de stations s'opère selon 3 étapes<sup>(4)</sup> :

- Définition des limites de la zone d'étude.
- Implantation d'un maillage arbitraire.
- Ajustement des stations en fonction des données sédimentologiques.

A chaque station on réalisera 3 prélèvements qui seront mélangés de façon à obtenir un échantillon « moyen » représentatif<sup>(9)</sup> du sédiment superficiel. La couche superficielle de sédiment prélevée correspond aux 3 premiers centimètres pour une surveillance de routine. S'il est opportun de connaître l'historique de la contamination, il faut alors prélever des sédiments profonds permettant la datation.

Les stations devront autant que possible être repérées « in situ\* », pour s'assurer que les prélèvements soient toujours faits au même endroit, et limiter au maximum toute variabilité liée à l'imprécision de la localisation. Pour cela il est avantageux de mettre en place sur le fond un équipement de repérage. Le navire utilisé devra donc disposer d'un moyen de positionnement très précis (GPS ou dGPS\* par exemple).

## 4.1 Etude globale de la qualité du milieu

### 4.1.1 Milieu ouvert

A titre d'exemple, 6 à 10 stations par zone homogène\* du SDAGE\* RMC\* sont au moins nécessaires. Elles sont choisies aléatoirement puis ajustées à des sites de prélèvement appropriés (élimination des faciès à granulométrie grossière) et globalement représentatif de la zone étudiée (répartition homogène).

Pour avoir une bonne connaissance de la zone, une étude plus poussée peut être effectuée en augmentant le nombre de points de prélèvement (25 à 50 points par zone homogène). On obtient ainsi une cartographie précise de la contamination du sédiment et le nombre de points de prélèvement peut être réduit par la suite pour un suivi de routine.

Pour les radioéléments, le suivi à long terme sera préférentiellement réalisé à l'aide de carottes pour pouvoir réaliser des inventaires et comparer l'évolution des profils verticaux de contamination. En effet la contamination par les radioéléments artificiels est récente et bien datée (50 ans). La couche sédimentaire impactée est généralement peu profonde ; elle est facilement prélevée par carottage.

Dans le cas de l'étude d'un site particulier (baie, rade, etc.) la zone étudiée est quadrillée, et chaque maille représente un point potentiel d'échantillonnage si les caractéristiques du site le permettent (figure 1). Le pas d'espace des stations sera dans ce cas beaucoup plus resserré puisque la surface étudiée est plus restreinte.

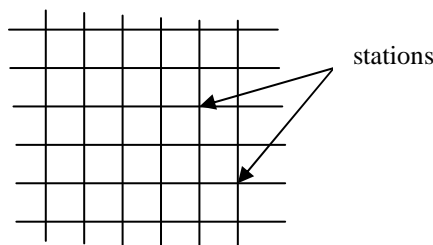


Figure 1 : exemple de disposition des stations pour l'étude d'un milieu ouvert de faible surface.

### 4.1.2 Milieu fermé

Dans le cas d'une lagune, par exemple, la zone doit être fractionnée en sous zones d'aires à peu près égales. Les stations de prélèvement, d'un nombre total de 6 à 10, seront réparties dans chaque sous-zone proportionnellement à leur exposition potentielle à des sources de contamination (figure 2). Le nombre de stations doit être adapté à la problématique locale (surface).

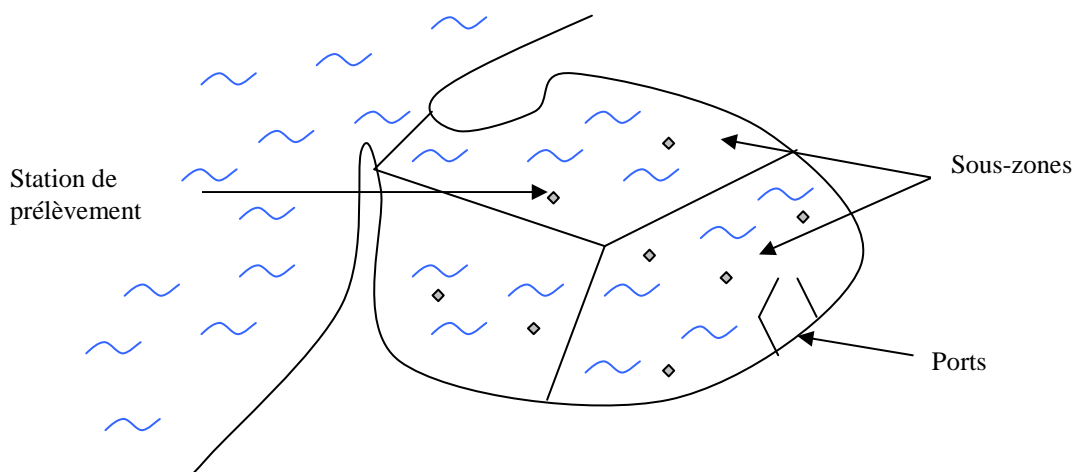


Figure 2 : Exemple de plan d'échantillonnage dans une lagune ou un site fermé.

Dans les secteurs de faibles profondeurs où il y a un risque de remise fréquente en suspension due aux conditions locales (vent) ou dans les zones de biodépôt\* (zones conchylicoles) les sédiments sont très peu représentatifs de la contamination du milieu. Les prélèvements dans ces zones sont donc à éviter.

#### 4.2 Suivi d'un rejet ponctuel ou de l'embouchure d'une rivière

15 à 20 points seront échantillonnés (ce nombre peut être modulé selon les caractéristiques propres du site et le flux rejeté)<sup>(9)</sup>. Ils seront répartis sur une zone englobant le rejet, déterminée selon son importance, la diversité des faciès sédimentaires et la courantologie locale. Les stations devront se distribuer de façon à couvrir, en le privilégiant, l'axe de propagation majeure de l'effluent ou du fleuve en mer. Les stations sont choisies sur des profils en long ou sur des radiales autour du rejet (figure 3).

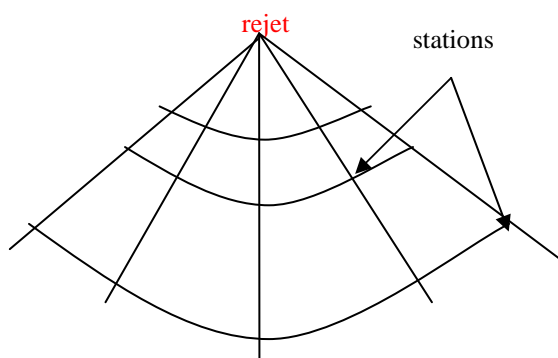


Figure 3 : Exemple de disposition des stations de prélèvement autour d'un rejet ou d'une embouchure.

Il est recommandé de les répartir selon le schéma de principe suivant :

- 4 stations dans le champ proche (moins de 1000 m de la sortie de l'effluent, situées en priorité sur l'axe d'étalement préférentiel de la tâche, à des distances croissantes de façon exponentielle (par exemple 50 m, 150 m, 300 m et 800 m).



- 6 stations dans le champ intermédiaire, sur chacun des axes de propagation privilégiés de l'effluent. Elles se situeront à des distances croissantes (par exemple à 1, 2 et 3 km). Pour le littoral méditerranéen, on aura souvent 2 axes privilégiés, orientés vers l'est et l'ouest, correspondants aux régimes météorologiques dominants. Un 3<sup>ème</sup> axe peut être défini en fonction de l'étalement de la nappe par temps calme. Dans ce cas, une composante ouest peut exister du fait de la présence de la dérive Liguro-provençale.
- 5 stations complémentaires, situées dans le champ lointain, et/ou sur certains secteurs particuliers.

En général, la distance entre deux stations consécutives augmente avec l'éloignement du rejet.

### 4.3 Fréquence de prélèvement

Elle sera variable selon la connaissance du milieu, essentiellement le taux de sédimentation. Si celui-ci n'est pas connu, la fréquence des prélèvements devra être resserrée en début de programme, puis ajustée en fonction des conditions locales (perturbation). En général une campagne de prélèvement tous les 2 ou 3 ans est à prévoir à la même époque. Dans les zones de sédimentation peu active, en revanche, la fréquence peut être plus faible (4-5 ans). Enfin, le pas de temps pourra aussi être fonction de l'état de contamination du site de prélèvement : accident, événement ponctuel exceptionnel, cessation d'activité, etc.

## 5 TECHNIQUES DE PRELEVEMENT

En général, les prélèvements sont réalisés à partir d'embarcations ou en plongée. Le bateau devra donc être équipé d'un système de positionnement et d'un moyen de levage adapté au matériel de prélèvement<sup>(4)</sup>.

Le travail au large permet l'utilisation de moyens lourds sur des navires équipés de portique ou mât de charge. Le positionnement est alors toujours précis : alignement, radar, GPS.

Les difficultés augmentent généralement dans les zones peu profondes où on a recours à des matériels plus légers manipulés à la main.

L'annexe 2 présente un tableau récapitulatif des avantages et inconvénients de chaque technique.

### 5.1 Positionnement des stations<sup>(10)</sup>

Il est indispensable de noter sur le cahier de mission les coordonnées de chaque station relevées au GPS (annexe 1). A défaut de GPS, prendre trois alignements au compas de relèvement. Renseigner également toutes les rubriques du cahier de mission (n° de station, date, heure, sonde). Donner un nom signifiant à la station.

## 5.2 Moyens de prélèvement

### 5.2.1 Prélèvement du sédiment superficiel

- *Raclette* (photo 1)



Photo 1 : raclette.

Elle permet le prélèvement par petit fond du sédiment superficiel sur la hauteur souhaitée (3 cm) et est adaptée aux sédiments meubles (sable et vase). L'eau est évacuée grâce à de petits trous situés à son extrémité. Son utilisation est simple mais fait appel à des plongeurs expérimentés ; ses limites d'utilisation sont celles de la plongée : profondeur, turbidité de l'eau et courants.

- *Benne Eckman*

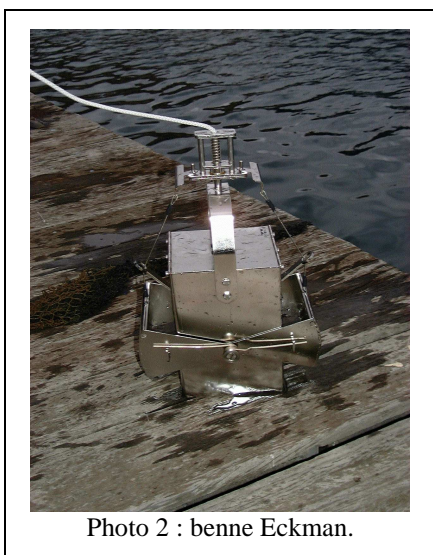


Photo 2 : benne Eckman.

La benne légère de type Eckman (photo 2) est une sorte de carrotier-boîte (cf sous-chapitre suivant). La boîte de section carrée (15 à 20 cm de côté, 20 à 40 cm de hauteur), fermée sur le dessus par deux couvercles, peut pénétrer assez profondément dans le sédiment meuble<sup>(4)</sup>. Les deux mâchoires qui constituent le fond se referment sous la tension des ressorts libérés par un messenger\*. L'accès au sédiment se fait aisément par le dessus. Certains modèles sont modifiés pour pouvoir découper le sédiment en tranches horizontales (Eckman-Lenz).

D'un poids de 5 à 8 kg, ces bennes peuvent être alourdies par des lests plats, fixés sur les côtés, mais ne conviennent de toute façon qu'à des sédiments vaseux<sup>(4)</sup>. Le défaut majeur est qu'elle peut perdre l'ensemble du contenu à la remontée si un élément obstrue ses mâchoires. Par contre, sa mise en œuvre est facile et cette benne marche très bien par petit fond en particulier lorsqu'elle est munie d'un manche.

- *Benne Shipeck*

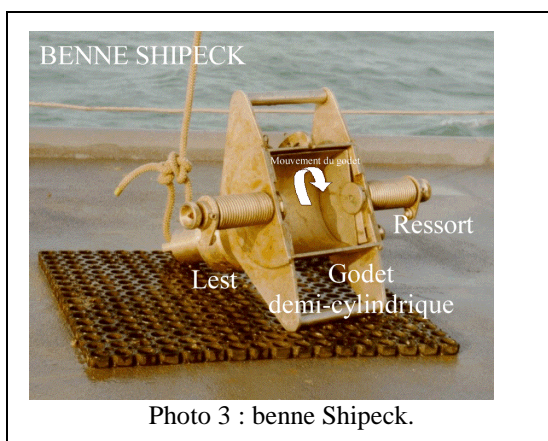


Photo 3 : benne Shipeck.

La benne lourde de type Shipeck (photo 3) comporte un godet\* semi-cylindrique d'axe horizontal qui pivote sous la tension de deux puissants ressorts axiaux ; le déclenchement se fait lorsque la benne se pose sur le fond<sup>(4)</sup>. Les bords du godet doivent être suffisamment coupant pour pénétrer dans le sédiment. Le sédiment emprisonné se trouve protégé du lessivage à la remontée. Une fois à bord, le godet est désolidarisé du corps de benne pour l'échantillonnage. Pesant environ 60 kg, cette benne nécessite l'utilisation d'un treuil mécanique. Ce type de benne perturbe fortement l'échantillon (stratification\* du sédiment non conservé) et sa manipulation nécessite des précautions du fait de son poids et de la puissance des ressorts.

- *Benne Orange-peel* (photo 4)

C'est une benne assez lourde (25 kg) en fonte qui nécessite généralement l'utilisation d'un treuil. Elle est formée par une mâchoire qui se referme à la montée. Elle peut être obstruée par des matériaux (coquillage, gravier, végétaux, etc), mais permet, même dans ce cas, de remonter le sédiment correctement. Il est également possible de limiter le lessivage en installant une jupe sur la benne et de conserver la stratification du sédiment en versant le contenu de la benne dans un récipient de taille adaptée pour éviter qu'il ne s'étale.

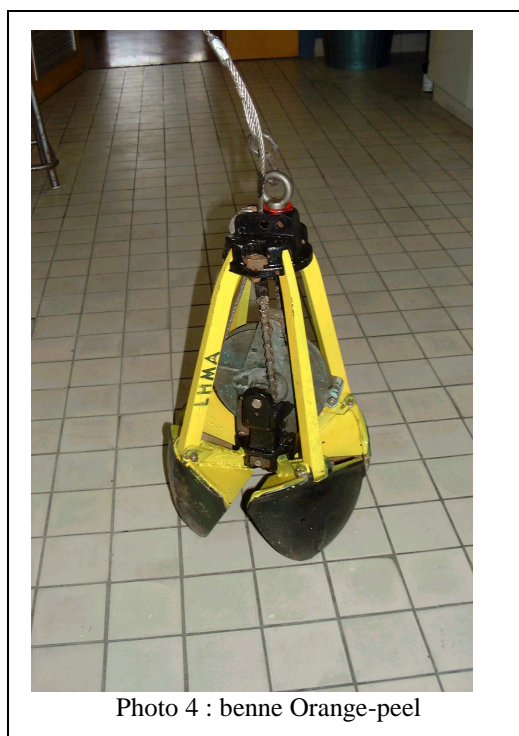


Photo 4 : benne Orange-peel

## 5.2.2 Prélèvement de carottes

3 types de matériel permettent le prélèvement de carottes : les carottiers à main pour des petits fonds (< 40 m), les carottiers-tubes pour obtenir des carottes longues mais de faible section, les carottiers-boîtes pour des prélèvements de grande section mais de faible hauteur. Les carottes permettent d'étudier la qualité chimique du sédiment superficiel mais également l'évaluation temporelle de la contamination. Généralement, les carottiers permettent un bon prélèvement en limitant le lessivage et le mélange des différentes épaisseurs de sédiment.

- *Carottier à main* (figure 4)

Son coût est relativement faible car il peut être fabriqué à partir de tubes en PVC disponibles dans le commerce en différents diamètres.

La carotte peut être enfoncée (à la main où à la masse) plus ou moins rapidement dans le sédiment, permettant ainsi de limiter le tassement. Son utilisation est plus facile qu'un carottage classique à bord d'un bateau car plus léger et maniable. Par contre cet outil doit être mis en œuvre par des plongeurs expérimentés et son utilisation est limitée, comme pour la raclette, par la profondeur, la turbidité de l'eau et les courants.

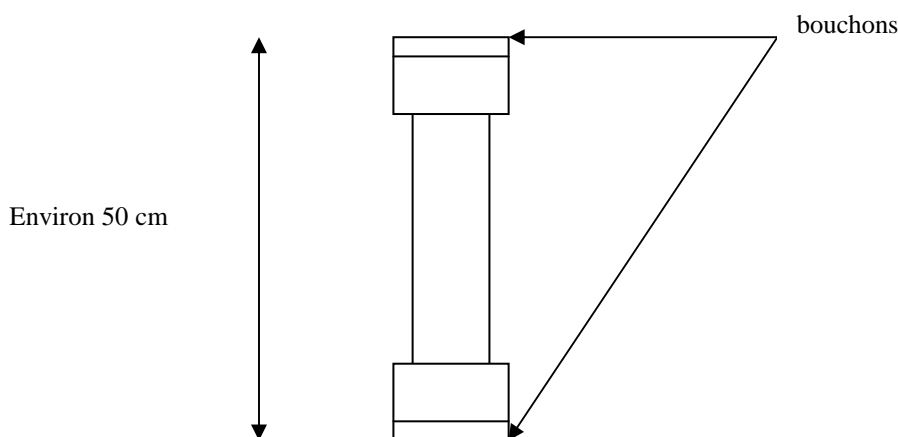


Figure 4 : carottier à main

- *Carottier-boîte « petit Reineck »* (photo 5)

Ce matériel est particulièrement intéressant car il allie les avantages de la benne et ceux du carottier, avec des limites d'utilisation généralement suffisantes pour les études d'environnement<sup>(4)</sup>. Il s'agit d'une boîte sans fond, de section carrée (20 à 30 cm de côté, 60 à 80 cm de hauteur), qui s'enfonce par gravité dans le sédiment. Une plaque-couteau vient l'obturer par le côté en traversant la couche de sédiment. Une fois à bord, ce couteau est remplacé par une plaque amovible et la boîte est désolidarisée du bâti. L'échantillonnage se fait alors soit par couches successives, soit par plusieurs sous-échantillons de types carottes obtenues par enfoncement de tubes. Ce carottier est également utilisé pour le prélèvement d'échantillons de surface.

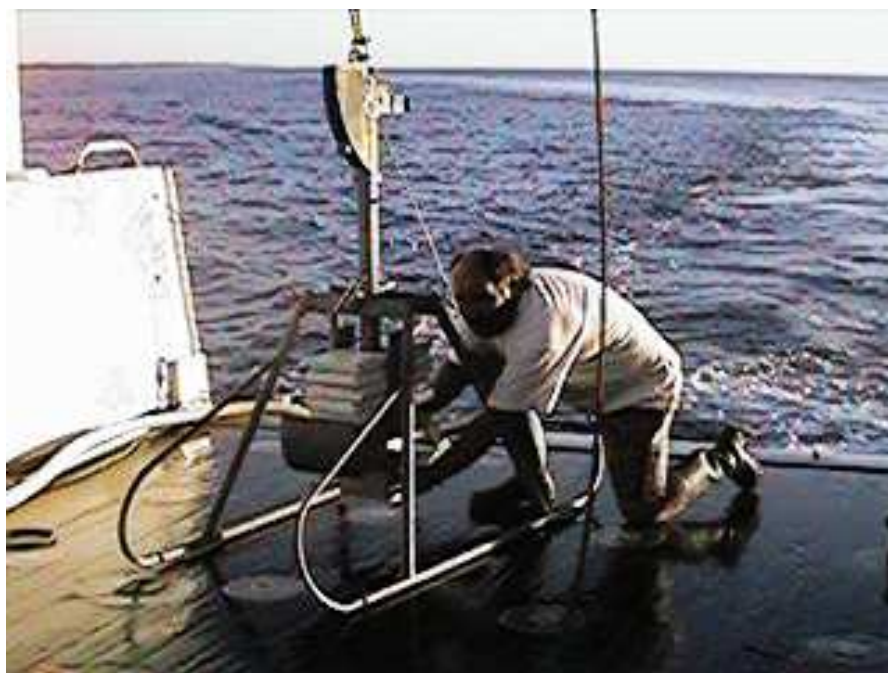


Photo 5 : carottier-boîte « petit Reineck »

- Carottier-boîte « grand Reineck »(photo 6)

Beaucoup plus lourd, il fonctionne selon le même principe que le « petit Reineck » mais permet le prélèvement de carotte plus importante.

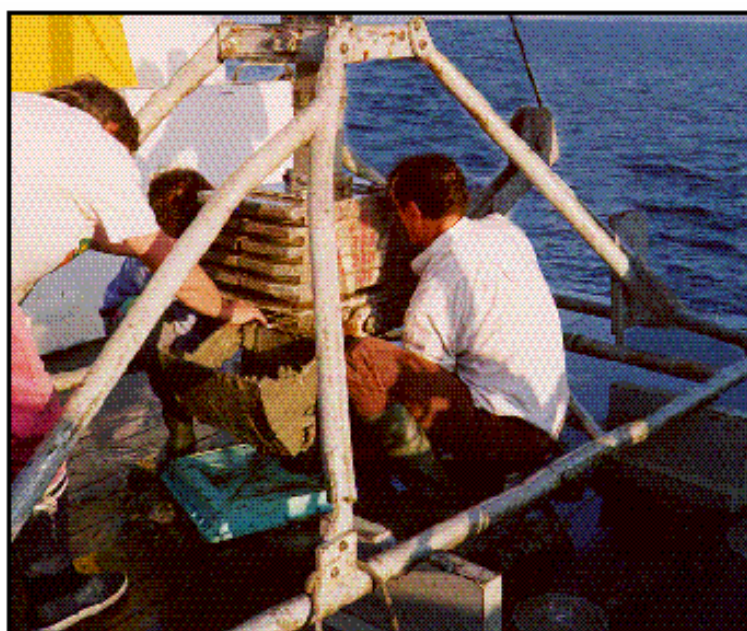


Photo 6 : carottier-boîte « grand Reineck ».

- *Carottier-tube Kullenberg* (photo 7)

Le carottier-tube est un long tube métallique qui s'enfonce par gravité dans le sédiment<sup>(4)</sup>. Il est constitué intérieurement d'une chemise amovible qui contiendra la carotte de sédiment, et d'un système d'obturation dans la partie inférieure.



Photo 7 : carottier-tube Kullenberg

- *Carottier multi-tube* (photo 8)

C'est un bâti comprenant plusieurs carottes de diamètre et de longueur variable (il en existe plusieurs sortes) surmonté d'un système de masse et suspendu à un câble.

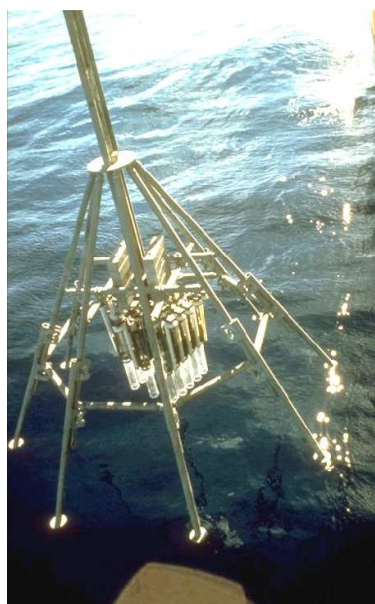


Photo 8 : carottier multi-tube.



Il met en œuvre des tubes en matière plastique (PVC, plexiglas, polypropylène) que l'on peut nettoyer à l'avance, minimisant ainsi les risques de contamination de l'échantillon destiné à l'analyse. Il est cependant difficile à mettre en œuvre et est inopérant sur un sédiment très sableux<sup>(9)</sup>.

### 5.3 Recommandations

Les moyens les plus adaptés pour un prélèvement de sédiment sont ceux pour lesquels l'intégrité de l'échantillon est respecté : lessivage et mélange minimum de l'échantillon afin de prélever la couche souhaitée. Même si le tassement du sédiment est rarement évité, les carottiers sont sur ce plan des moyens plus fiables que les bennes, mais les coûts associés à leur mise en œuvre freinent souvent leur utilisation.

A défaut, on pourra utiliser une benne, qui est généralement plus facile d'utilisation et moins coûteuse. Les bennes présentent cependant plusieurs inconvénients<sup>(9)</sup> :

- la couche superficielle de sédiment est souvent perturbée (lessivage et/ou mélange).
- les structures, parfois métalliques, peuvent représenter des risques de contamination pour les échantillons, notamment pour l'analyse des métaux-traces. Il faut donc privilégier les bennes en acier inoxydable.

Un tableau comparatif des inconvénients et avantages de chaque technique est présentée en annexe 2.

En résumé, la stratégie d'échantillonnage et le choix des moyens de prélèvement peuvent s'opérer selon la figure 5.

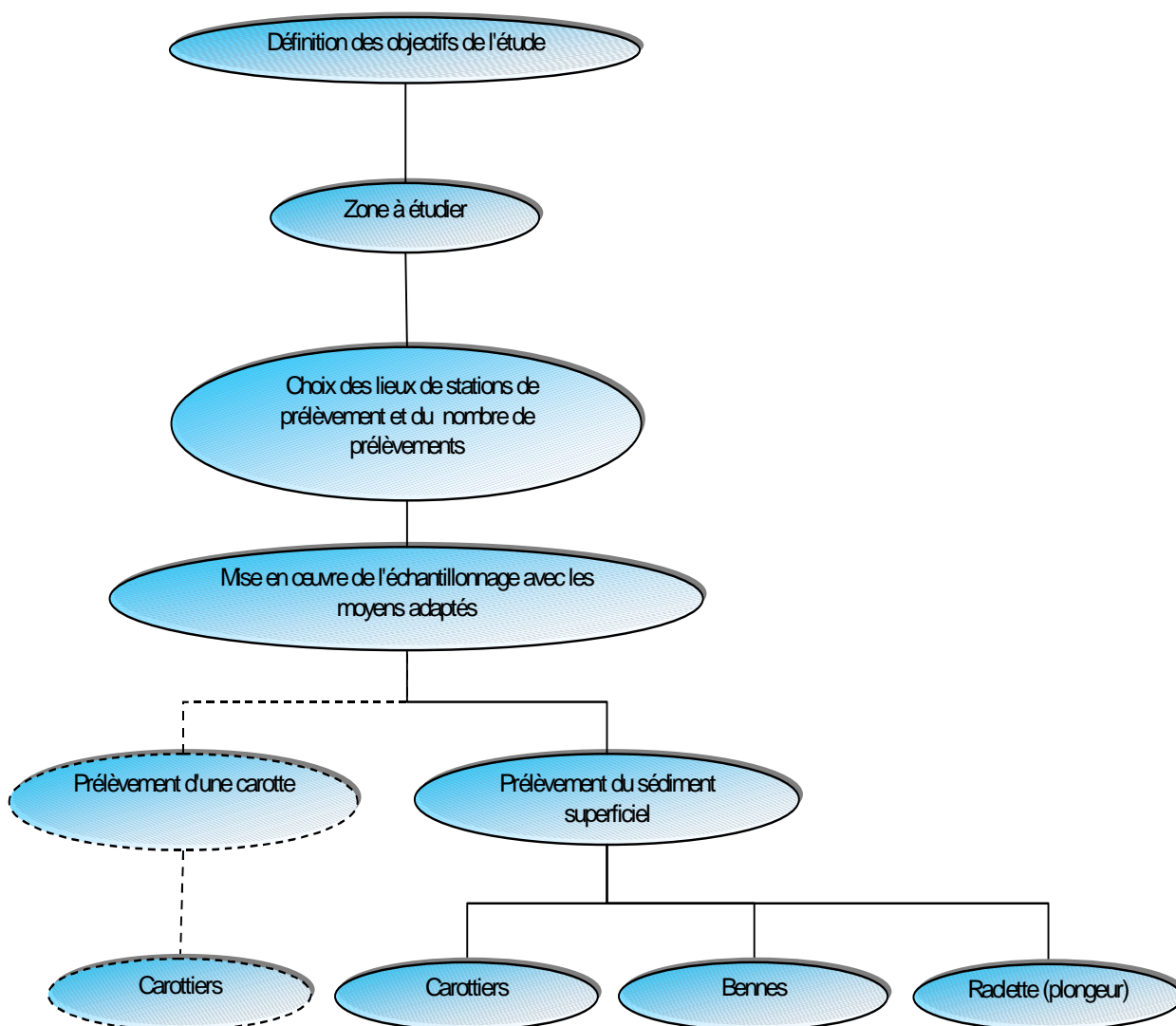


Figure 5 : Stratégie d'échantillonnage et moyens de prélèvement des sédiments côtiers

## 6 CONSTITUTION DE L'ÉCHANTILLON

Les échantillons prélevés sur un site doivent être le plus représentatif possible. Il faut donc éviter de prélever un sédiment présentant des caractéristiques atypiques. Dans ce but, il convient dans tous les cas de prélever au moins trois échantillons, dits élémentaires, par station pour fabriquer un échantillon moyen.

### 6.1.1 Modes d'échantillonnage et quantités d'échantillons élémentaires

L'échantillon moyen doit représenter les caractéristiques physico-chimiques moyennes du sédiment de la station étudiée. Le mélange des échantillons élémentaires sera fait à volumes ou à poids identiques. Ces deux manières de procéder présentent des avantages et des inconvénients que nous évoquons ci-après.

### a. Mélange à volumes identiques

Ce mode de mélange est pratiqué en mer sur de petites embarcations et ne nécessite pas d'appareil de pesée. Il ne peut être pratiqué que dans le cas où : les échantillons élémentaires présentent des caractéristiques physiques apparemment identiques, même texture, même couleur, ..., et que le mode de prélèvement permet de s'assurer que les volumes sont rigoureusement identiques.

Ainsi, le cas le plus simple pour lequel ce type de mélange peut être effectué sans problème est celui où les sédiments sont homogènes en apparence et où les prélèvements sont effectués par carottage et avec des carottes de mêmes diamètres (photo 8). Dans ce cas, l'échantillon moyen sera fait avec des volumes déterminés par la longueur de carotte récupérée dans les échantillons élémentaires.

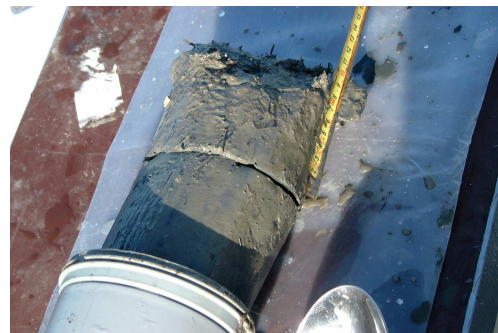


Photo 8 : carottes de sédiment

Par contre, les prélèvements à l'aide d'une benne ne permettent pas ce type de mélange car il est impossible de déterminer avec exactitude que les volumes prélevés soient identiques.

Les échantillons élémentaires sont ensuite recueillis dans un récipient (sac, bocal, ...) dont la qualité est en rapport avec le ou les analyses à effectuer.

### b. Mélange à poids identiques

Le mélange à poids identiques est assurément le moyen le plus efficace pour obtenir un échantillon moyen représentatif. Il nécessite un peson et s'effectue généralement au laboratoire ou dans des embarcations généralement de grandes tailles possédant une alimentation électrique. Les balances de type Roberval sont déconseillées en mer car elle doivent être utilisées sur un support stable.

Dans ce type de mélange, l'analyste mélange un poids identique de chacun des échantillons élémentaires. Il convient de rappeler que plus le poids de chaque échantillon élémentaire est important, plus l'échantillon moyen sera représentatif. Les poids mélangés sont généralement compris entre 200 et 300 grammes de chaque échantillon élémentaire.

#### 6.1.2 Mélange de l'échantillon moyen

Lorsque les échantillons élémentaires ont été mis ensemble, l'échantillon moyen est réalisé après mélange.

La présence d'éléments grossiers, minéraux de tailles supérieures à 2 millimètres, coquillages, algues et phanérogames, peut être un facteur limitant l'homogénéisation de l'échantillon.



Dans ce cas, il est impératif de noter leur présence sur la fiche de prélèvement et le rapport d'essai. Si ces éléments sont peu nombreux, d'un nombre ne permettant pas de prélever des aliquotes dans lesquels ils soient représentés, il convient de les enlever en le mentionnant.

Par contre, dans le cas contraire, le volume ou le poids des échantillons élémentaires mélangés doit être suffisant pour pouvoir disposer de suffisamment de matériaux de tailles inférieures à 2 millimètres pour les analyses ultérieures.

L'homogénéisation du mélange peut-être fait à l'aide d'appareillages variés, tels l'utilisation d'un malaxeur électrique à palettes ou à galets et le malaxage manuel. Dans tous les cas, une attention particulière doit être accordée à la nature du récipient et de l'outil malaxeur.

L'utilisation de bassine en plastique doit être évitée dans la mesure du possible, le malaxage des sédiments provoque inévitablement des usures dans le récipient. Ces usures peuvent alors entraîner des erreurs d'analyses, tout d'abord par les apports en matériaux plastiques et ensuite par la présence d'anciens sédiments que le lavage du récipient n'enlève généralement pas totalement dans les cavités et sillons précédemment créés. Même si leurs utilisations sont plus délicates, il est préférable d'utiliser des récipients en verre ou en porcelaine.

La nature des outils pour malaxer les sédiments doit être de qualité appropriée. Dans le cas d'homogénéisation de sédiments à des fins d'analyses variées, il est recommandé d'utiliser des spatules en acier inoxydable. La cohésion de certains matériaux, comme les argiles, et/ou la présence d'éléments grossiers rendent l'utilisation de spatules en matière plastique souvent inefficace.

Il n'y a pas de critère immédiat et objectif pour juger de la bonne homogénéisation d'un sédiment. Seules les analyses comparées de plusieurs aliquotes au fur et à mesure du malaxage permettraient de s'en assurer. Ceci paraîtrait disproportionné et entraînerait des coûts prohibitifs. Toutefois, lors de premières confections d'échantillons moyens, l'analyste peut effectuer un test simple et qui fournira le renseignement recherché.

Ainsi, en choisissant des échantillons présentant des répartitions granulométriques homogènes mais variées, graveleux, sableux, vaseux, avec des débris végétaux, ..., l'analyste pourra s'assurer en dosant les échantillons moyens ainsi que les échantillons élémentaires, que les teneurs moyennes mesurées soient très proches de la moyenne des teneurs dosées dans les échantillons élémentaires.

En jouant l'intensité et le temps de malaxage, l'analyste pourra définir précisément les conditions optimales pour obtenir un échantillon moyen représentatif des échantillons élémentaires.

En pratique, comme nous l'écrivions précédemment, l'obtention d'un sédiment d'apparence homogène, tant en couleur qu'en texture, est la condition nécessaire pour que tous les aliquotes prélevés dans l'échantillon moyen soient identiques en teneurs.



## 7 STOCKAGE ET PRE-TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

### 7.1 Description visuelle des sédiments

Au cours du prélèvement, on notera l'aspect général des échantillons<sup>(3)</sup> sur une fiche de prélèvement (annexe 1). Plusieurs points présentent de l'intérêt :

- a. couleur
- b. homogénéité (présence ou absence de stratification)
- c. présence d'animaux (à titre d'indication de la bioturbation\*)
- d. texture
- e. structure de la surface (par exemple, rides)
- f. odeur
- g. contamination visible à l'œil nu (par exemple, reflet d'hydrocarbure)
- h. typologie du fond si connue

### 7.2 Procédures recommandée de flaconnage et de conservation des échantillons

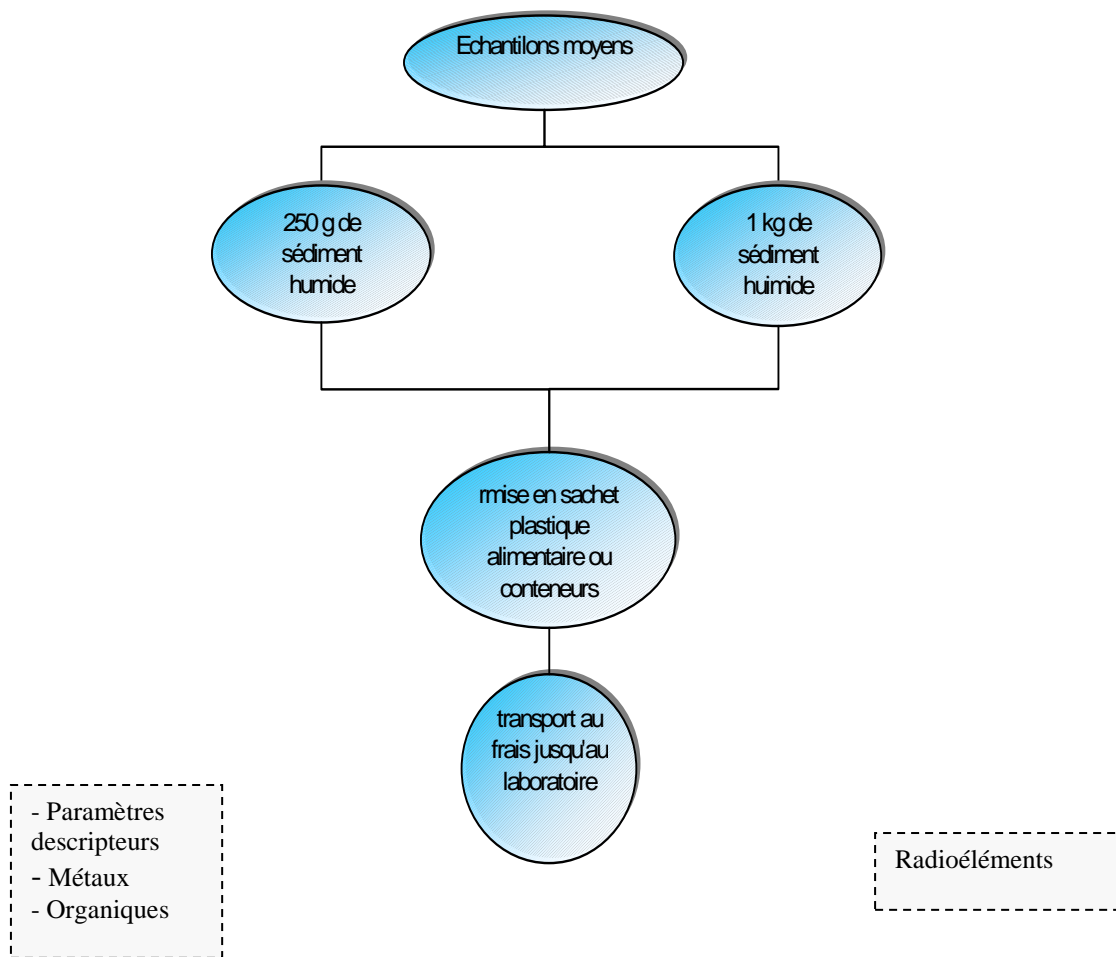
Le RLM préconise deux procédures qui laissent libre choix au maître d'ouvrage selon l'objectif de l'étude et les moyens mis à disposition.

Elles permettent de respecter les précautions nécessaires au conditionnement et au stockage des échantillons pour garantir des mesures fiables.

Ces procédures ne sont pas applicables aux prélèvements de sédiments utilisés pour des études microbiologiques et écotoxicologiques.

- le **poids minimum en sédiment frais** de l'échantillon à analyser doit être de 1 kg pour les radioéléments et de 250 g pour l'ensemble des paramètres descriptifs, métaux et organiques. L'échantillon moyen est constitué à partir de trois sous-échantillons provenant de la même station. Cet échantillon moyen peut être constitué soit sur place, soit en laboratoire. La partie du sédiment prélevée sur place concerne les 3 premiers centimètres. Les sous-échantillons sont prélevés à l'aide d'une spatule propre en polyéthylène rincée avec une pissette d'eau milli-Q après chaque prélèvement et manipulés avec des gants en latex propre afin d'éviter toute contamination. On veillera également à éliminer les plus grosses particules présentes dans l'échantillon (coquilles, graviers, etc).
- les échantillons sont **mis dans des conteneurs en plastique neufs** (ou préalablement lavés à l'acide nitrique 4 N pendant 24 h) ou **à défaut** en sachet plastique alimentaire neuf non colorés. Pour éviter toute confusion ultérieure, les numéros de station doivent être portés sur les emballages correspondant avec un marqueur indélébile.
- les échantillons sont **transportés au frais** (en glacière par exemple) jusqu'au laboratoire le plus rapidement possible. La congélation sur place, si elle est possible est recommandée, sauf pour les échantillons destinés à la mesure de la granulométrie. Il faudra alors conserver à part une quantité suffisante pour la granulométrie (10 à 50 g).
- entre chaque opération, le matériel de prélèvement doit être nettoyé à l'eau de mer.

Figure 6 : Méthode de conservation des échantillons



Liste récapitulative du matériel nécessaire :

- Cahier de mission (annexe 1)
- Conteneurs lavés à l'acide 4N et/ou sachet plastique neuf
- Glacières
- Marqueur indélébile
- Etiquettes
- Spatules
- Pissette d'eau milli-Q
- Gants en polyéthylène



Certains programmes de surveillance comme le RNO\* utilisent des méthodes de prélèvement et de stockage plus contraignantes <sup>(10, 11)</sup> pour répondre aux exigences des programmes de surveillance internationaux, notamment la Convention d'Oslo et de Paris (OSPAR).

- Le matériel destiné à l'analyse des métaux lourds et des paramètres chimiques de composition est prélevé à l'aide d'une spatule en polyéthylène.
- Le matériel destiné à l'analyse des contaminants organiques est prélevé à l'aide d'une spatule en inox.
- Après chaque prélèvement, les spatules sont rincées avec une pissette d'eau milli-Q. La spatule en polyéthylène est rangée individuellement dans un sachet en polyéthylène neuf. La spatule en inox est enveloppée dans une feuille d'aluminium calcinée\*. Les spatules ne doivent jamais être manipulées sans gants.
- Les échantillons doivent être traités dans les délais les plus brefs suivant la réception, afin de limiter la dégradation des matières organiques.
- Les échantillons destinés à la mesure des métaux, et des paramètres chimiques de composition sont placés dans les piluliers de 125 ml en polystyrène préalablement lavés à l'acide<sup>(7)</sup>. Ces piluliers, une fois fermés et étiquetés, sont ensachés individuellement dans des sacs en polyéthylène. Il est nécessaire de disposer d'environ entre 50 et 100 grammes de sédiment.
- La partie réservée à la mesure des polluants organiques est placée dans un bocal en verre calciné. Une feuille d'aluminium (préalablement calcinée à 450°C pendant deux heures) est intercalée entre le bocal et le couvercle. Il faut entre 50 et 100 grammes de sédiment.
- Les échantillons destinés à la granulométrie sont placés dans les piluliers de polystyrène de 125 ml. Il faut au moins 50 grammes de sédiment.
- Les échantillons destinés aux analyses chimiques sont congelés immédiatement à bord. Les échantillons destinés à la granulométrie ne doivent pas être congelés mais conservés au réfrigérateur (4°C).

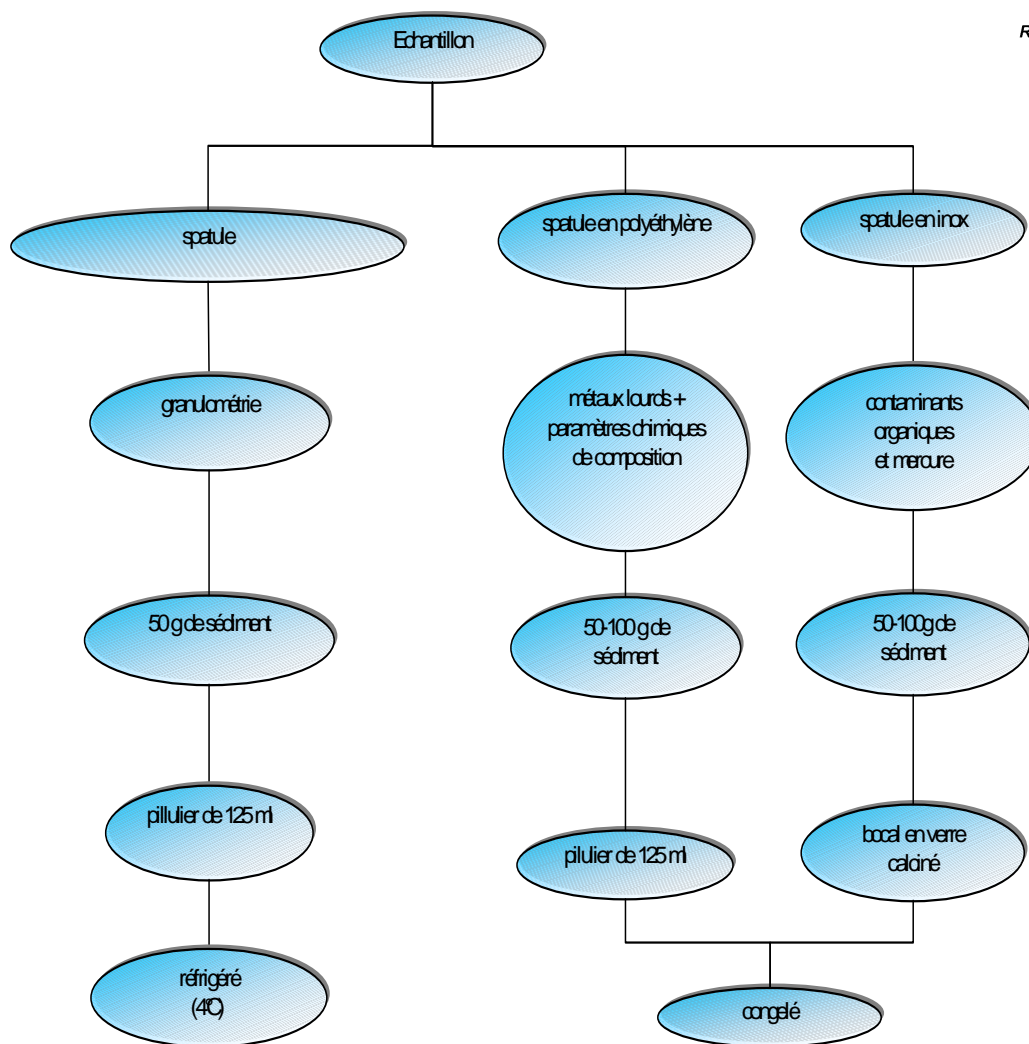


Figure 7 : Méthode de conservation des échantillons recommandées dans les programmes internationaux de surveillance

### Liste récapitulative du matériel nécessaire :

- Cahier de mission (annexe 1)
- Marqueur indélébile
- Etiquettes
- Pissette d'eau milli-Q
- Gants en polyéthylène
- Spatules en inox calcinées (prélèvement organique)
- Spatules en polyéthylène traitées (prélèvement métaux)
- Piluliers 125 ml traités à l'acide (pour métaux)
- Piluliers 125 ml (pour granulométrie)
- Bocal calciné + couvercles (pour organiques)
- Feuilles d'aluminium calcinées
- Sachets en polyéthylène + attaches, grands sacs en polyéthylène
- Congélateur

## Cas particulier des carottes de sédiment :

Lorsqu'une carotte est prélevée pour l'étude des tendances temporelles, les opérations citées précédemment vont s'appliquer pour chaque niveau de la carotte, en général par tranche de 1 à 3 cm. Les sous-échantillons comporteront les références correspondant à la carotte et à la tranche prélevée. Le conditionnement et le traitement des sous-échantillons de carottes pourra être effectué sur place ou, si le transport est rapide, au laboratoire pour faciliter les manipulations. Dans ce cas, les carottes seront conservées dans leurs chemises après mise en place de bouchons spéciaux.

### 7.3 Pré-traitement

Au laboratoire, les échantillons subiront un pré-traitement avant les analyses. Après séchage ou lyophilisation, ils seront tamisés à 2 mm. C'est sur cette fraction que seront réalisées les analyses après minéralisation (figure 8).

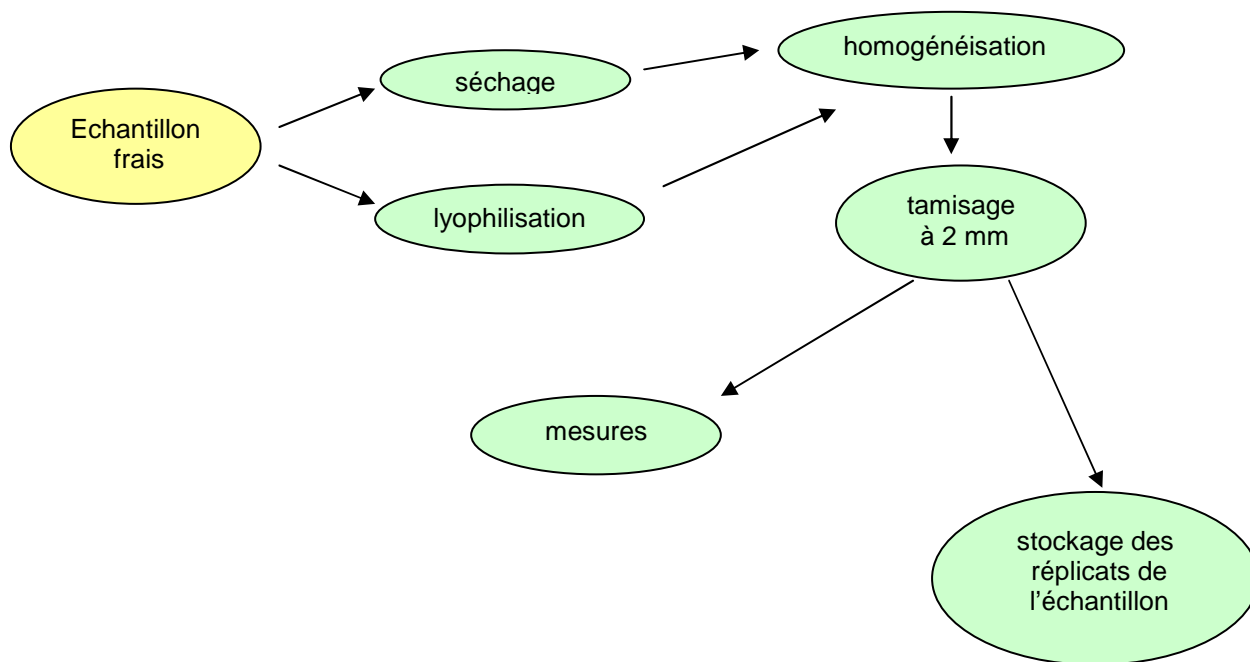


Figure 8 : Méthodes de pré-traitement des échantillons

## 8 METHODES D'ANALYSES

Le RLM préconise que le commanditaire fasse appel à des laboratoires agréés pour l'analyse des sédiments par le Ministère chargé de l'Environnement, ou accrédités par le COFRAC, ou participants aux inter-calibrations nationales ou internationales et dont les seuils de détection sont inférieurs aux concentrations de référence pour les métaux, les molécules organiques et les radioéléments recommandées pour la Méditerranée par le présent guide au chapitre 10. Les normes et méthodes analytiques indiquées ci-après sont données à titre indicatif en tenant compte de l'état actuel d'avancement de la normalisation en ce domaine.

## 8.1 Paramètres descriptifs, métaux et organiques (tableau 7 et 8)

Paramètres	Analyses normalisées (sédiments, boues et eaux)	Analyses pratiquées (sédiments marins)	Extractions / minéralisations normalisées (sédiments, boues et eaux)	Extractions / minéralisations pratiquées (sédiments marins)
pH	NF EN 12 176	NF EN 12 176	n.a.	n.a.
Redox	Electrode	Electrode	n.a.#	n.a.
Salinité	NF T 90-111	CNEXO	n.a.	n.a.
Carbone organique total	NF ISO 10 694 NF ISO 14 235	NF ISO 10 694	n.a.	n.a.
Matières sèches	NF ISO 11 465 NF EN 12 880	NF ISO 11 465	n.a.	n.a.
Granulométrie	#	Voie humide	n.a.	n.a.
Carbonate de calcium	#	Caltimètre Bernard	n.a.	n.a.
Aluminium	NF EN ISO 11 885 FD T 90-119	S.A.A. flamme (N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	NF ISO 10 694 NF X 31-147	Fusion alcaline (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
Lithium	#		NF ISO 10 694 NF X 31-147	NF ISO 10 694
Fer	FD T 90-112 NF EN ISO 11 885	FD T 90-112	NF ISO 10 694 NF X 31-147	NF ISO 10 694
Manganèse	FD T 90-112 FD T 90-119 NF EN ISO 11 885	FD T 90-112	NF ISO 10 694 NF X 31-147	NF ISO 10 694
Arsenic	NF EN ISO 11 969 NF EN ISO 11 885 FD T 90-119	NF EN ISO 11 969	NF ISO 10 694	NF ISO 10 694
Cadmium	NF EN ISO 59 61 NF EN ISO 11 885	NF EN ISO 59 61	NF ISO 10 694 NF X 31-147	NF ISO 10 694
Chrome	NF EN 12 33 NF EN ISO 11 885	NF EN 12 33	NF ISO 10 694 NF X 31-147	NF ISO 10 694
Cuivre	FD T 90-112 NF EN ISO 11 885	FD T 90-112	NF ISO 10 694 NF X 31-147	NF ISO 10 694
Mercure	NFT 90-113-2 NF EN 12 338 NF EN 14 83	NFT 90-113-2 modifiée	NF ISO 10 694	NF ISO 10 694
Nickel	FD T 90-112 FD T 90-119 NF EN ISO 11 885	FD T 90-112	NF ISO 10 694 NF X 31-147	NF ISO 10 694
Plomb	FD T 90-112 FD T 90-119 NF EN ISO 11 885	NF EN ISO 11 885	NF ISO 10 694 NF X 31-147	NF ISO 10 694
Titane	#	NF EN ISO 11 885	#	NF ISO 10 694
Zinc	FD T 90-112 NF EN ISO 11 885	FD T 90-112	NF ISO 10 694 NF X 31-147	NF ISO 10 694
Vanadium	#	NF EN ISO 11 885	#	NF ISO 10 694

Tableau 7 : méthodes analytiques des paramètres descriptifs et des principaux métaux mesurés dans les sédiments.

n.a. : non applicable

# : inexistant

Paramètres	Analyses normalisées (sédiments, boues et eaux)	Analyses pratiquées (sédiments marins)	Extractions / minéralisations normalisées (sédiments, boues et eaux)	Extractions / minéralisations pratiquées (sédiments marins)
Organo-stanniques (TBT)	#	Chromatographie gazeuse avec détecteur d'émission atomique	#	Acide acétique et tétraéthylborate de sodium
Méthyl-mercure	#	Chromatographie gazeuse avec détecteur d'émission atomique	#	CuSO <sub>4</sub> / NaBr / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Toluène
H.P.A. spéciation (16)	NF ISO 13 877	Chromatographie liquide avec détecteur U.V.	NF ISO 13 877	NF ISO 13 877
P.C.B. spéciation	#	Chromatographie gazeuse avec détecteur à capture d'électron	#	Hexane (Soxhlet) et TBAHS
DDT, DDE, DDD	#	Chromatographie gazeuse avec détecteur à capture d'électron	#	Hexane acétone 80/20 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> et florisil
γHCH, αHCH	#	Chromatographie gazeuse avec détecteur à capture d'électron	#	Hexane acétone 80/20 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> et florisil

Tableau 8 : méthodes analytiques des principales molécules organiques mesurées dans les sédiments.

## 8.2 Radioéléments<sup>(6)</sup>

L'unité de mesure est généralement le Bq/kg de sédiment sec.

**Emetteurs gamma** : il s'agit d'une technique de routine qui s'appuie sur la spectrométrie directe (spectrométrie Germanium hyper pur); on identifie d'un seul coup la nature et l'activité de la quasi-totalité des radioéléments émetteurs de ce rayonnement (<sup>137</sup>Cs, <sup>58</sup>Co, <sup>60</sup>Co, <sup>54</sup>Mn, <sup>134</sup>Cs, <sup>106</sup>Rh, <sup>110m</sup>Ag, <sup>144</sup>Ce, <sup>125</sup>Sb, ...). La mesure des traces dans les échantillons de l'environnement nécessite cependant un équipement important pour s'isoler des radiations environnantes.

**Emetteurs bêta purs** : <sup>3</sup>H, <sup>90</sup>Sr, <sup>14</sup>C... La mesure n'est pas multi-élémentaire et est plus délicate à mettre en œuvre. Elle nécessite un protocole analytique propre à chaque élément.

**Emetteurs alpha** : <sup>238</sup>U, <sup>238</sup>, <sup>239</sup>, <sup>240</sup>Pu, <sup>241</sup>Am, ... La mesure demande de longs traitements chimiques préalables d'extraction et de purification, adaptés à chaque radioélément.

## 9 ASPECTS FINANCIERS

Suivant les moyens choisis et les paramètres recherchés, le coût des opérations peuvent être variables. Les ordres de prix (Hors Taxe) présentés ci dessous sont fournis à titre indicatif en Euro (€).

### 9.1 Moyens nautiques et humains

- Bateau adapté pour un prélèvement à la benne ou par plongée : 400 à 600 € la journée.
- Bateau adapté pour un prélèvement au carottier : entre 2300 et 4600 € la journée.
- Plongeur : environ 150 à 200 € la journée
- Technicien : environ 200 à 250 € la journée.

### 9.2 Matériels de prélèvement (tableau 9)

Moyens de prélèvements	Mise en œuvre	Nombre de prélèvement par heure
Carottier à main et raclette	équipe plongeurs (3 ou 2 suivant la réglementation) + embarcation	6 à 10
Bennes et carottiers	2 techniciens + embarcation	4 à 6

Tableau 9 : aperçu de mise en œuvre technique et rapidité de prélèvement.

### 9.3 Analyses

#### 9.3.1 Organiques et métaux

- HAP (16 molécules dosées) : 190 à 210 €
- Pesticides organochlorés et congénères PCB : 180 à 200 €
- Zinc : 30 à 35 €
- Cuivre : 30 à 35 €
- Mercure : 38 à 42 €
- Cadmium : 30 à 35 €
- Plomb : 30 à 35 €
- Chrome : 38 à 42 €
- Nickel : 30 à 35 €
- Arsenic : 38 à 42 €
- Méthylmercure : 150 à 200 €
- Organostaniques : 150 à 200 €

Pesticides organochlorés : DDT, DDE, DDD,  $\gamma$ HCH,  $\alpha$ HCH

PCB : 28-31-35-52-101-105-118-153-156-180

HAP : Naphtalène ; acénaphthylène ; acénaphène ; fluorène ; phenanthrène ; anthracène ; fluoranthène ; pyrène ; benzo(a)anthracène ; chrysène ; benzo(b) fluoranthène ; benzo(k)fluoranthène ; benzo(a)pyrène ; dibenzo(ah)anthracène ; benzo(ghi)pérylène ; indéno (123-cd)pyrène ;



### 9.3.2 Radioéléments

- Emetteurs  $\gamma$  : 250 à 280 €
- Emetteurs  $\alpha$  : 900 à 950 €
- Emetteurs  $\beta$  : 980 à 1020 €

### 9.3.3 Paramètres descriptifs

- pH : 3 à 4 €
- potentiel rédox : 3 à 4 €
- salinité : 4 à 5 €
- Tamisage à 2 mm : 10 à 12 €
- Granulométrie : 40 à 45 €
- Matières sèches : 4 à 5 €
- Minéralisation : 22 à 27 €
- Carbone (méthode par oxydation chimique) : 16 à 18 €
- Carbonates : 24 à 27 €
- Aluminium : 38 à 42 €
- Lithium : 28 à 32 €
- Fer : 28 à 32 €
- Manganèse : 28 à 32 €

## 10 TRAITEMENT ET INTERPRETATION DES DONNEES

L'interprétation des données est une entreprise complexe qui fait jusqu'à aujourd'hui appel à des spécialistes ayant une bonne connaissance des processus biogéochimiques au sein du compartiment sédimentaire. Leur expertise est souvent nécessaire pour détecter des teneurs anormales en contaminant dans les sédiments.

Dans l'état actuel des connaissances, les valeurs brutes doivent donc être interprétées avec beaucoup de prudence, selon le degré de complexité de la matrice sédimentaire étudiée.

On distingue actuellement deux types d'approche :

- par comparaison avec des niveaux de référence définis dans la littérature et la réglementation existante,
- en utilisant des méthodes de normalisation ou d'ajustement des résultats qui tiennent compte des caractéristiques de composition des sédiments.

### 10.1 Utilisation de niveaux de référence

#### 10.1.1 Métaux

Les concentrations, destinées à servir de base de comparaison, ont été déterminées par l'étude de carottes atteignant des niveaux suffisamment anciens pour ne pas être influencés par les activités de l'homme elles permettent de caractériser un bruit de fond géochimique (tableau 10).

Sources	Régions	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg
Middleton et Grant. 1990	Humber	17	84	-	22	-
Kramer et al. 1991	Wadden sea	22	103	-	37	0.067
Données NSTF/JMG	Côtes norvégiennes	17	110	0.08	26	0.04
Donnazio et al. 1984	Rade de Venise	15	49	0.2	23	-
Cauwet et Monaco. 1982	Mer Ligure	20-30	60-85	-	-	-
Whitehead et al. 1984	Estimation du bruit de fond méditerranéen	15±5	50±5	0.15±0.15	25±5	-
Ifremer-données non publiées	Maroc (Baie d'Al Hoceima)	25-36	70-95	0.06-0.08	17-21	-
RNO. 1998	Méditerranée (Carotte 95-19)	20	88	0.12	25.7	0.03
RNO. 1998	Méditerranée (Carotte 95-21)	18	85	0.11	26.1	0.03
RNO. 1998	Méditerranée (Carotte 94-40)	24	83	0.14	43	0.06
RNO. 1998	Méditerranée (Carotte 94-40)	23	81	0.12	36	0.07

Tableau 10 : Niveaux de référence des concentrations en métaux dans des sédiments secs fins (< 2mm) de différentes origines ( $\mu\text{g/g}$ )<sup>(11)</sup>.

Il existe également des niveaux de référence fournis au niveau national par le groupe de travail GEODE\*. Ces données (tableau 11) ont servi de base à l'élaboration de la **circulaire du 14 juin 2000<sup>(7)</sup> (annexe 3)** relative aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents principalement en milieu portuaire. **Ces seuils réglementaires contribuent à déterminer la démarche à retenir en termes d'études et de solutions techniques pour rejeter les matériaux de dragage.**

GEODE a ainsi défini un bruit de fond concernant les métaux<sup>(C)</sup> (tableau 11) établi à partir de mesures réalisées sur l'ensemble des ports français:

Eléments traces	Bruit de fond
Arsenic	4.4
Cadmium	0.5
Chrome	45
Cuivre	35
Mercure	0.2
Nickel	20
Plomb	47
Zinc	115

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

### 10.1.2 Contaminants organiques

Dans cette famille de contaminants il est nécessaire de distinguer les composés ayant des sources naturelles connues et clairement établies, des composés sans source naturelle connue ou clairement identifiée (composés issus de synthèse chimique). On inclut les HAP dans la première catégorie et les organochlorés dans la seconde.

On s'accorde pour dire que les concentrations de référence du premier groupe peuvent être déterminées dans les sédiments fins superficiels des zones éloignées des sources de contamination ou dans les horizons profonds d'un dépôt sédimentaire ancien de proximité. Pour le second groupe en général on reconnaît la limite de détection analytique comme un niveau traduisant une très faible influence anthropique.

Les concentrations ainsi fixées pour chaque groupe sont fournies dans le tableau 11 pour quatre composés individuels : le fluoranthène (fluo), représentatif des autres hydrocarbures analysés, le CB 138 représentatif d'autres congénères de polychlorobiphényles (PCB), le 4,4' DDT et ses produits de dégradation le 4,4' DDD et le 4,4' DDE.

Sources	Régions	Echantillon	CB138	4,4-DDT	4,4-DDD/E	Fluo
RNO. 1998	Méditerranée	Carotte séd.fond (94-40)	< 0.1	0.1-0.4	0.3	19
RNO. 1998	Méditerranée	Carotte séd.fond (95-21)	0.1	< 0.1	< 0.1	9-20
RNO. 1998	Méditerranée	Carotte séd.fond (95-21)	< 0.1	0.1	< 0.1	5
Tolossa et al. 1995	Méditerranée/ Bassin profond Ouest	Sédiments superficiels 2700m.	0.30	0.1	1.20	-
Tolossa et al. 1995	Méditerranée/pro-delta du Rhône	Carotte séd.fond.	< 0.05	< 0.01	0.20	-
OSPAR/CIE M 1996	Mer de Barents	Sédiments superficiels	0.03-0.14	-	0.05-0.29	< 1
OSPAR/CIE M 1996	Océan Arctique/ Islande	Sédiments superficiels	0.02-0.06	-	0.04-0.11	2

Tableau 12 : Concentrations de références ( $\mu\text{g}$  par kg de poids sec de sédiments) pour les composés organiques<sup>(11)</sup> (fraction de sédiment <2 mm). "carotte sed. fond" indique l'horizon le plus profond d'une carotte de sédiment. "<" indique la limite de détection de la méthode.

**La circulaire du 14 juin 2000<sup>(7)</sup> relative aux matériaux de dragage** définit également des niveaux de références pour les PCB (annexe 3). Il existe par ailleurs des niveaux de références établies pour les composés organiques par la commission OSPAR\* (annexe 4).



### 10.1.3 Radioéléments

Dans ce cas également, il faut bien séparer les radioéléments naturels (d'origine tellurique ou cosmique) tels que le  $^{40}\text{K}$  et les descendants de la famille du  $^{232}\text{Th}$  et de l'  $^{238}\text{U}$ , des radioéléments artificiels produits par l'industrie nucléaire civile et militaire comme les  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ , etc.. ainsi que les isotopes du Plutonium. Certains radioéléments naturels comme le  $^{14}\text{C}$ , le  $^3\text{H}$  et le  $^{210}\text{Pb}$  sont également produits et rejetés dans l'environnement par l'activité humaine.

Les radioéléments artificiels présents dans les sédiments proviennent soit de retombées atmosphériques ayant un caractère global à l'échelle d'une région (essai d'armes atomiques, accident de Tchernobyl, accident de satellite, etc.), soit des rejets ponctuels gazeux ou liquides des installations nucléaires. Le dépôt quasi-uniforme des retombées atmosphériques globales sur la mer (et sur la terre) a entraîné la présence dans les sédiments récents (50 ans) d'un "bruit de fond" qui peut-être utilisé comme niveau de référence. Sur le littoral, en particulier au débouché des fleuves, ce niveau de référence est augmenté des apports indirects dus au lessivage du bassin versant. Les activités du sédiment superficiel pour les principaux radioéléments sont rapportées dans le tableau 13 :

région	Naturels			artificiels				
	$^{40}\text{K}$	famille $^{232}\text{Th}$	Famille $^{238}\text{U}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{134}\text{Cs}$	$^{60}\text{Co}$	$^{106}\text{Ru}$	$^{241}\text{Am}$
Rade de Toulon	200-700	10-40	30-100	0-12				0-1.2
Delta du Rhône	200-700	10-40	30-100	10-20	0-0.3	0-1	5-20	
Golfe du Lion (large)	200-700	10-40	30-100	0.5-3				

Tableau 13 : niveau de référence pour certains radioéléments en Méditerranée dans le sédiment superficiel (Bq/kg de sédiment sec).

Le principal facteur d'explication de la distribution spatiale des radioéléments est la granulométrie du sédiment. Pour le césium, en dehors du Delta du Rhône caractérisé par une sédimentation intense et de forts remaniements, une corrélation significative entre l'activité mesurée et la proportion de fraction fine est partout observée.

Dans le cadre d'un suivi sur le moyen et long terme, il est souhaitable de comparer à intervalles réguliers les profils verticaux de distribution des radioéléments. En effet, la contamination par les radioéléments artificiels est relativement récente et bien datée (50 ans). La profondeur de sédiment marquée par ces contaminants ne dépasse donc pas quelques dizaines de centimètres (sauf à l'embouchure des fleuves) et peut être facilement prélevée par carottage. Le découpage des carottes en niveaux permet d'établir un profil vertical dont l'évolution temporelle montre les variations des apports au milieu de façon plus pertinente que la mesure du sédiment de surface. De plus, la mesure de certains radioéléments ou l'utilisation de leurs rapports isotopiques permet de dater les couches sédimentaires et d'estimer un taux de sédimentation apparent, en tenant compte des phénomènes de diffusion et de bioturbation.



Par ailleurs, les résultats issus des carottages servent à calculer des inventaires qui intègrent toute la profondeur de sédiment marqué ramenée à une activité par unité de surface du fond, par la formule :

$$I = \frac{\sum_{i=1}^n A_i \cdot m_i}{S}$$

I = inventaire en Bq/m<sup>2</sup>

A<sub>i</sub> = Activité mesurée dans le sédiment pour le i<sup>ème</sup> niveau (en Bq.kg<sup>-1</sup> sec )

m<sub>i</sub> = poids du sédiment pour le i<sup>ème</sup> niveau (en kg)

S = surface de prélèvement du carottier (en m<sup>2</sup>)

n = hauteur de la carotte en niveaux

Pour chaque radioélément cet inventaire permet des comparaisons spatiales et temporelles qui prennent en compte l'ensemble des processus de dépôts et de remobilisation. En Méditerranée occidentale, les niveaux de référence présentés dans le tableau 14:

Zone	<sup>137</sup> Cs	<sup>239,240</sup> Pu
pente continentale (1000 m)	230	1-10
plateau continental	300-2000	80
deltas des fleuves	3000-30000	

Tableau 14 : inventaires de quelques radioéléments artificiels en Méditerranée (Bq/m<sup>2</sup>)

Enfin, un élément important pour la gestion du milieu côtier réside dans la possibilité d'identifier à l'aide des rapports isotopiques de certains radioéléments (ex : <sup>137</sup>Cs/<sup>134</sup>Cs ou <sup>238</sup>Pu/<sup>239,240</sup>Pu) l'origine de la contamination: retombées globales, rejets industriels, accidents, etc. ainsi que la contribution respective des différentes sources ce qui correspond à une situation courante dans l'environnement marin.

## 10.2 Utilisation de méthodes de normalisation pour les contaminants chimiques

Ces méthodes tiennent compte des paramètres qui caractérisent les sédiments prélevés et contrôlent leur capacité de sorption des contaminants.

Elles permettent d'assurer plus de comparabilité entre les différents échantillons en normalisant les concentrations par des paramètres explicatifs comme la granulométrie, le pourcentage d'aluminium ou la teneur en carbone organique. D'autres approches plus complexes consistent à étudier la relation existant entre la distribution des teneurs en contaminants et ces paramètres explicatifs. Il est également possible de réaliser les analyses sur une même fraction granulométrique.

Présentées en annexe 5 ces méthodes nécessitent en général des jeux de données importants pour être utilisables et discriminer des sites contaminés. Elles demandent une bonne connaissance des processus biogéochimiques dans le compartiment sédimentaire



### 10.3 Recommandations pour les contaminants chimiques

**En l'absence d'une méthode de référence pour les milieux naturels**, les travaux menés dans le cadre du RLM ont permis de définir trois états descriptifs de la qualité chimique des sédiments :

- Etat 1 : il caractérise les niveaux inférieurs ou égaux au bruit de fond de la contamination chimique établi pour chaque contaminant à l'échelle de la Méditerranée française. Le bruit de fond correspond à la valeur limite au-dessus de laquelle une contamination peut être suspectée dans un sédiment fin. Pour les sédiments correspondant à cet état, le RLM ne recommande aucune mesure particulière autre que la surveillance régulière du site.
- Etat 2 : il caractérise des niveaux correspondant à des valeurs supérieures au bruit de fond de la contamination chimique et inférieures ou égales au seuil de contamination avérée. Pour les sédiments correspondant à cet état, le RLM recommande une expertise complémentaire, pouvant aller jusqu'à une analyse des risques environnementaux.
- Etat 3 : il caractérise les niveaux supérieurs au seuil d'une contamination avérée pour lesquelles le RLM recommande de mettre en œuvre :
  - une analyse approfondie des risques environnementaux, y compris une identification et une quantification des apports),
  - la définition de mesures propres à remédier à l'état de pollution.

**Les valeurs délimitant ces trois états ont été déterminées sur la base du traitement des données issues des travaux du RNO en Méditerranée. Elles ne s'appliquent pas aux sédiments assujettis à la réglementation relative aux rejets de dragage (arrêté du 14 juin 2000).**

Le traitement des données a porté uniquement sur des sédiments fins caractérisés par un pourcentage de particules inférieures à 63 µm supérieur ou égal à 30 %.

Pour chaque contaminant un classement hiérarchique des données a été réalisé avec (figure 9), ou sans (figure 10) les valeurs extrêmes de la distribution.

Les ruptures de pente ont été confrontées à la distribution statistique des données (méthode des quartiles) et aux données de références fixées par le RNO (tableaux 10 et 12), notamment le bruit de fond de la contamination déterminé grâce à l'analyse des couches profondes de carottes sédimentaires.

### Cadmium

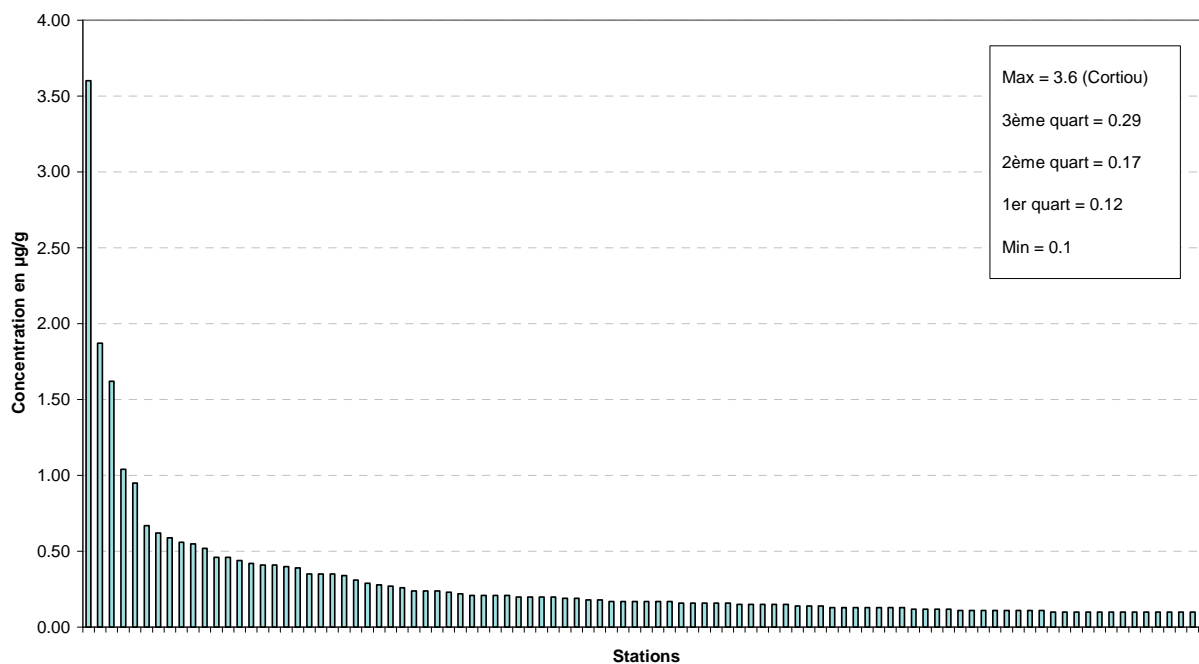


Figure 9 : distribution du cadmium dans les prélèvements de sédiments fins réalisés au cours des campagnes 1994, 1995, 1996 du RNO.

### Cadmium

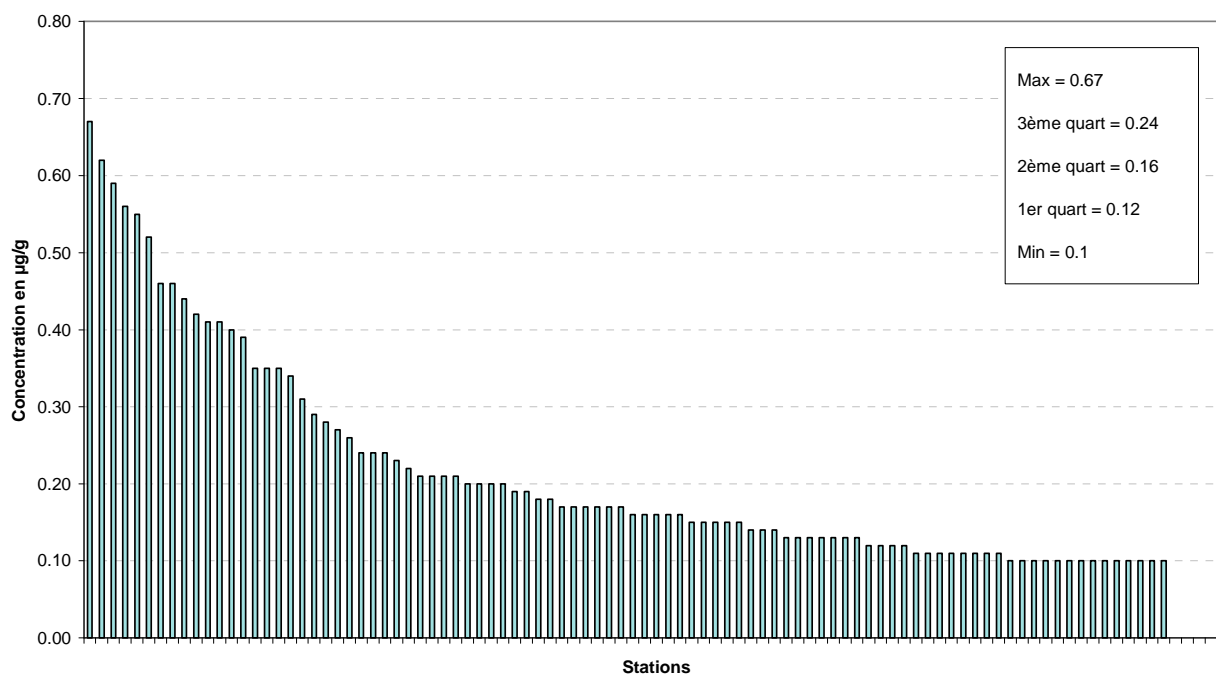


Figure 10 : distribution du cadmium dans les prélèvements de sédiments fins réalisés au cours des campagnes 1994, 1995, 1996 du RNO, après suppression des valeurs extrêmes.

Les tableaux 15, 16 et 17 présentent le résultat de ces traitements. Ils permettent ainsi de disposer d'une grille de seuils environnementaux permettant d'évaluer la qualité de sédiments fins de surface prélevés en Méditerranée.

	Plomb	Zinc	Mercure	Cuivre	Cadmium
Etat 1	≤25	≤90	≤0.05	≤15	≤0.15
Etat 2	25 < ≤50	90 < ≤200	0.05 < ≤0.4	15 < ≤60	0.15 < ≤0.6
Etat 3	> 50	> 200	> 0.4	> 60	> 0.6

Tableau 15 : Etats de référence pour les métaux traces ( en µg/g de poids sec de sédiment) applicables en Méditerranée pour l'interprétation des niveaux de contamination chimique dans les sédiments fins en milieu côtier naturel (à l'exception des matériaux assujettis à l'arrêté du 14 juin 2000).

	CB 138	CB 153	DDT	DDD	DDE	TBT
Etat 1	≤0.5	≤0.2	≤0.2	≤1.2	≤1.2	≤40
Etat 2	0.5 < ≤4	0.2 < ≤ 5	0.2 < ≤4	1.2 < ≤5	1.2 < ≤5	40 < ≤100
Etat 3	> 4	> 5	> 4	> 5	> 5	>100

Tableau 16 : Etats de référence pour les organochlorés ( en µg/kg de poids sec de sédiment) applicables en Méditerranée pour l'interprétation des niveaux de contamination chimique dans les sédiments fins en milieu côtier naturel (à l'exception des matériaux assujettis à l'arrêté du 14 juin 2000).

	Fluoranthène	Benzo (a) pyrène	Benzo (b) fluoranthène	Benzo (ghi) pérylène	Benzo (k) fluoranthène	Indéno(1,2,3 ) pyrène
Etat 1	≤40	≤100	≤200	≤100	≤100	≤100
Etat 2	40 < ≤200	100 < ≤500	200 < ≤500	100 < ≤250	100 < ≤250	100 < ≤250
Etat 3	> 200	> 500	> 500	> 250	> 250	> 250

Tableau 17 : Etats de référence pour les HAP ( en µg/kg de poids sec de sédiment) applicables en Méditerranée pour l'interprétation des niveaux de contamination chimique dans les sédiments fins en milieu côtier naturel (à l'exception des matériaux assujettis à l'arrêté du 14 juin 2000).

Pour des sédiments grossiers (moins de 30 % de particules < 63 µm ) les faibles niveaux de contamination correspondant à l'état 1 sont difficilement interprétables.

Des concentrations supérieures témoigneront d'apports significatifs de xénobiotiques dans le milieu et devront dans tous les cas faire l'objet d'une expertise complémentaire.



## BIBLIOGRAPHIE

1. ALZIEU & BOUTIER. Société d'Ecotoxicologie Fondamentale et Appliquée (SEFA), 1991. L'écotoxicologie des sédiments, rapport et communications du congrès international de La Rochelle.
2. ALZIEU C., 1999. Dragages et environnement marin. Ifremer.
3. Commission OSPAR, 1999. Lignes directrices JAMP de la surveillance continue des contaminants dans les sédiments. Réf. N° : 1999-1.
4. AMINOT A., CHAUSSEPIED M., 1983. Manuel des analyses chimiques.
5. ANDRAL B. & NADAL C., 2000. Procédures de mise en œuvre du Réseau Intégrateurs Biologiques (RINBIO). Rapport Ifremer.
6. PRUCHON-ZHEN S., 1995. Radioactivité en mer Méditerranée. Sources et mesures dans l'environnement marin (sédiments, moules)-application au delta du grand Rhône. Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI.
7. Circulaire no 2000-62 du 14 juin 2000 relative aux conditions d'utilisation du référentiel de qualité des sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire défini par l'arrêté interministériel. Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, Ministère de l'équipement, des transports et du logement. Direction du transport maritime, des ports et du littoral.
8. UNEP, 2000. Lignes directrices pour la gestion des matériaux de dragage. MAP technical Reports Series N° 129.
9. ARNAL O., 1998. Guide méthodologique pour l'étude du devenir de effets des rejets urbains au milieu marin méditerranéen, Ifremer.
10. ANONYME. Campagne RNOSED : Protocole de prélèvements complémentaires de sédiments par les laboratoires côtiers de la DEL.
11. CLAISSE D., B. BOUTIER, J. TRONCZINSKY, 1998. RNO Surveillance du Milieu Marin, Travaux du Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin, Ifremer.
12. OSPAR, 1997. Teneurs ambiantes / de référence convenues pour les contaminants dans l'eau de mer, le milieu vivant et les sédiments.
13. De GROOT A.J., 1973. Occurrence and behaviour of heavy metals in river deltas with special reference to the Rhine and Ems rivers. In : North sea science, 308-325 E.D. Goldberg editor, M.I.T. press Cambridge, Mass., 500 p.
14. BOUST D., JOUANNEAU J.M. & LATOUCHE C., 1981. Méthodologie d'interprétation des teneurs totales en métaux traces contenues dans les sédiments estuariens et littoraux. Bull. Inst. Geol. Bassin d'Aquitaine, 30, 71-86.



15. Guidelines for the use of sediments in marine monitoring in the context of Oslo and Paris commissions programmes, 1993. ICES coop.res.rep. n°198.
16. International Council for the exploration of the sea. Report of the working group on marine sediments in relation to pollution, 2000. ICES CM 2000/E : 03. Ref.: ACME.
17. Marine Pollution Monitoring-Management Group, 1998. Survey of the Quality of UK coastal waters. National Monitoring Programme.
18. ACKERMAN F., 1980. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analysis of estuaire and coastal sediments. Environmental Technology Letter 1, 518.
19. THOMAS A.J. & MARTIN J.M., 1982. Chemical composition of river suspended sediment ; Yangtze, Mackenzie, Indus, Orinoco, Parana, and french rivers (Seine, Loire, Garonne, Dordogne, Rhône). Mitt.Geol.Palaont.Inst.Univ.Hamburg SCOPE/UNEP Special vol.52, 555-564.
20. LORING D.H., 1990 : Lithium : a new approach for the granulometrie normalization of trace metals data. Mar.Chem.vol 29, n°2-3, 155-158.
21. BERTINE K., 1978. Means of determining nature versus anthropogenic fluxes to estuaire sediments. In : Biochemistry of estuaire sediments. Proceedings of a UNESCO/SCOR workshop held in Melreux, Belgium, 246-253.
22. WINDOM H.L., SCHROPP S.J., CALDER F.D., RYAN J.D., SMITH R.G., BURNEY L.C., LEWIS F.G. & RAWLINSON C.H., 1989. Natural trace metals concentrations in estuarine and coastal marine sediments in the southern United States. Environ.Sci.Tecnol.vol.23, n°3, 1989.
23. CATO I., 1990. Sedimentological investigations of Brofjor den with particular reference to Tremmekilen 1989 changes after 1972 and 1984, Sveriges Geologiska Linder Sokingf Rapporter Och meddelander, n°64.
24. SMEDES F., 1997. Grainsize correction procedures. Report of the ICES Working Group on Marine Sediments in Relation to pollution. Ices CM 1997 / Env : 4, Annexe 6.
25. IFREMER, 1993. manuel des procédures de sécurité en milieu hyperbare.

#### **Sites internet :**

- A. <http://www.ospar.org/fr/html/welcome.html> (lignes directrices OSPAR sur la gestion des matériaux de dragage)
- B. <http://fr.encyclopedia.yahoo.com/>
- C. <http://www.eau-artois-picardie.fr/sediments/an610.htm>
- D. <http://www.admi.net/jo/>
- E. <http://w3.ifremer.fr>
- F. <http://www.environnement.gouv.fr/infopratt/bulletin-officiel/bo-200006/A0060018.htm>



## GLOSSAIRE

*Adsorption* : fixation ou concentration d'éléments ou de substances à la surface d'un corps solide.

*Anthropique* : relatif à l'activité de l'homme.

*Bassin versant* : espace géographique alimentant un cours d'eau et drainé par lui.

*Benthique* : relatif aux organismes aquatiques fixées sur les fonds sous-marins ou se déplaçant très peu.

*Bio-accumulation* : processus biologique d'accumulation de substances dans les tissus des organismes vivants.

*Biodépôt* : dépôt d'origine biologique.

*Biosynthèse* : formation d'une substance organique dans un être vivant.

*Bioturbation* : action des organismes vivants dans les sédiments superficiels et ayant pour résultat une modification physique du milieu.

*Calciné* : combustion totale de la matière organique à haute température.

*Colloïde* : substance de nature très diverse constituée de particules chargées électriquement et qui ne peut traverser les membranes de collodion contrairement aux sels dissous.

*Contaminant* : propriété d'un élément ou d'une substance contenu dans l'air, l'eau et les sédiments (sols) en quantité supérieure à son niveau naturel.

*Déchets* : résidus, matériaux, substances solides, liquides ou gazeuses résultant d'un processus de production, de fabrication ou d'utilisation.

*Détoxification* : processus physico-chimique ou métabolique aboutissant à la réduction ou l'élimination des effets toxiques ou nocifs d'une substance.

*Diélectrique* : qui ne conduit pas le courant électrique.

*Ecotoxicité* : propriété d'une substance de provoquer des effets néfastes sur les organismes vivants et leur organisation fonctionnelle (écosystèmes).

*Élément* : en chimie, correspond à un corps simple, métal ou métalloïde.

*Faciès* : ensemble des caractères lithographiques et paléontologiques d'un sédiment, qui renseignent sur son origine.

*Fission* : rupture d'un noyau d'atome.

*Godet* : capsule.



*Hépatique* : qui a rapport au foie.

*In situ* : dans son milieu naturel.

*Isomère* : se dit de composés ayant la même formule brute et des propriétés différentes dues à un agencement différent des atomes dans la molécule.

En physique nucléaire, se dit de deux noyaux de même composition, dont l'énergie est différente.

*Lagune* : bassin creusé en plein air et destiné à recevoir des eaux usées ou des boues en vue de leur traitement.

*Messenger* : appareil qui permet de commander à distance un engin immergé.

*Neutronique* : du neutron (particule élémentaire, électriquement neutre, qui fait partie de tous les noyaux atomiques, sauf du noyau d'hydrogène normal)

*Oligo-élément* : élément chimique, métal ou métalloïde, présent en très faible quantité dans l'organisme, et généralement indispensable au métabolisme.

*Organochloré* : composé organique du chlore.

*Réfractaire* : qui résiste à..., n'est pas ou n'est que peu modifié par une action physique ou chimique.

*Planctonique* : relatif aux organismes (en général de très petite taille) qui vivent en suspension dans l'eau de mer

*Pyrolyse* : décomposition chimique sous l'action de la chaleur seule.

*Radioélément* : élément radioactif naturel ou artificiel.

*Réfractaire* : qui n'est pas ou n'est que peu modifié par une action physique ou chimique.

*Rejet* : action consistant à introduire dans le milieu marin des déchets solides ou liquides.

*Rémanent* : qui persiste, subsiste.

*Sédiment* : dépôts solides ayant été transporté par l'eau ; ils peuvent être qualifié de cohésif ou non selon qu'ils sont consolidés (vases) ou non (sables).

*Stratification* : disposition des matériaux par strates (dans les terrains sédimentaires); processus géologique par lequel les matériaux se sont ainsi disposés.

*Sublétales* : correspond au niveau de présence d'un élément ou d'une substance qui provoque des effets biologiques sans entraîner la mort.

*Substrat* : élément sur lequel repose une couche géologique.



*Tellurique* : qui provient de la terre.

*Toxicité* : capacité d'une substance de provoquer des perturbations des fonctions biologiques des organismes.

*Zone homogène* : pour définir les objectifs du SDAGE dans un cadre territorial approprié, le littoral méditerranéen, considéré comme une double frange terrestre et marine, a été découpé en 50 zones homogènes. Elles sont caractérisées selon 4 critères : physique, qualité et diversité des écosystèmes, aménagements et activités humaines, apports et qualité du milieu.

## SIGLES ET ABREVIATIONS

*C.E.M.A.G.R.E.F.* : Centre d'Etude du Machinisme Agricole du Génie Rural de l'eau et de la Forêt.

*C.O.F.R.A.C.* : Comité Français d'Accréditation.

*G.E.O.D.E.* : Groupe d'Etudes et d'Observations sur les Dragages et l'Environnement.

*G.P.S.* : Global Positioning System. C'est un appareil qui permet de relever la position avec précision.

*I.S.O.* : Organisation Internationale de Normalisation.

*O.S.P.A.R.* : Commission d'Oslo et de Paris pour la prévention de la pollution marine.

*R.E.P.O.M.* : Réseau national de surveillance des Ports Maritimes.

*R.M.C.* : Rhône Méditerranée Corse.

*R.N.O.* : Réseau National d'Observation.

*S.D.A.G.E.* : Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux.

*W.G.M.S.* : Working Group on Marine Sediments.



# ANNEXES



**Annexe 1** : Informations figurant sur le cahier de mission.

<b>Station n° :</b>	<b>Latitude :</b>	<b>Longitude :</b>
<b>Date :</b> /     /	<b>Heure :</b> h        mn	<b>Sonde :</b> m
<b>Nom du point :</b>		
<b>Observations :</b>		
<i>Couleur :</i>		
<i>Homogénéité:</i>		
<i>Présence ou absence d'animaux :</i>		
<i>Texture :</i>		
<i>Structure de la surface :</i>		
<i>Odeur :</i>		
<i>Contamination visible à l'œil nu (par exemple reflet d'hydrocarbures, macrodéchets) :</i>		
<i>Typologie du fond :</i>		

**Autres informations à apporter :**

*Organisme préleveur :*

*Agent :*

*Numéro d'ordre et localisation des échantillons selon le plan ci-joint :*

*Météo :*

*Technique de prélèvement et de conservation : benne preneuse - carottier - plongeur - autre (à préciser)*

*Laboratoire effectuant les analyses :*



## Annexe 2 : avantages et inconvénients de différents moyens de prélèvement

Moyens de prélèvement	Facilité de mise en oeuvre	Coût	Précision du positionnement	Sédiment superficiel (trois 1 <sup>ers</sup> cm)	Sédiment (épaisseur supérieure à 20 cm)	Petit fond (<50 m)	Grand fond (>50 m)	Prélèvement dans les herbiers	Non lessivage	Conservation de la stratification	Non tassement
Plongeur : raclette	++	+	++	+	D	++	S.O	++	0	--	+
Plongeur : carottier à main	++	+	++	+	+	++	S.O	++	+	+	+
Benne Ekman	++	++	0	++	-	++	S.O	S.O	+	+	0
Benne Shipeck	0	++	0	+	D	+	S.O	S.O	D	D	-
Benne Orange-peel	++	++	+	+	0	++	0	S.O	++ (avec chemise)	-	0
Carottier-boîte « petit Reineck »	0	0	+	++	+	++	+	S.O	++	++	-
Carottier-tube Kullenberg	-	-	+	+	++	+	++	S.O	++	++	D
Carottier-boîte « grand Reineck »	-	-	+	++	++	+	++	S.O	++	++	-
Carottier multi-tube	-	-	+	++	++	+	++	S.O	++	++	-

++ très satisfaisant / + satisfaisant / 0 moyen / -peu satisfaisant / D déconseillé / S.O sans objet

## **Annexe 3** : Circulaire du 14 juin 2000 relative aux conditions d'utilisation du référentiel de qualité des sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire défini par arrêté interministériel (*extrait*)

### **1. Objet de la circulaire**

L'objet est d'explicitier auprès des services de l'Etat et de ses établissements publics les conditions d'utilisation du référentiel de qualité défini par l'arrêté interministériel du 14 Juin 2000 relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuarien présents en milieu naturel ou portuaire (J.O.10 août 2000).

Ce référentiel commun doit permettre,

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

### **2. Présentation du référentiel de qualité**

L'arrêté interministériel du 14 Juin 2000 relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire reprend les seuils définis à l'issue d'études menées dans le cadre du groupe de travail GEODE qui réunit des opérationnels de la réalisation de projets et du contrôle de la qualité de l'eau, des experts scientifiques ainsi que des experts des Ministères principalement concernés (Equipement, Environnement, Défense).

Ces seuils caractérisent la qualité chimique du matériau et contribuent à déterminer, le cas échéant, la démarche à retenir en termes d'études et de solutions techniques en fonction de la concentration au sein d'un matériau prélevé de diverses substances mentionnées aux tableaux I et II de l'arrêté.

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

Tableau I : niveaux relatifs aux éléments traces (en mg/kg de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm)

PCB	N1	N2
PCB totaux	0,5	1
PCB28	0,025	0.05
PCB52	0,025	0.05
PCB101	0,05	0.1
PCB118	0,025	0.05
PCB138	0,050	0.1
PCB153	0,050	0.1
PCB180	0.025	0.05

Tableau II : niveaux relatifs aux éléments traces (en mg/kg de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm)

Pour chaque substance, sélectionnée en fonction des connaissances et de sa représentativité en matière de potentiel d'impact sur le milieu naturel dans le cas de sédiments dragués destinés à être immergés, deux seuils ont été définis correspondant à des niveaux de potentiel d'impact croissant sur un même milieu.

### **3. Conditions d'utilisation des seuils**

Ces seuils constituent des points de repère permettant de mieux apprécier l'incidence que peut avoir l'opération projetée.



Ainsi, au-dessous du niveau N1, l'impact potentiel est en principe jugé d'emblée neutre ou négligeable, les teneurs étant « normales » ou comparables au bruit de fond environnemental. Toutefois, dans certains cas exceptionnels, un approfondissement de certaines données peut s'avérer utile.

Entre le niveau N1 et le niveau N2, une investigation complémentaire peut s'avérer nécessaire en fonction du projet considéré et du degré de dépassement du niveau N1. Ainsi une mesure, dépassant légèrement le niveau N1 sur seulement un ou quelques échantillons analysés, ne nécessite pas de complément sauf raison particulière (par exemple toxicité de l'élément considéré: Cd, Hg,....).

De façon générale, l'investigation complémentaire doit être proportionnée à l'importance de l'opération envisagée. Elle peut porter, pour les substances concernées, sur des mesures complémentaires et/ou des estimations de sensibilité du milieu. Toutefois, le coût et les délais en résultant doivent rester proportionnés au coût du projet et le maître d'ouvrage doit intégrer les délais de réalisation des analyses dans son propre calendrier.

Au-delà du niveau N2, une investigation complémentaire est généralement nécessaire car des indices notables laissent présager un impact potentiel négatif de l'opération. Il faut alors mener une étude spécifique portant sur la sensibilité du milieu aux substances concernées, avec au moins un test d'écotoxicité globale du sédiment, une évaluation de l'impact prévisible sur le milieu et, le cas échéant, affiner le maillage des prélèvements sur la zone concernée (afin, par exemple, de délimiter le secteur plus particulièrement concerné). En fonction des résultats, le maître d'ouvrage pourra étudier des solutions alternatives pour réaliser le dragage, ou des phasages de réalisation (ex : réduire le dragage en période de reproduction ou d'alevinage de certaines espèces rares très sensibles).

#### **4. Evaluation - actualisation**

Dans ce domaine pour lequel la doctrine technique et scientifique est en phase d'élaboration, il convient de conserver une relative souplesse.

Aussi les conditions d'utilisation des seuils définies dans cette circulaire feront l'objet d'évaluations, sous l'égide de la Direction de l'Eau et de la Direction du Transport Maritime, des Ports et du Littoral. Ceci permettra d'adapter, le cas échéant, sur la base des progrès réalisés en matière de connaissances techniques et scientifiques, les éléments méthodologiques et techniques exposés dans la présente circulaire.

Les niveaux de référence, fixés par l'arrêté interministériel, seront aussi, le cas échéant, actualisés et complétés en fonction de l'évolution des connaissances scientifiques et techniques, ainsi éventuellement que la liste des éléments et composés traces.



## Annexe 4 : Niveaux de référence définis par la commission OSPAR<sup>(12)</sup>.

Substance	Mer des Barents		Océan arctique à mer d'Islande		Nord de la mer du Nord / Skagerrak		Sud de la mer du Nord	
	min	max	min	max	min	Max	min	max
NAPH	<1 (0,1)	370 (1,8)	1,7 (0,23)	6,7 (0,75)	7,7 (0,63)	62,2 (2,37)	<0,2 (0,05)	45,5 (1,3)
NAPHC1	<1 (0,1)	2025 (1,2)						
NAPHC2	<1 (0,1)	2329 (1,2)						
NAPHC3	<1 (0,1)	982 (1,8)						
ACY	0,3 (0,54)	0,8 (0,93)	0,3 (0,23)	0,8 (0,75)	0,8 (0,63)	3,8 (2,23)	<0,2 (0,05)	4,1 (1,3)
ACE	0,1 (0,54)	0,3 (0,23)	0,2 (0,75)	0,5 (1,23)	0,5 (0,63)	5,8 (2,37)	<0,2 (0,05)	6,4 (1,3)
FL	0,3 (0,46)	86 (2,4)	0,4 (0,23)	2,6 (1,23)	1,8 (0,63)	16,1 (2,37)	<0,2 (0,05)	15,3 (1,3)
PHEN	<1 (0,1)	434 (1,2)	2,3 (0,23)	16,4 (0,75)	12,9 (0,63)	109,9 (2,37)	0,46 (0,05)	60,1 (1,3)
PHENC1	<1 (0,1)	727 (2,4)						
PHENC2	<1 (0,1)	642 (1,6)						
ANT	0,2 (0,23)	0,8 (0,77)	0,2 (0,23)	0,8 (0,77)	1,5 (0,63)	13,8 (2,37)	<0,2 (0,05)	16,0 (1,3)
FLU	<1 (0,1)	87 (2,4)	1,5 (0,23)	7,5 (0,77)	13,8 (0,63)	159,6 (2,37)	0,72 (0,05)	97,5 (1,3)
PYR	<1 (0,1)	77 (2,4)	1,7 (0,59)	6,4 (0,77)	11,3 (0,63)	128,4 (2,37)	0,57 (0,05)	77,8 (1,3)
BaA	<1 (0,1)	33 (1,8)	0,8 (0,59)	4,0 (0,77)	7,7 (0,63)	69,0 (2,37)	<0,2 (0,05)	41,7 (1,3)
CHR	<1 (0,1)	217 (2,3)	1,5 (0,23)	9,4 (0,77)	12,8 (0,63)	91,3 (2,37)	<0,2 (0,05)	47,2 (1,3)
Bb+kF	7,4 (0,23)	34,8 (0,93)	7,4 (0,23)	29,8 (0,77)	46,3 (0,63)	433,8 (2,37)	1,07 (0,05)	141,6 (1,3)
BaP	<1 (0,1)	41 (2,4)	1,0 (0,87)	3,8 (0,77)	8,8 (0,63)	111,6 (2,37)	<0,2 (0,05)	51,0 (1,3)
DBahA	0,8 (0,23)	3,8 (0,77)	0,8 (2,50)	3,6 (0,77)	5,6 (0,63)	26,5 (2,23)	<0,2 (0,05)	8,3 (1,3)
PER	<1 (0,1)	287 (1,2)						
I123P	<1 (0,1)	75 (2,1)	6,2 (0,59)	22,7 (0,77)	43,4 (0,63)	211,6 (2,23)	<0,2 (0,05)	69,6 (1,3)
BghiP	<1 (0,1)	110 (2,3)	4,1 (0,23)	19,2 (0,77)	30,7 (0,63)	189,5 (2,37)	<0,2 (0,05)	62,9 (1,3)

Fourchettes des teneurs ambiantes (en ng/g poids sec) de HPA sélectionnés dans les sédiments superficiels (pourcentages de COT entre parenthèses) à utiliser dans des régions sélectionnées de la zone de la Convention

Zone d'application	TOC [%]	HCB [pg/g]	PCB-28 [pg/g]	PCB-52 [pg/g]	PCB-101 [pg/g]	DDE-pp [pg/g]	PCB-153 [pg/g]	PCB-138 [pg/g]	PCB-180 [pg/g]
Mer de Norvège	0,5	25	<10	<10	12	35	25	25	15
Mer d'Islande/ Mer de Norvège	0,5	40	<10	<10	16	40	20	26	<10
Sud de la Norvège/ Skagerrak	0,6	75	30	35	65	65	90	120	60
Baie allemande	1,3	911	682	256	733	513	1654	1200	605

Fourchettes des teneurs ambiantes (en pg/g poids sec) de HCB, DDE et de PCB sélectionnés dans les sédiments superficiels à utiliser dans des régions sélectionnées de la zone de la Convention.



## **Annexe 5 : Méthodes complémentaires d'interprétation des résultats de contamination chimique**

### *Analyse d'une fraction granulométrique particulière*

La taille des grains constituant un sédiment est extrêmement variable. Elle dépend avant tout des conditions dynamiques régnant dans le milieu de dépôt. Grossièrement, on distingue : les sables, dont la taille est supérieure à 63  $\mu\text{m}$  ; les silts, dont la taille est comprise entre 2 et 63  $\mu\text{m}$  ; les argiles, dont la taille est inférieure à 2  $\mu\text{m}$ .

Tant par leur nature géochimique que par leur faible surface spécifique, les sables constituent une phase pauvre en contaminants, alors que les particules plus fines, et notamment les argiles, en sont le support principal. La granulométrie est donc un des principaux facteurs de variation des teneurs en contaminants dans les sédiments<sup>(13)</sup>.

- L'analyse d'une fraction particulière (<63  $\mu\text{m}$ , <20 $\mu\text{m}$ , <16 $\mu\text{m}$ , <2 $\mu\text{m}$ ) permet d'améliorer les seuils de détection, ce qui est souvent apprécié dans le cas de sédiments grossiers pauvres en particules fines, donc en contaminants. On considère implicitement que les particules les plus grosses agissent comme un diluant et donc on en tient pas compte.

*Approche normalisatrice*<sup>(5, 15, 16, 17, A)</sup> :

- Les paramètres granulométriques peuvent être pris en compte de différentes façon :
  - les résultats obtenus sur le sédiment total peuvent être exprimés par rapport à la fraction fine. Ainsi dans le cas du pourcentage de particules inférieures à 63  $\mu\text{m}$ , on divise la teneur en métal total par ce pourcentage. Les teneurs normalisées ainsi obtenues permettent de comparer des résultats provenant d'échantillons différents. Pour établir un niveau absolu de contamination, il faut disposer d'une référence. Elle proviendra d'un secteur reconnu indemne, ou des couches inférieures du sédiment, moyennant une bonne connaissance de la dynamique sédimentaire de la zone étudiée et de la chronologie des dépôts.
  - Une autre technique consiste à étudier la relation entre la teneur en contaminant et la teneur en particules fines. Les valeurs anormales apparaissent immédiatement comme extérieures au nuage de points. L'estimation de l'état de contamination de la zone peut être tentée en extrapolant la relation jusqu'à 100 % de particules fines en abscisse. La valeur correspondante en ordonnée est comparée à une référence (figure 1).

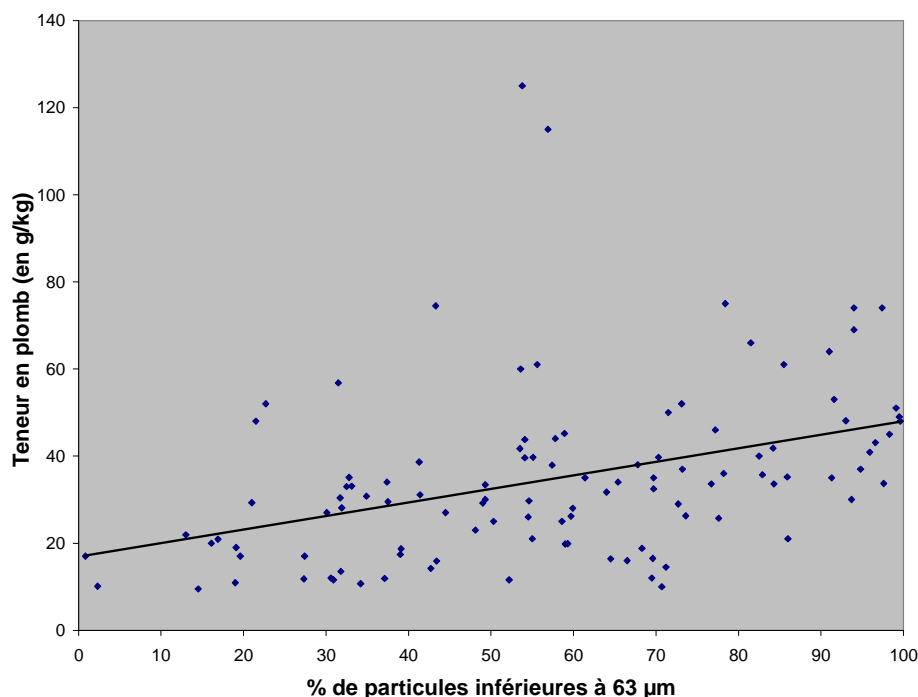


Figure 1 : Exemple de graphe obtenu à partir de la relation entre la concentration en plomb et le pourcentage de fraction inférieure à 63  $\mu\text{m}$ . Les points singuliers se situent à l'extérieur du nuage de points.

➤ Des paramètres géochimiques qui représente de façon spécifique les particules fines ou grossières des sédiments :

Parmi ceux-ci, l'aluminium, abondant dans la croûte terrestre est en général bien corrélé aux argiles dans le sédiment, au moins sous les climats tempérés. En zone d'érosion glaciaire, il est présent dans les fractions les plus grossières et n'est plus utilisable pour corriger les effets des variations de granulométrie. D'autres éléments comme le césium<sup>(18)</sup>, le scandium<sup>(19)</sup> ou le lithium sont également utilisables ; ce dernier présente l'avantage d'être à la fois spécifique des argiles et très facile à doser par absorption atomique à flamme<sup>(20)</sup>.

De la même façon que les paramètres granulométriques, les éléments normalisateurs peuvent être utilisées de différentes manières :

- Calcul de concentrations normalisées (rapport contaminant/élément normalisateur). Cette procédure peut être appliquée à l'étude des tendances temporelles à partir de carottes (figure 2). Elle permet de compenser en partie les variations dues à la granulométrie des dépôts successifs. Rappelons toutefois que dans ce type d'étude, la chronologie des dépôts doit impérativement être connue. Cette méthode présente de gros inconvénients, notamment dans les sédiments où le cofacteur présente de très faibles valeurs.

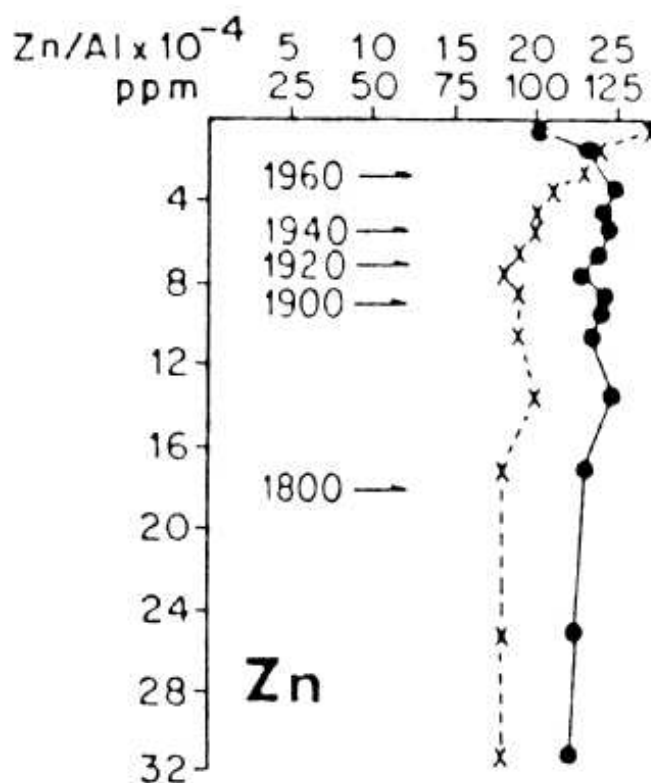


Figure 2 : comparaison d'un profil brut (•) et d'un profil normalisé à l'aluminium (x) dans les sédiments du bassin de San Pedro (Californie). Cas du zinc<sup>(18)</sup>.

- Etude de la relation contaminant / élément normalisateur ; cette relation est généralement d'allure linéaire (figure 3) sur une zone non contaminée<sup>(22)</sup> ou soumise à un apport provenant d'une source unique. Si on dispose de suffisamment d'échantillons, on doit tout d'abord établir la relation. Si elle est suffisamment forte, cette relation permet de mettre en évidence des stations anormales selon la même procédure que lors de la normalisation à la proportion fines. Par contre, cette approche ne fonctionne que dans les endroits où les particules fines ne sont pas trop rares. Elle reste peu satisfaisante dans les zones sableuses, et les programmes appliqués à ces zones continuent à travailler sur une fraction granulométrique fine du sédiment obtenue par tamisage.

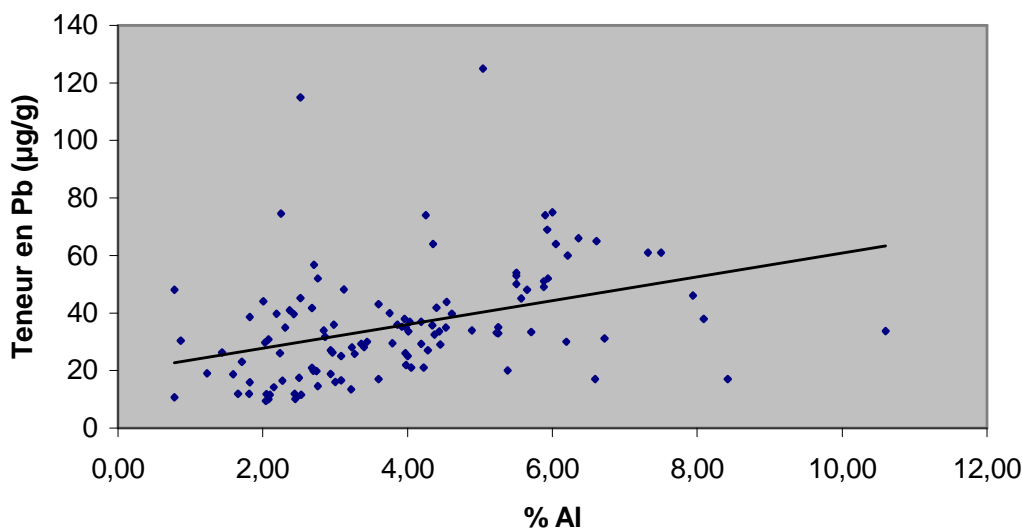


Figure 3 : Exemple de graphe obtenu à partir de la relation entre la concentration en plomb et le pourcentage d'aluminium.

De la même manière, d'autres éléments normalisateurs non représentatifs des particules fines tels que le fer, le manganèse et le carbone organique peuvent être utilisés pour avoir des concentrations normalisées ou faire des régressions linéaires.

➤ « Méthode du gradient » avec le carbone organique :

Ce paramètre peut expliquer une part importante des teneurs en contaminants organiques. De par ses propriétés complexantes, la fraction organique constitue également un excellent support pour les métaux.

Un exemple de ce type a été donné par CATO (1990)<sup>(23)</sup>. La technique consiste tout d'abord à étudier précisément les relations métaux - carbone organique particulaire (C.O.P.) dans le sédiment sur une zone donnée. Ces relations s'avèrent quasi proportionnelle et l'auteur considère comme indice de la contamination la pente de la droite de régression Métal/C.O.P., d'où le nom de « méthode du gradient » donné à ce procédé. Sur la base de cet indice, il a établi des comparaisons entre sites et des études de tendances, en comparant les pentes de droites obtenues à plusieurs années d'intervalle sur le même site (figure 4). Il a ainsi pu suivre la dégradation de la qualité d'un site à la suite de son industrialisation, puis sa restauration consécutive à l'installation d'un dispositif d'épuration des rejets.

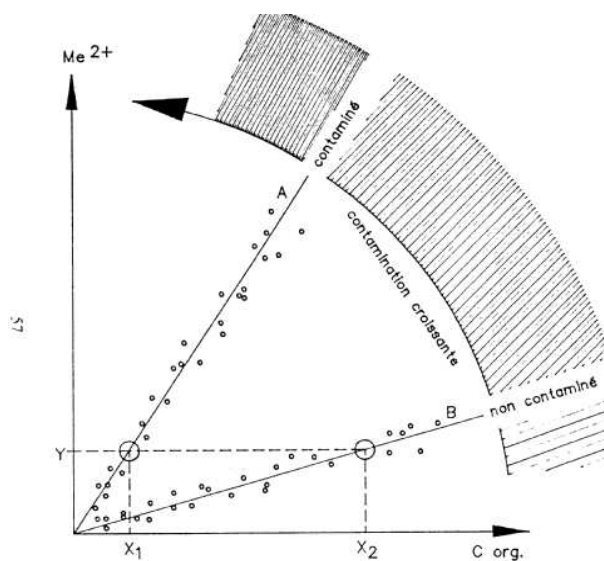


Figure 4 : méthode du gradient.

➤ Normalisation au fer et au manganèse :

Les oxyhydroxydes de fer et de manganèse amorphes présentent une grande surface spécifique et une forte affinité pour les contaminants. Dans le sédiment, le fer et le manganèse se trouvent sous forme dissoute dans les niveaux inférieurs réducteurs et précipitent sous forme d'oxyhydroxydes amorphes dans les niveaux supérieurs quand ceux-ci sont oxydés. Cette précipitation entraîne celle d'autres métaux et peut provoquer un enrichissement des horizons supérieurs qui n'est dû ni à une granulométrie plus fine ni à une contamination récente<sup>(21)</sup>. L'utilisation du fer ou du manganèse comme paramètre de normalisation permet de tenir compte de ces phénomènes de coprécipitation.

➤ Tamissage et normalisation :

En 2000, le WGMS\* a admis la validité d'une méthode combinant le tamissage à 63  $\mu\text{m}$  et la normalisation par l'aluminium sans pour autant la proposer comme méthode unique. Il s'agit de travailler sur la fraction inférieure à 63  $\mu\text{m}$  et d'utiliser un paramètre normalisateur comme l'aluminium par exemple. Cette méthode a l'avantage de faciliter le travail sur les sables.

Par ailleurs, SMEDES F.<sup>(24)</sup> propose également une méthode combinant tamissage et normalisation. Il s'agit en fait d'une approche combinée par tamissage et régression. Admettant l'équilibre entre la phase dissoute et les différentes fractions particulières d'un sédiment donné, on sépare différentes classes granulométriques sur un échantillon donné, créant ainsi artificiellement différents sédiments présentant le même « degré de contamination » (puisque issus du même échantillon). Sur chaque fraction, on détermine un paramètre explicatif ou co-facteur (Al par exemple). On peut ainsi établir une régression entre le contaminant et le paramètre explicatif sur une plage étendue de granulométrie. La pente de cette régression est indicatrice de la contamination du sédiment. On peut également calculer pour la station échantillonnée une concentration théorique pour une concentration fixée (et théorique) du paramètre normalisateur (par exemple la concentration théorique en plomb pour une concentration théorique de 5% en aluminium). C'est cette concentration théorique qui est utilisée pour comparer les stations entre elles. Le problème c'est qu'il faut tamiser au moins sur 20  $\mu\text{m}$  et 63  $\mu\text{m}$  pour construire la droite de régression d'une station : c'est extrêmement lourd et le tamissage à 20  $\mu\text{m}$  est difficile.