



**Programme des
Nations Unies
pour l'environnement**

EP



UNEP(DEPI)/MED WG.365/Inf.9
2 novembre 2011
FRANÇAIS
Original: ANGLAIS



PLAN D'ACTION POUR LA MÉDITERRANÉE

MEDPOL

Réunion de consultation chargée d'examiner les activités
MED POL de surveillance continue

Athènes, 22-23 novembre 2011

MANUEL D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE DES SÉDIMENTS

PAM/PNUE
Athènes, 2011

TABLE DES MATIÈRES

| | Page: |
|--|--------------|
| 1. Introduction | 1 |
| 2. Conception de l'échantillonnage | 1 |
| 2.1 Objectifs | 1 |
| 2.2 Sites d'échantillonnage | 2 |
| 2.3 Stations d'échantillonnage | 2 |
| 2.4 Nombre d'échantillons | 3 |
| 2.5 Couche à échantillonner | 3 |
| 2.6 Fréquence de l'échantillonnage | 4 |
| 3. Instruments d'échantillonnage et manipulation des échantillons | 4 |
| 3.1 Instruments d'échantillonnage | 4 |
| 3.1.1 bennes à sédiments | 4 |
| 3.1.2 Carottier | 5 |
| 3.1.3 Carottier-boîte | 7 |
| 3.2 Manipulation des échantillons | 8 |
| 3.2.1 Extraction d'une partie de l'échantillon pour l'analyse | 9 |
| 3.2.2 Prétraitement de l'échantillon | 11 |
| 4. Facteurs de normalisation | 13 |
| 4.1 Généralités | 13 |
| 4.2 Examen des procédures de normalisation | 14 |
| 4.2.1 Normalisation physique | 14 |
| 4.2.2 Normalisation chimique par un ou des éléments représentatifs | 14 |
| 4.2.3 Modes de normalisation chimique | 15 |
| 4.3 Analyse granulométrique | 16 |
| 4.4 Carbone inorganique total (CIT) et carbone organique total (COT) | 18 |
| 5. Technique d'analyse des composés organiques | 20 |
| 5.1 Pesticides chlorés et PCB | 20 |
| 5.2 Hydrocarbures de pétrole | 20 |
| 5.3 Pesticides organophosphorés | 20 |
| 6. Techniques d'analyse des métaux traces | 21 |
| 7. Radiochronologie des sédiments au ²¹⁰ Pb | 21 |
| 7.1. Information de base | 21 |
| 7.2. Modèles de datation | 23 |
| 7.2.1. Modèle de flux constant et de sédimentation constante (CFCS) | 24 |
| 7.2.2. Modèle de flux constant ou modèle CF | 24 |
| 7.2.3. Inventaire incomplète | 25 |
| 7.2.4. Sédiments mélangés | 25 |
| 7.3. Validation du modèle age | 26 |
| 7.4. Procédure proposé | 27 |
| 8. Conclusions | 27 |
| 9. Références | 30 |
| Annexe | 35 |

1. Introduction

Au sein du Programme des mers régionales du PNUE, nombreux sont les scientifiques concernés par l'échantillonnage et l'analyse des sédiments, et c'est pourquoi il existe une demande sans cesse plus forte pour une analyse fiable des polluants organiques et inorganiques dans les sédiments. D'autre part, la stratégie d'échantillonnage fixée avant l'activité de surveillance est d'une importance primordiale et devrait être établie avec soin en vue de représenter le site d'échantillonnage et d'atteindre les objectifs statistiques d'un programme de surveillance des tendances.

La nécessité d'une révision du programme de surveillance des tendances dans les sédiments a été soulevée au cours de la deuxième réunion chargée d'examiner les activités de surveillance de MED POL-Phase III (Saronida, 2003), après qu'un premier examen des données de surveillance des sédiments ait été fait par un expert, et il a été recommandé par la réunion de réviser la stratégie existante (UNEP(DEC)/MED WG.243/4). Par la suite, une réunion d'experts chargée de réviser la stratégie de surveillance des tendances des polluants dans les sédiments des eaux côtières a été organisée en avril 2005 (Athènes) et le rapport de la réunion (UNEP(DEC)/MED WG.273/2) a comporté d'importantes recommandations aux fins de la révision.

La version initiale du manuel destiné à faire le point des connaissances concernant la surveillance des sédiments dans les eaux côtières, a été rédigée par M. Jean-Pierre Villeneuve (LEM/AIEA). Elle prenait pleinement en compte les recommandations de la réunion des experts tant sur la stratégie d'échantillonnage que sur l'analyse. Une section détaillée sur les instruments d'échantillonnage et la manipulation des échantillons est également incluse dans le manuel, car l'on a observé lors des sessions de formation organisées par le MED POL et le LEM/AIEA qu'il existe un déficit de connaissances sur différents instruments d'échantillonnage et techniques d'échantillonnage/prétraitement des échantillons. Le projet de manuel a été examiné lors des réunions chargées d'examiner les activités de surveillance de MED POL (Palerme, décembre 2005 et Athènes novembre 2007) et les nouvelles observations formulées par les réunions ont été intégrées dans le présent texte. La section sur les procédures de normalisation a été révisée par M. Barak Herut (IOLR, Israël) et la section sur la radiochronologie des sédiments au ^{210}Pb a été rédigée par Dr. Joan-Albert Sanchez-Cabeza (Universitat Autònoma de Barcelona, Spain).

L'échantillonnage et l'analyse des sédiments demandent beaucoup de moyens et de ressources; aussi, pour faciliter la tâche des laboratoires chargés de la surveillance continue, deux approches différentes sont indiquées (voir les Conclusions) pour l'échantillonnage, le tamisage et l'analyse des échantillons: le minimum requis ou l'état le plus récent de la technique, en sorte que les laboratoires puissent choisir la voie répondant le mieux à leurs besoins et à leurs budgets.

2. Conception de l'échantillonnage

2.1 Objectifs

Les sédiments ont un rôle important à jouer dans la surveillance continue de l'environnement car ils sont considérés comme le réservoir final de la plupart des contaminants. Les sédiments marins entretiennent des rapports mutuels étroits avec les autres compartiments de l'environnement. Part conséquent, l'étude de leur contamination devrait faire partie d'un programme intégré de surveillance continue.

L'étape de loin la plus importante dans la conception de la stratégie d'échantillonnage des programmes de surveillance continue consiste en une définition rigoureuse des objectifs du programme concerné qui devront être aussi détaillés, spécifiques et quantifiables que

notamment la nature de la mesure antipollution, le contaminant visé, la nature et l'emplacement des apports, les aspects statistiques de l'échantillonnage et de l'analyse, etc.

De plus, un programme de surveillance des tendances doit permettre une comparaison statistique des concentrations de contaminants entre les sites (répartition spatiale), en mettant en relief les zones à concentrations élevées de contaminants préoccupants. Un programme de surveillance continue des tendances temporelles des métaux traces devrait avoir au minimum une possibilité de 90% de détecter une variation de 5% par an sur une période comprise entre 15 et 20 ans.

2.2 Sites d'échantillonnage

Dans les programmes MED POL de surveillance continue, deux typologies de site sont prises en compte: les "points chauds" de pollution et les eaux côtières. La surveillance continue des tendances des zones côtières se définit comme celle que l'on effectue à travers un réseau de stations côtières fixes, avec des paramètres qui contribuent à l'évaluation des tendances et de l'état qualitatif général de la mer Méditerranée. Ce type de surveillance est mené sur une base régionale. La surveillance continue des "points chauds" est effectuée sur des zones de pollution intensive et sur des zones à risques élevés où il est nécessaire de prendre des mesures antipollution. Ces zones sont désignées par les autorités locales selon certaines définitions communes fournies par l'OMS/MED POL.

La définition des "points chauds" et des zones côtières en ce qui concerne la surveillance continue des tendances des sédiments peut être précisée comme suit:

- les "points chauds" sont les sites les plus pollués relevés en étudiant les sédiments, et tous les sites de ce type devraient être surveillés en permanence (NB: ce ne sont pas nécessairement toujours les mêmes que ceux recensés dans le cadre du MED POL);
- les zones côtières sont situées principalement dans les eaux côtières proches et un nombre limité de stations représentatives devraient être sélectionnées pour les évaluations de l'état du milieu.

Les "points chauds" et les zones côtières se prêtent à la surveillance de la teneur en contaminants des sédiments; cependant, seuls les bassins sédimentaires à accumulation positive peuvent être pris en compte pour la surveillance. Les zones côtières à taux de sédimentation supérieurs à ~5 mm/an sont indiqués pour la surveillance annuelle, alors que les zones à taux d'accumulation plus faibles devraient être surveillés à une fréquence moindre. Il est aussi recommandé d'inclure dans le réseau de surveillance les zones sensibles pour la flore et la faune et les aires protégées dans les eaux côtières proches du rivage.

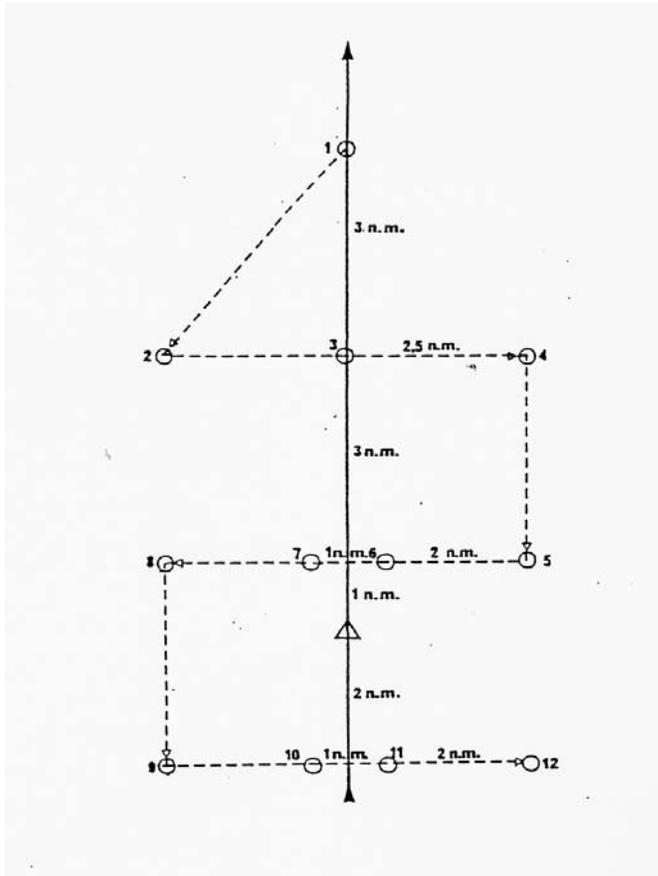
2.3 Stations d'échantillonnage

Les sites d'échantillonnage sont normalement choisis sur un réseau à maillage large ou sur des transects. Il est recommandé de choisir au moins **trois** stations le long du gradient d'un site retenu pour comprendre un "point chaud" et la zone côtière proche du rivage. Ce faisant, les zones proches sensibles pour la vie biologique devraient également être incluses dans le réseau.

Dans un cas donné à titre d'exemple, "O" indique les stations d'échantillonnage dans le maillage ci-dessous et la station "point chaud" est indiquée par "Δ". La flèche désigne la direction du courant résiduel (les distances sont données en milles marins, n.m.).

Il pourrait être recommandé de limiter le nombre de stations à des fins d'assurance qualité des données, mais la ou les stations retenues devraient être représentatives du "point chaud" et de l'autre zone visée.

Il est également recommandé d'examiner le site sélectionné à des fins sédimentaires comme première étape du travail en vue d'identifier la structure des sédiments de l'ensemble de la zone ainsi que les taux de sédimentation. Des sites de sédimentation fine et régulière sont reconnus comme plus propices aux fins de la surveillance.



2.4 Nombre d'échantillons

Il convient de prélever de multiples échantillons à chaque station en vue d'obtenir la sensibilité statistique de l'échantillonnage. Il a été recommandé de prélever au moins **trois** échantillons à chaque zone de station (ex: une zone d'environ 10 m de profondeur et 10 m de rayon). À la phase pilote du programme (cinq premières années), **cinq** échantillons sont recommandés pour chaque station afin de mieux appréhender la variabilité de l'échantillonnage si elle n'est pas connue sur la base d'efforts de surveillance antérieurs. Le regroupement des échantillons individuels n'est pas recommandé, en particulier à la phase pilote, afin d'obtenir la variabilité in situ, qui est un paramètre essentiel pour les tests d'analyse de puissance et de tendance.

2.5 Couche à échantillonner

Pour la surveillance des tendances spatiales à un gradient de répartition, les sédiments de surface (couche supérieure de 5 mm) devraient être prélevés tant au "points chauds" que dans les eaux proches du rivage.

Pour la surveillance des tendances temporelles, il est recommandé soit de prélever la couche supérieure de 5 mm aux stations côtières proches du rivage soit de pratiquer un

carottage et d'échantillonner un profil dans la profondeur des sédiments, à condition que le taux de sédimentation soit connu. Cependant, cela va dépendre de chaque situation particulière.

2.6 Fréquence d'échantillonnage

En règle de base et d'une manière générale, il est recommandé que la fréquence d'échantillonnage soit adaptée en tenant compte du taux de sédimentation.

Il est communément admis que, pour la surveillance des tendances temporelles aux stations de "point chaud" présentant des taux de sédimentation élevés (> 5 mm/an), la fréquence d'échantillonnage peut, dans un premier temps, être annuelle ou plus élevée. Si les conditions de sédimentation sont très variables aux "points chauds" retenus, d'autres fréquences pourraient être adoptées. Si l'échantillonnage des couches plus profondes dans les eaux littorales est adoptée pour les tendances temporelles, la fréquence d'échantillonnage pourrait alors être réduite en fonction du taux de sédimentation au site. Elle pourrait aussi être réduite quand les paramètres sont voisins ou en deçà des objectifs de qualité.

Dans les programmes de surveillance à échantillonnage saisonnier, une attention particulière doit être portée aux sites significativement affectés par des apports de sédiments fluviaux, dans lesquels les taux d'accumulation peuvent subir des variations saisonnières à la suite de phénomènes d'inondation. Un surcroît d'attention devrait être prêté à des conditions locales telles que la compaction, la bioturbation et la remise en suspension.

3. Instruments d'échantillonnage et manipulation des échantillons

3.1 Instruments d'échantillonnage

Le type de matériel de prélèvement requis pour les études de sédiment dépend des contaminants visés et des informations que l'on souhaite obtenir. Les échantillons de sédiment de surface prélevés par benne peuvent servir à évaluer les niveaux présents de contamination dans une zone. Le recours à un échantillonneur plus sophistiqué, comme un carottier-boîte, confèrera une plus grande fiabilité à l'échantillon mais accroîtra aussi les frais de la campagne d'échantillonnage. L'échantillonneur devrait être choisi parmi les types suivants:

Les dispositifs de prélèvement de sédiment peuvent être grosso modo divisés en deux techniques distinctes: le prélèvement par benne qui collecte les sédiments de surface ou proches de la surface, et le carottage qui collecte une colonne de sédiment de subsurface et peut être nécessaire pour établir le profil historique de la contamination. Dans toutes les opérations par benne ou carottier, il convient de veiller à une descente à rythme lent vers le fond pour éviter de créer une "onde de choc" qui perturberait l'interface eau-sédiment avant l'échantillonnage. Dans certaines circonstances, il sera aussi possible de recourir à des plongeurs utilisant des béciers en verre ou en téflon.

3.1.1 Bennes à sédiments

Les échantillons de sédiment de surface non remaniés peuvent permettre une évaluation immédiate des niveaux présents de contamination dans la zone en relation avec les caractéristiques texturales et géochimiques du sédiment. Le dispositif utilisé doit prélever régulièrement des échantillons non remaniés à la profondeur requise en dessous de la surface du sédiment et d'un volume suffisant pour permettre les analyses ultérieures.

La benne Van Veen est parmi les dispositifs de ce type les plus couramment utilisés. Avec ce préleveur de fond, les échantillons peuvent être collectés à n'importe quelle profondeur souhaitée. Quand la benne est descendue dans la mer, les deux bras leviers sont écartés de

chaque côté, avec les mâchoires ouvertes. Au contact du fond, le mécanisme de fermeture se déclenche et quand le câble est tiré pour remonter la benne, les mâchoires se referment.

Le petit modèle (figure 1), d'une surface de 250 cm², constitué d'acier inoxydable, a un poids d'environ 5 kg et peut être actionné à partir d'une petite embarcation. Il n'est pas recommandé pour les grandes profondeurs. Le principal problème de ce modèle est qu'il est parfois difficile de récupérer la couche superficielle du sédiment, si bien que ce type de préleveur n'est à utiliser que dans le cas où l'on ne dispose pas de carottier.

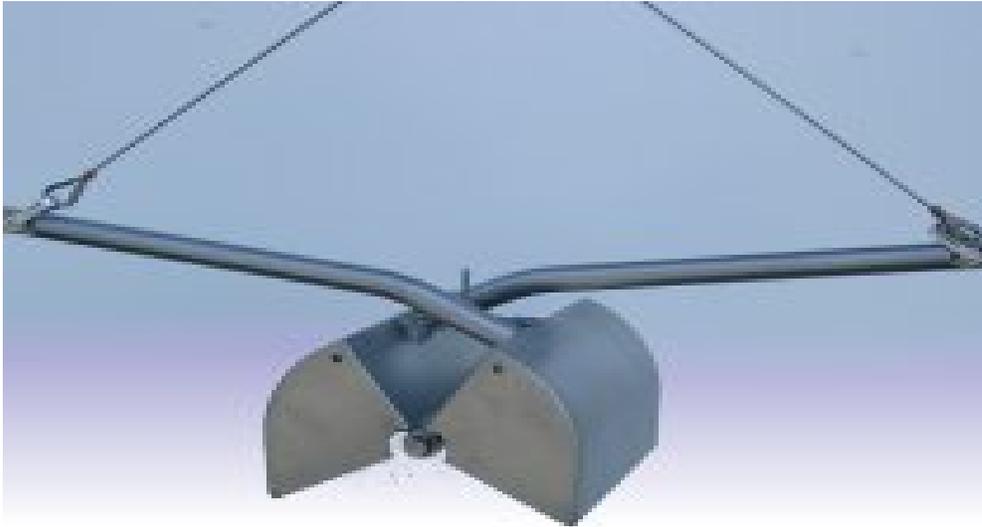


Figure 1: Benne Van Veen actionnée à la main (photo Hydro-Bios, Allemagne).

Il existe d'autres modèles de benne Van Veen, qui sont actionnés au moyen d'un treuil, et dont le poids peut atteindre 80 kg. Ces modèles sont présentés à l'**annexe** du présent document.

3.1.2 Carottier

Les échantillons de sédiment de subsurface sont souvent prélevés au moyen d'un carottier-boîte ou d'un carottier à tube pour déterminer les variations de la lithologie et de la composition chimique avec la profondeur en vue d'évaluer les modifications environnementales des flux de métaux en fonction du temps. Les carottes sont généralement prélevées dans les zones de sédiments à granulométrie fine mais il existe des carottiers spéciaux pour prélever les sédiments à granulométrie grossière.



Figure 2: Carottier à gravité (photo Hydro-Bios, Allemagne).

Les principaux types de carottier à tube cylindrique sont le carottier à gravité (figure 2) qu'on largue en chute libre du navire et qui pénètre le fond par gravité, et le carottier à piston qui est descendu à une distance fixe au dessus du fond, pénètre le sédiment en chute libre et absorbe le sédiment par succion dans le tube grâce à un déplacement ascendant du piston à mesure que la carotte est extraite.

Pour l'analyse des métaux en traces, des chemises en plastique sont placées à l'intérieur des tubes de carottier pour contenir la carotte sédimentaire et éviter ainsi les problèmes d'extrusion et de contamination qui surviennent dans les tubes sans chemise. Quand ce type de revêtement est utilisé, il faut veiller à recueillir un échantillon destiné à la détermination des composés organiques qui ne soit pas contaminé par la chemise en PVC, cet échantillon étant prélevé au cœur de la carotte à environ un cm de la paroi de la chemise en plastique. En général, plus le diamètre de la chemise est grand et moins il y aura de remaniement du sédiment de subsurface par le carottier au moment de sa pénétration. Les chemises d'un diamètre intérieur > 50 mm sont habituellement satisfaisantes pour obtenir des échantillons à des fins géochimiques.

Une fois que la carotte est extraite, la chemise est obturée en bas, elle est ôtée du tube, elle est obturée en haut, et la carotte est stockée en position verticale jusqu'à ce que toute l'eau à l'intérieur de la chemise y surnage. La chemise est alors sectionnée à l'interface sédiment – eau, obturée et placée dans un congélateur ou en chambre froide (4°C) pour son transport au laboratoire. Les observations visuelles et les mesures effectuées sur les échantillons de carotte sédimentaire devraient s'accompagner de renseignements sur le code et l'emplacement du site, la profondeur, la date et l'heure, la longueur de la carotte, la lithologie, la stratigraphie et tous remaniements éventuels dans les couches de sédiment.

Au laboratoire, le prélèvement de la carotte est réalisé de préférence par extrusion de celle-ci vers le haut et découpage des couches en tranches (~ 1 cm) au moyen d'un couteau non contaminant (par ex. en acier inoxydable, en plexiglas, ou en sectionnant les chemises plastique dans la longueur, en évitant la zone affectée à l'intérieur des enveloppes et en échantillonnant la section centrale de la carotte.

Pour vérifier la reproductibilité de l'échantillon, plusieurs échantillons peuvent être prélevés au sein de la même zone, ce qui peut être réalisé avec un carottier multitubes (figure 3). Après avoir analysé les différents échantillons, une estimation de l'écart-type dû à l'échantillonnage peut être établie.



Figure 3: Carottier multitubes.

3.1.3 Carottier-boîte

Des dispositifs d'échantillonnage rectangulaires permettant d'obtenir des carottes carrées d'environ 15-25 cm de côté et de 15-60 cm de hauteur sont connus sous le terme de carottiers-boîtes (figure 4) et peuvent être recommandés pour un échantillonnage détaillé à



Figure 4: Carottier boîte.

l'interface eau-sédiment ou en dessous. L'avantage des divers types de carottiers-boîtes ou carrés est qu'ils permettent d'obtenir le sédiment de surface et la faune non perturbés. Ils peuvent donner des sous-échantillons s'ils sont constitués de plusieurs tubes de 5 cm de diamètre. Mais lorsqu'on recueille les sous-échantillons, le matériel carotté devrait être prélevé au milieu pour éviter d'éventuels "effets à la marge". Ces échantillons sont soumis au même traitement que celui décrit ci-dessous pour les carottes.

3.2 Manipulation des échantillons

La procédure exposée ci-dessous présuppose que les échantillons sont collectés à partir d'une embarcation équipée des moyens de collecte élémentaires tels que treuil ou autre dispositif de levée, ainsi que d'un espace réfrigéré adéquat.

Quel que soit le matériel choisi pour l'échantillonnage, il est utile de connaître la profondeur de l'eau à chaque station avant de commencer l'échantillonnage, et cela pour prévoir une longueur de câble suffisante à la manœuvre du matériel et de contrôler la vitesse de pénétration de l'échantillonneur dans le sédiment. La vitesse de déploiement de l'échantillonneur peut être déterminante pour une bonne marche de l'opération et obtention de l'échantillon. Il est également utile d'avoir une certaine connaissance des courants au site d'échantillonnage. De forts courants à proximité du fond peuvent entraîner un mauvais déploiement du matériel, faire dévier un dispositif à benne ou nécessiter d'utiliser un câble plus long. Il faut veiller à ce que le poids de l'échantillonneur permette de travailler dans des conditions de courant particulières.

À bord, il; conviendra de s'assurer que les composants essentiels du sédiment contenu dans un échantillonneur à benne n'ont été ni perdus ni contaminés par suite d'une mauvaise manœuvre. L'aspect le plus délicat des techniques d'échantillonnage et de stockage consiste à éviter la contamination chimique et la modification des caractéristiques physico-chimiques des sédiments. Des dispositions spéciales doivent être prises pour réduire au minimum la contamination des échantillons. Pour la détermination des métaux traces, il est vivement recommandé de recourir à un échantillonneur à benne en acier inoxydable et dont toutes les surfaces venant au contact des sédiments sont revêtues de téflon ainsi qu'à des câbles de descente à gaine de polyéthylène. Tous les échantillons doivent être collectés dans des flacons en verre ou en plastique (échantillons pour l'analyse des composés inorganiques) ou des récipients en aluminium (composés organiques).

La procédure de collecte proprement dite est assez simple:

- i. Préparer tous les récipients d'échantillon destinés à l'analyse des composés organiques en les nettoyant au solvant et en les chauffant au four à 250 °C pendant une nuit.
- ii. Nettoyer la benne soigneusement à l'eau chaude savonneuse, rincer à l'eau du robinet. Éviter de placer la benne sur le pont à découvert, la garder dans un grand bac en plastique ou en aluminium jusqu'à utilisation.
- iii. Nettoyer un grand bac en plastique ou en aluminium selon la destination de l'échantillon.
- iv. Armer le système de verrouillage de la benne.
- v. Hisser la benne à bord.
- vi. Dans un premier temps, l'on procédera à une inspection visuelle de l'échantillon à travers le petits orifices dont est muni le haut de la benne afin de s'assurer que

l'échantillon a été collecté sans être remanié et de constater s'il y a de l'eau qui surnage au sommet de l'échantillon. Si oui, cette eau peut être siphonnée au moyen d'un tube en verre ou lentement purgée de manière à ne pas trop lessiver l'échantillon.

Note : Des sacs en plastique ou flacons à large ouverture (en polypropylène ou verre borosilicaté) doivent être utilisés pour le stockage temporaire des sédiments destinés à l'analyse des métaux traces. Avant leur utilisation, les récipients et parties en verre ou en plastique associés au matériel échantillonné doivent être nettoyés au détergent et à l'acide, puis rincés à l'eau exempte de métaux. Pour l'analyse des composés organiques en traces, les échantillons doivent être stockés dans des récipients à large ouverture en verre borosilicaté ou en aluminium. Les échantillons doivent être entreposés congelés ou à une température suffisamment basse (~ 4°C) pour limiter l'activité biologique et chimique. Il est recommandé d'observer une taille minimale de 50 grammes pour les sous-échantillons.

- vii. Une fois que la partie supérieure du sédiment est découverte, il est procédé à l'estimation visuelle et au relevé de la granulométrie (grossière, moyenne et fine), de la couleur et des proportions respectives des composants. Des mesures in situ telles que le pH peuvent être effectuées en introduisant les électrodes appropriées dans l'échantillon.
- viii. La plupart des sédiments à granulométrie fine présentent habituellement une couche superficielle mince, de couleur brun foncé jaunâtre résultant de l'oxydation des composés de fer à l'interface eau-sédiment. Comme, dans la plupart des cas, cette couche représente le matériel ayant déposé le plus récemment, elle doit être soigneusement échantillonnée au moyen d'un ustensile non contaminant tel qu'une spatule en plastique pour la détermination des métaux traces et une spatule en acier inoxydable pour la détermination des composés organiques. Environ 10 à 30 g doivent être placés dans un flacon en polyéthylène numéroté pour l'analyse des métaux traces et dans un récipient en verre ou en aluminium pour l'analyse des composés organiques, scellés et congelés pour le transport au laboratoire.
- ix. Une fois que la couche superficielle a été échantillonnée, la benne peut être ouverte et un échantillon supplémentaire, représentatif de la subsurface, peut être obtenu. Les observations concernant ce matériel doivent comporter la couleur et les caractéristiques texturales. Pour obtenir un échantillon représentatif, environ 100 à 200 grammes (voire davantage) sont collectés et placés dans un flacon numéroté. L'échantillon doit être congelé rapidement pour envoi au laboratoire. Des échantillons plus importants d'environ 1 kg sont nécessaires pour les mélanges de gravier, sable et vase.
- x. Stocker tous les échantillons congelés ou, du moins, à température de réfrigération (4°C) jusqu'à ce qu'ils soient transportés au laboratoire.

3.2.1 Extraction d'une partie de l'échantillon pour l'analyse

Selon l'analyse à effectuer et le matériau de l'échantillonneur (chemise en plastique pour le carottier), la collecte du sédiment doit suivre un protocole agréé. Le souci principal est d'éviter le contact avec la chemise en plastique pour l'analyse des composés organiques et avec l'acier inoxydable pour l'analyse des métaux traces.

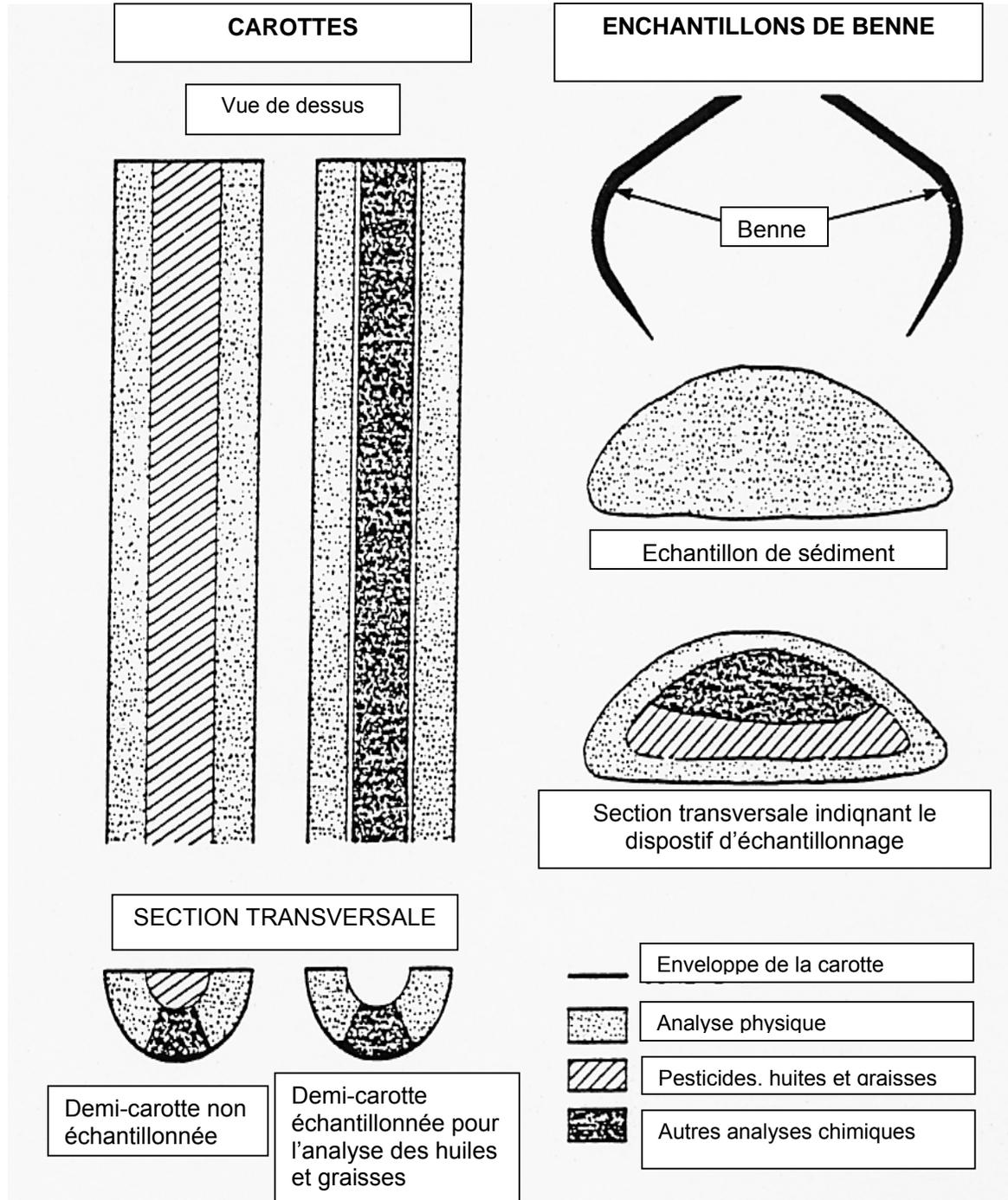


Figure 5: Collecte de sédiment selon l'analyse à effectuer.

La répartition du sédiment en fonction de l'analyse à effectuer est indiquée sur la figure 5.

3.2.2 Prétraitement de l'échantillon

i) Lyophilisation

Après collecte, les échantillons sédimentaires sont transférés dans des boîtes en aluminium prénettoyées ou dans des feuilles de papier aluminium prénettoyées pour l'analyse des contaminants organiques, ou dans des sacs en plastique pour l'analyse des métaux traces et lyophilisés (ou du moins gardés réfrigérés à environ 4°C au cours du transport au laboratoire en vue d'éviter la dégradation bactérienne en cas d'analyse des hydrocarbures de pétrole).

Une fois au laboratoire, les échantillons de sédiment doivent être congelés à -20°C et, ensuite lyophilisés dans un lyophilisateur. Mais il est toujours intéressant d'archiver une partie de l'échantillon afin de pouvoir le réanalyser en cas de suspicion d'une contamination au cours du processus d'analyse. Ainsi, avant la lyophilisation, la moitié de l'échantillon doit être stockée, comme telle, dans le congélateur (dans ce cas il pourrait être intéressant d'avoir un congélateur à -80°C).

Pour procéder avec un risque minimal de contamination dans le lyophilisateur, les échantillons doivent être recouverts de papier aluminium percé de quelques trous d'épingle pour permettre à la vapeur d'eau de s'échapper et de réduire une contamination croisée éventuelle.

La contamination due au lyophilisateur et à la pompe à vide doit être contrôlée en lyophilisant, avec tout le lot d'échantillons, une portion de Florisil propre. En analysant le Florisil, il est alors possible de vérifier si le lyophilisateur contamine ou non les échantillons.

Les échantillons devraient être pesés avant et après lyophilisation afin d'obtenir le rapport poids sec/poids humide pour chaque échantillon.

Note: pour un échantillon congelé, il n'y a pas de limite de stockage dans le temps ; pour les échantillons lyophilisés, si ceux-ci sont conservés à l'**obscurité**, dans un **endroit frais** (20°C) et avec un **ruban de téflon** autour du col des flacons pour éviter que l'humidité ne pénètre dans l'échantillon, la limite de conservation peut être de l'ordre 10-15 ans sans détérioration de l'échantillon.

ii) Tamisage:

Après lyophilisation, les échantillons de sédiment peuvent être tamisés afin d'éliminer les petits graviers, morceaux de branches et coquilles. Avant tamisage, il est recommandé de séparer de l'échantillon, au moyen de pinces en acier inoxydable (pour l'analyse des composés organiques), ou de pinces en plastique (pour l'analyse des métaux traces), les petits morceaux de coquille, branches et feuilles qui pourraient s'y trouver pour éviter la contamination par des matériaux additionnels. Pour ce faire, les échantillons sont transférés à la partie supérieure d'une machine à tamiser et la machine est actionnée. Ainsi, le sédiment sera désagrégé et non broyé.

La question du tamisage est très délicate, car il existe de nombreuses possibilités. L'on peut tamiser à travers des mailles de 1 ou même 2 mm (prétamisage), ôter seulement les petits morceaux de coquilles, feuilles et branches, ou bien tamiser à 250 µm. Dans la plupart des cas, tamiser les sédiments à 63 µm afin de séparer la vase et l'argile du sable et des matériaux plus grossiers est à la fois utile et réaliste et c'est une procédure largement adoptée. Cependant, le tamisage n'est pas recommandé pour les sédiments fins et homogènes, que l'on trouve habituellement dans les zones à taux de sédimentation élevés où la teneur en contaminants sera la plus forte en raison de leur richesse en fines particules pour lesquelles les contaminants

ont une affinité particulière. À l'évidence, quand il n'est pas possible de trouver de sédiments fins, le tamisage peut être recommandé pour extraire les particules les plus fines.

En principe, l'échantillon peut être tamisé à 63 µm et les deux fractions obtenues (< et > 63 µm) peuvent être analysées. Dans certains cas, il est procédé en plus au tamisage à 20 µm, et ce sont alors 3 fractions qui sont analysées: > 63 µm, 20-63 µm, et < 20 µm.

Comme le tamisage peut aussi poser des problèmes de contamination des échantillons (essentiellement pour les contaminants organiques, de nombreuses phases du tamisage devraient être évitées – si possible – et il peut même être recommandé de tamiser seulement à 250 µm avant l'analyse des contaminants organiques.

Pour la surveillance des tendances spatiales, le tamisage n'est pas une question déterminante ; cependant, il est recommandé de procéder au tamisage in situ à < 1 ou < 2 mm aussitôt après l'échantillonnage ou après la phase de lyophilisation.

Pour les études temporelles, le tamisage est recommandé au dessus de 63 µm. Mais il importe d'obtenir la cohérence du programme et il n'est donc pas recommandé de passer à une autre fraction si tous les critères fixés en termes de détection suffisante des tendances sont respectés par un laboratoire qui utilise une fraction complète (autrement dit < 1 ou < 2 mm) pour les études temporelles.

Une approche préférable consiste à réduire au minimum les procédures de prétraitement et de les unifier pour tous les types de programmes d'analyse des métaux/composés organiques et de surveillance des tendances, tant spatiales que temporelles. Par conséquent, le tamisage à < 63 µm devrait être évité car le tamisage à sec n'est pas reproductible alors que le tamisage humide est compliqué et peut introduire les biais suivants: i) libération de métaux due à l'utilisation d'eau à pH et salinité différents; ii) dissolution de minéraux (carbonates) quand on utilise de l'eau distillée; iii) contamination au cours du tamisage et du séchage consécutif.

Il est par conséquent recommandé de recourir à un tamisage à sec en une fois de la fraction < 1 mm en vue de réaliser les analyses sur le sédiment total (en vrac). Cette recommandation se justifie ainsi:

- i) Meilleure représentation de toutes les fractions granulométriques pertinentes; à certains sites, les fractions plus grossières (généralement le sable fin et moyen) prédominent et peuvent contenir une portion significative du métal (ou polluant) total.
- ii) Manipulation facile.
- iii) Applicable à toute une série de provinces sédimentologiques et convient à un programme de surveillance multinational pour les pays méditerranéens.
- iv) Facilite l'utilisation de normalisateurs élémentaires (voir ci-dessous).
- v) Évite une contamination qui pourrait être introduite par le biais du tamisage humide et du séchage consécutif.

iii) Tamisage humide:

Certains laboratoires utilisent les techniques de tamisage par voie humide. L'un des problèmes qui se posent avec ces techniques est la possibilité de contamination des échantillons organiques puisque le matériau utilisé pour cette méthode de tamisage est le plastique (tubes en silicone et tubes plastique avec filets de nylon). Un autre facteur à prendre en compte dans l'utilisation des techniques de tamisage humide est le temps passé à les

réaliser. La méthode de tamisage humide pourrait toutefois être utilisée pour les travaux sur les métaux traces et dans les laboratoires bien pourvus en personnel et en matériel.

Note: si le tamisage humide est appliqué, il est recommandé de le réaliser à bord en utilisant l'eau de mer in situ et en évitant ainsi de recourir à l'eau douce ou distillée au laboratoire en vue de prévenir la libération de métaux et la dissolution de minéraux (voir ci-dessus). Cependant, le tamisage humide ne devrait pas être appliqué à bord s'il y a des limitations techniques et une possibilité de contamination par les huiles et par la corrosion des métaux du bateau ou par l'eau de mer polluée in situ.

iv) Archivage:

Archiver les échantillons de sédiments (et de biotes) est un impératif dans les procédures d'AQ/CQ. Tous les échantillons devraient être conservés pour la durée de la surveillance afin de permettre de revenir sur certains ou la totalité d'entre eux en cas de problèmes.

Les archives devraient se composer de différentes parties: la première étant l'échantillon humide et congelé tel qu'il a été collecté. Cette archive servira en cas de contamination pouvant apparaître au cours du processus de lyophilisation. Ainsi, une partie de l'échantillon initial peut être à nouveau extraite, même humide et séchée avec du sulfate de sodium, s'il apparaît que le lyophilisateur a contaminé l'échantillon.

Quand l'échantillon a été séché et qu'un aliquote a été analysé, l'échantillon de sédiment restant doit être conservé dans un flacon en verre, avec un ruban de téflon autour du dispositif de fermeture (qui devrait être de l'aluminium pour l'analyse des composés organiques et du plastique pour celle des métaux traces) afin de le protéger contre l'humidité, puis stocké dans une armoire à l'obscurité et au frais. De la sorte, l'échantillon archivé peut être stocké pendant 10 à 15 ans, et par conséquent pour la durée du programme de surveillance.

4. Facteurs de normalisation

4.1 Généralités

Les polluants ont tendance à s'associer aux particules fines des sédiments marins en raison de la surface relativement plus élevée et des caractéristiques compositionnelles de celles-ci. Les phyllosilicates et les matières organiques, qui ont une affinité chimique pour les éléments traces et les polluants organiques, sont concentrés dans la fraction argileuse (< 2 µm) et la fraction vaseuse fine (2–20 µm). La plupart des autres minéraux, dont les feldspaths et les minéraux lourds, se trouvent dans les fractions vaseuses fines et grossières (20 - 63 µm), alors que la fraction sableuse (63 µm – 2 mm) se compose principalement de minéraux carbonates (calcite, aragonite, dolomite) et/ou siliceux (quartz, opale). Les exceptions en sont les sédiments côtiers des terrains mafiques et ultramafiques.

Les métaux ayant un impact considérable sur l'environnement sont : As, Pb, Hg, Cd, Zn et Cu. D'autres métaux, tels que Mo, Ni, Cr et Co, peuvent traduire un apport anthropique résultant d'activités locales industrielles et extractives. Cd et Hg d'origine anthropique ont une affinité plus forte pour la matière organique que pour l'argile, alors que Ni et Cr d'origine naturelle peuvent être liés à des métaux lourds dans certaines provinces sédimentologiques. Pour déceler des concentrations anormales d'origine anthropique, il est nécessaire de normaliser les résultats au moyen d'un facteur physique ou chimique. Certains éléments peuvent avoir une concentration de fond inférieure ou proche de la limite de détection de l'analyse chimique. Ainsi a-t-il été

montré qu'il n'existe pas un facteur de normalisation unique qui pourrait être valable pour tous les métaux polluants dans tous les types de sédiments côtiers, voire même dans un seul type. En rapportant les résultats à la croûte moyenne, ou à la croûte supérieure, il est apparu que la concentration n'a qu'une valeur restreinte à cette fin (Loing and Ranter, 1992; Covelli and Fontolan, 1997) et elle ne sera donc pas examinée ici.

4.2 Examen des procédures de normalisation

4.2.1 Normalisation physique

Les groupes de minéraux carbonatés et siliceux contiennent normalement des quantités négligeables de métaux traces et servent donc de diluants des sédiments marins. L'élimination de ces diluants devrait: a) renforcer la capacité analytique à détecter des polluants à faible concentration ; et b) permettre une comparaison entre les échantillons sur la base compositionnelle d'une homogénéité améliorée. Par conséquent, choisir la fraction < 20 µm ou la fraction < 63 µm pour l'analyse, ainsi qu'il est mentionné dans le document UNEP(SEC)/MED WG.273/2 (Rapport de la réunion d'Anavissos, mai 2005), paraît être une solution de normalisation appropriée. Plusieurs études sédimentaires marines des éléments traces et de leur composition isotopique, en particulier de Nd et Sr, ont analysé de préférence la fraction < 20 µm à des fins géochimiques (voir par ex. Innocent *et al.*, 2000; Krom *et al.*, 2002). Cependant, nous n'avons pas connaissance de telles études à des fins environnementales. Une difficulté essentielle de l'utilisation de la fraction granulométrique est qu'elle exclue la contribution des éléments traces aux minéraux lourds, et par conséquent une bonne évaluation des valeurs de fond. Le tamisage de la fraction < 20 µm est aussi problématique au plan technique puisqu'il nécessite le tamisage humide au laboratoire avec de l'eau de pH et de salinité différents et prend plus de temps, si bien que le processus est davantage sujet à la perte de métaux par l'échantillon et à la contamination. Par conséquent, si l'on adopte la normalisation physique, la fraction < 63 µm est préférable à la fraction < 20 µm pour les études environnementales, ainsi qu'il est proposé dans le rapport de la réunion d'Anavissos (mai 2005), bien qu'il subsiste quelques difficultés.

Néanmoins, recourir à la normalisation physique par tamisage humide pourrait comporter les inconvénients suivants: a) toute manipulation d'échantillon est exposée à la contamination; b) le séchage du sédiment dans un four ou un lyophilisateur, une pratique courante (Loring and Rantala, 1992; Barbanti and Bothner, 1993), est un obstacle à la désagrégation de l'échantillon avant tamisage humide. Le traitement aux ultrasons est nécessaire pour faciliter la désagrégation, laquelle peut à son tour occasionner un transfert de polluants de la phase solide à la phase dissoute (Barbanti et Bothner, 1993); c) en cas de composition minéralogique extrêmement variable, en particulier dans la fraction sableuse, la normalisation ne refléterait pas cette variabilité. Aussi, la plupart des études environnementales consacrées aux métaux polluants utilisent la composition totale de l'échantillon, où "totale" équivaut généralement à la fraction < 2, ou < 1 mm (Loring and Rantala, 1992).

Une autre approche pour utiliser la normalisation physique peut être appliquée dans les zones où les données préliminaires indiquent que la totalité, ou la quasi totalité, des éléments traces et des polluants se trouvent dans la fraction < 63 µm. En pareil cas, l'analyse chimique devrait être réalisée sur un sous-échantillon en vrac et l'analyse granulométrique sur un autre sous-échantillon. Les résultats chimiques sont présentés après normalisation concernant la fraction < 63 µm.

4.2.2 Normalisation chimique par un ou des éléments représentatifs

La normalisation chimique offre les avantages suivants: a) une procédure analytique unique est réalisée pour la détermination de tous les éléments requis – les éléments polluants et ceux

utilisés pour la normalisation; b) une manipulation minimale de l'échantillon réduit au minimum la contamination; c) le ou les éléments retenus sont censés normaliser la variation granulométrique et la variation de la composition.

L'élément le plus utilisé pour la normalisation du sédiment marin est l'aluminium (Al) car il représente les aluminosilicates, le principal groupe de minéraux généralement trouvés dans les fractions fines des sédiments. Il est présumé que l'aluminium: a) est issu de minéraux détritiques, transportés du continent à la mer; b) a un apport anthropique négligeable; c) se caractérise par son comportement rémanent dans les milieux marins normaux. Ainsi est-il à prévoir que Al normalise la variabilité granulométrique et minéralogique (Bertine and Goldberg, 1977; Din, 1992; Hanson *et al.*, 1993; Daskalakis and O'Connor, 1995; Covelli and Fontolan, 1997, entre autres). Un autre avantage de Al est que sa détermination chimique est facile, précise et exacte.

Le lithium (Li) s'est avéré être un meilleur élément normalisateur que Al dans les sédiments marins enrichis en 2:1 phyllosilicates, comme dans la mer du Nord où les sédiments proviennent de l'érosion de matériel glaciaire (Loring, 1990). L'on a récemment relevé, dans une étude méditerranéenne (Aloupi and Angelidis, 2001), que cet élément, dont l'apport n'est généralement pas dû à l'activité humaine, était supérieur à Al, mais dans une autre étude méditerranéenne (Covelli and Fontolan, 1997) qu'il était inférieur à Al et Fe. Loring et Rantala (1992) ont recommandé de déterminer au moins Li et /ou Al. Le rubidium est similaire à Li par son comportement géochimique. En tant que substitut trace de K, il peut représenter les phyllosilicates, feldspaths et certains minéraux lourds et l'on ne pense pas que son apport soit dû à une activité humaine. Il a été utilisé avec succès dans un petit nombre d'études environnementales au Royaume-Uni (Allen and Rae, 1987; Grant and Middleton, 1990), mais apparemment pas ailleurs.

Le fer (Fe) a été utilisé avec succès pour la normalisation dans plusieurs études (Rule, 1986; Sinex and Wright, 1988; Blomquist *et al.*, 1992; Herut *et al.*, 1993; Daskalakis and O'Connor, 1995; Schiff and Weissberg, 1999). Cependant, il a été soutenu que la remobilisation et la précipitation pouvaient entraîner des modifications du ratio polluant/Fe dans les sédiments anoxiques (Schiff and Weissberg, 1999). Il est probable que ce constat soit fait dans les sédiments méditerranéens de côtes ouvertes.

Le scandium (Grousset *et al.*, 1995; Ackerman, 1980), le césium (Ackerman, 1980), mais aussi le cérium, le béryllium et l'euporium (Herut *et al.*, 1997) ont été utilisés comme éléments normalisateurs. Comme chacun de ceux-ci peut poser des difficultés analytiques, il n'est pas pour l'heure recommandé de les utiliser en pratique courante.

4.2.3 Modes de normalisation chimique

La normalisation chimique par un élément est à réaliser par l'une des méthodes suivantes:

i) En comparant les échantillons, suspects d'être pollués, à des échantillons voisins non pollués de texture et de composition minéralogique et chimique principale similaires. Les concentrations de fond des échantillons non pollués peuvent être établies d'après les sédiments superficiels d'autres régions ou les carottes profondes de la même région, en deçà du niveau d'intervention anthropique. Les concentrations de polluants potentiels doivent être comparées avec les concentrations moyennes de fond afin de calculer le facteur d'enrichissement (FE) comme suit:

$$1) \text{ FE} = \frac{X(s)/N(s)}{X(b)/N(b)}$$

où X est l'élément et N la concentration du normalisateur chimique (par ex. Al/Fe/Li), (s) l'échantillon, (b) la valeur de fond. L'évaluation de la valeur de FE retenue pour estimer la pollution devrait tenir compte de la variabilité naturelle et des erreurs analytiques (en particulier si les concentrations de fond ont été déterminées dans/par un autre laboratoire et/ou appareil d'analyse).

ii) En comparant le polluant mesuré et les normalisateurs chimiques (ou normalisateurs multi-éléments, Herut and Sandler, 2007) à leurs relations dans les sédiments non pollués (valeurs de fond), qui présentent une relation linéaire à l'intervalle de confiance de 95%, ou mieux, une signification élevée ($P < 0.001$). L'équation de régression devrait suivre soit $y = ax$ (x étant l'élément normalisateur) soit $y = ax + b$ (Loring and Rantala, 1992; Herut *et al.*, 1995; Covelli and Fontolan, 1997; Roach, 2005). Une estimation de la fraction anthropique et du ratio entre la valeur mesurée et la valeur prédite (y) peut être définie, où la valeur prédite se situe dans l'intervalle $1 \pm 2\sigma$.

(iii) En calculant la ligne de régression entre le contaminant et le normalisateur à partir d'un point pivot, qui est la concentration des deux éléments dans une fraction sableuse non polluée (Kersten and Smedes, 2002) d'une composition sédimentaire type sélectionnée. Cette approche a été adoptée par OSPAR (OSPAR/JAMP, 2002; OSPAR, 2005) et est présentée en détail dans Herut and Sandler (2007).

En résumé – La détermination de l'aluminium (Al) et du carbone organique total (COT) devrait être obligatoire. Si possible, la détermination de Fe et Li comme normalisateurs supplémentaires est recommandée pour mieux évaluer les tendances spatiales et temporelles à l'échelon du bassin. L'approche de normalisation la plus pragmatique pour la Méditerranée au stade actuel consiste à utiliser les équations de régression linéaire.

Le manque d'ensemble de données normalisées pour la Méditerranée ne permet pas de définir des 'valeurs pivots' et de recourir à la méthode OSPAR de normalisation chimique. Il est recommandé de réaliser pour les zones à surveiller une analyse normalisée comprenant: i) la répartition granulométrique afin d'obtenir les relations entre normalisateurs physiques et chimiques; ii) la concentration en métaux lourds dans la fraction sableuse non contaminée naturelle; iii) la cartographie de l'éventail des normalisateurs chimiques (Al, Fe, Li, COT) afin de sélectionner la bonne composition sédimentaire type; iv) l'évaluation des erreurs associées à la méthode de normalisation.

4.3 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique peut être réalisée afin de mieux caractériser la nature des sédiments et le régime sédimentologique de la région surveillée. Les méthodes de fractionnement selon la taille des grains peuvent être consultées dans UNEP/IOC/IAEA (1995) et Loring and Rantala (1992).

La manière la plus efficace et rapide d'obtenir des analyses granulométriques consiste à recourir à l'analyse par diffraction laser. Il existe sur le marché beaucoup d'instruments d'analyse par diffraction laser, comme les granulomètres Malvern Mastersizer, Coulter LS Particle Size Analyzer, or l'analyseur Microtrac S3500. La diffraction laser est utilisée pour détecter la taille des particules dans l'intervalle de diamètre équivalent sphérique de $\sim 0,1$ à $2000 \mu\text{m}$ (en fonction de l'instrument) au moyen de la théorie de diffusion de la lumière. Les indices de réfraction et d'absorption des matières doivent être connus pour obtenir des mesures précises.

Les laboratoires ne disposant pas de granulomètres en continu (comme le Mastersizer) devraient suivre le schéma de la figure 6. La répartition granulométrique en dessous de 63 µm est déterminée par l'une des méthodes de sédimentation.

Les méthodes de sédimentation sont basées sur l'application de la loi de Stokes, qui décrit la vitesse de chute d'une sphère isolée dans un liquide visqueux sous l'influence d'une force accélératrice telle que la gravité. La méthode de sédimentation peut être cumulative ou incrémentale. Dans la méthode cumulative, le taux auquel les particules sédimentent est déterminé, en règle générale, en pondérant la masse de particules sédimentées à une certaine profondeur en fonction du temps. Dans la méthode incrémentale, la variation de la concentration ou de la densité des matières en fonction du temps est mesurée à des profondeurs connues, habituellement au moyen de la détection optique ou à la détection aux rayons X. Les méthodes de sédimentation sont indiquées de préférence pour les particules dans l'intervalle 2-50 µm et, par conséquent, peuvent ne pas être appropriées pour les sédiments en vrac. La température doit être contrôlée avec précision afin de maintenir la viscosité constante. Les techniques de sédimentation incrémentales peuvent être réalisées au moyen d'instruments tels que le sédigraphe aux rayons X de Micrometrics.

Les laboratoires équipés de compteurs de particules en continu devraient tamiser par voie sèche un sous-échantillon lyophilisé selon la gamme de sensibilité instrumentale (instruments anciens : < 250 µm; nouveaux : < 1 ou 2 mm).

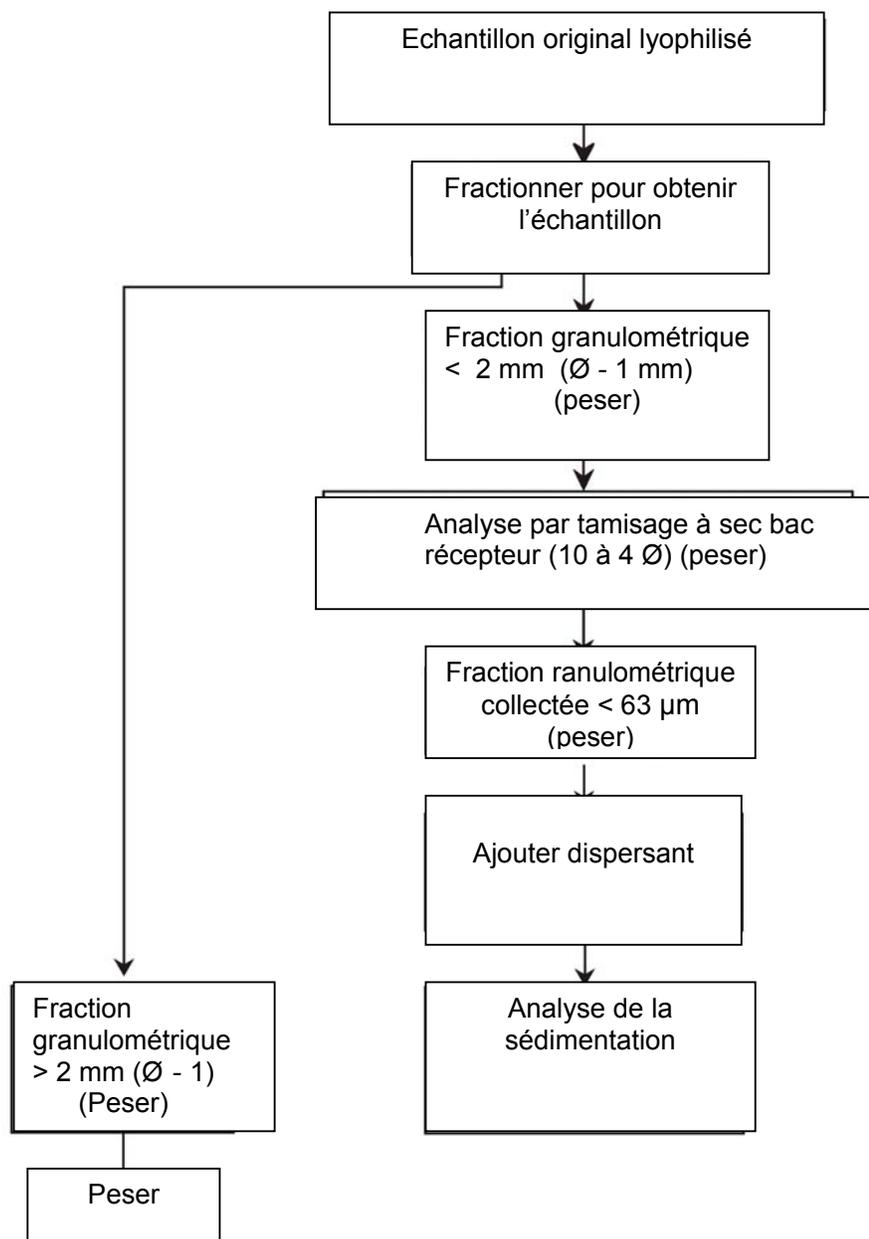


Figure 6: Séquence des phases de la séparation granulométrique d'un échantillon de sédiment (Veuillez noter qu'à 2 mm la taille des grains représente aussi 1 mm).

4.4 Carbone inorganique total (CIT) et carbone organique total (COT)

Les matières organiques interagissent fortement avec les contaminants organiques et inorganiques. Le carbone organique est l'une des mesures de la matière organique. Un autre

paramètre serait la détermination des lipides. La mesure de la matière organique extractible à l'hexane (ou HEOM) est également une variable normalisatrice.

La teneur en carbonate (carbone inorganique) du sédiment est généralement considérée comme un facteur de dilution des principales phases porteuses des contaminants et devrait être également déterminée.

Le carbone inorganique total (ou les carbonates) est obtenu par la différence des données:

$$\text{CIT (\%)} = \text{CT (\%)} - \text{COT (\%)}$$

i) Préparation des échantillons

Les échantillons destinés à l'analyse du CT sont pesés (mg) dans des nacelles d'étain et aussitôt analysés. Les échantillons destinés à l'analyse du COT sont pesés (mg) dans des capsules d'étain et acidifiés par 1 M H₂PO₄ jusqu'à ce que le carbone inorganique soit éliminé (3 fois à 8 heures d'intervalle dans le four à 55°C). Les nacelles et capsules d'étain sont pliées et comprimées avant l'analyse.

ii) Procédure

Les analyses peuvent être faites à l'analyseur automatique (comme l'instrument d'analyse élémentaire "VARIO EL") en mode CN. Pour la détermination de la masse de carbone et d'azote, une oxydation de l'échantillon est réalisée, suivie de la réduction des nitroxydes, couplée à la séparation par chromatographie sur colonne de verre et à la détection de la conductivité thermique de CO₂ et N₂.

Note: Dans le cas où un analyseur CHN est disponible et utilisé pour l'analyse du CT-COT, l'azote total et l'azote organique total peuvent être mesurés simultanément, ce qui permet de se faire une idée générale de la labilité de la matière organique, simplement sur la base du rapport C/N.

iii) Contrôle qualité

L'acétanilide étalon (C₈H₉NO) est utilisé comme facteur de correction pour des mesures exactes et précises (71,1 % C et 10,4 % N) et pour contrôler la stabilité instrumentale.

La précision des mesures du COT et du CT dans les échantillons dépend de nombreux facteurs aléatoires tels que: pesée, utilisation de la phase d'acidification, structure de l'échantillon (autrement dit la matrice), concentrations, ainsi que le bruit instrumental. Les coefficients de variation (% d'écart-type relatif) doivent être calculés pour chaque paire de déterminations, en particulier pour l'analyse du COT, qui comprend une phase d'acidification.

Méthode de remplacement pour l'estimation de la matière organique dans le cas où un analyseur CHN n'est pas disponible:

La teneur en matière organique (MO) des sédiments peut être mesurée par la méthode suivante:

- a) Mettre l'échantillon de sédiment (humide) dans un four à 60°C pendant 24 heures (à poids constant).
- b) Peser approximativement 1 g de sédiment sec (précision : 0,01 mg) dans une petite nacelle de porcelaine.
- c) Mettre le sédiment pour ignition dans un four à 450°C pendant 3 heures.
- d) Peser le sédiment après ignition (précision: 0,01 mg).

La teneur en matière organique (MO) est équivalente au pourcentage de perte de poids (% PAI)

$$\% \text{ PAI} = (P_{\text{sec}} - P_{\text{ign}}) \times 100 / P_{\text{sec}}$$

où:

% PAI = perte à l'ignition (équivalent à la matière organique totale)

W_{ign} = poids après ignition

W_{sec} = poids de sédiment sec avant ignition

5. Techniques d'analyse des composés organiques

Avant de procéder à l'analyse, un aliquot sera prélevé sur l'échantillon de sédiment en vrac, et afin de s'assurer que ce qui est analysé est représentatif de l'échantillon collecté, l'échantillon devrait être bien homogénéisé, ce qui peut être fait dans un homogénéiseur de laboratoire spécialisé mais aussi, plus simplement, au moyen d'une spatule, en veillant à bien mélanger l'échantillon avant de prélever un aliquot de 10 g (pour les composés organiques) ou de 1-2 g (pour les métaux traces) aux fins d'extraction.

L'analyse proprement dite peut être consultée dans les Méthodes de référence pour les études de la pollution marine publiées par le PNUE. Il est possible de se procurer toutes ces méthodes de référence à titre gratuit auprès du LEM-AIEA.

Avec un ensemble (un de 10 échantillons, en tant que prescription minimale) d'échantillons de sédiment extraits, le matériau de référence sédimentaire devrait être extrait pour contrôler la qualité des données obtenues (UNEP/IOC/IAEA/FAO, 1990).

5.1 Pesticides chlorés et PCB

La méthode d'analyse des pesticides chlorés et des PCB dans les échantillons de sédiment peut être consultée dans UNEP/IOC/IAEA, 1996.

5.2 Hydrocarbures de pétrole

La méthode d'analyse des hydrocarbures de pétrole peut être consultée dans UNEP/IOC/IAEA, 1992.

5.3 Pesticides organophosphorés

La méthode d'analyse des pesticides organophosphorés dans les échantillons de sédiment peut être consultée dans UNEP/FAO/IOC/IAEA, 1997.

6. Techniques d'analyse des métaux traces

Pour les éléments traces, en général, les méthodes d'analyse peuvent être consultées dans UNEP/IOC/IAEA, 1995.

Pour le mercure: dans UNEP/IAEA, 1985, et UNEP/IOC/IAEA, 1985.

7. Radiochronologie des sédiments au ^{210}Pb

L'un des principaux objectifs de la surveillance des sédiments de surface consiste à obtenir des séries chronologiques qui permettent d'en déduire la présence ou l'absence de tendances temporelles dues aux pressions anthropiques. Cependant, les programmes de surveillance ne sont souvent pas assez longs pour que l'on puisse établir des évaluations valables. Les sédiments intègrent les signaux de pollution et les carottes sédimentaires datées peuvent fournir un relevé fiable des niveaux de pollution (voir par ex. Sanchez-Cabeza et Druffel, 2009). Bien que le radiocarbone soit utilisé pour étudier les impacts remontant à des millénaires, le traceur le plus indiqué pour les études de la pollution est le ^{210}Pb car sa demi-vie (22,23 ans) permet une bonne datation sur les 100 dernières années, période au cours de laquelle se sont produits la plupart des impacts anthropiques.

Le ^{210}Pb est un radionucléide naturel de la chaîne de désintégration du ^{238}U , avec une demi-vie $T_{1/2} = 22,23 \pm 0,12$ ans (DDEP, 2010). Il est généralement admis que le ^{210}Pb supporté dans les sédiments anciens (> 150 ans) est en équilibre avec son radionucléide parent ^{226}Ra . Dans les sédiments récents, le ^{210}Pb en déséquilibre avec le ^{226}Ra est dit " ^{210}Pb en excès" (ou *non supporté*) et s'écrit $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$. La concentration du ^{210}Pb total dans les sédiments est habituellement mesurée : i) par spectrométrie gamma (raie 46.5 keV; Schelske et al., 1994) ; ou ii) par spectrométrie alpha, par le biais de son radionucléide-fils quand l'équilibre est garanti (Sanchez-Cabeza et al., 1998). Le ^{226}Ra (^{210}Pb supporté) est généralement déterminé : i) par spectrométrie gamma (raie 352 keV de ^{214}Pb à l'équilibre) ; ou ii) par scintillation liquide (Sanchez-Cabeza et al., 2010). Si le profil du ^{226}Ra complet n'est pas disponible, une concentration moyenne de ^{226}Ra peut être : i) calculée comme la moyenne de ^{210}Pb dans la partie basale de la carotte si 3 sections au moins présentent une concentration approximativement constante, dans les limites de l'incertitude de mesure (Binford, 1990) ; ou ii) estimée par extrapolation de ^{210}Pb dans les sections inférieures si le profil présente un comportement exponentiel. Dans ce cas, $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}} = ^{210}\text{Pb} - ^{226}\text{Ra}$.

Le recours au $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ pour dater les carottes sédimentaires a été effectué dans toute une série d'études. Comme le ^{210}Pb a été le premier à être utilisé pour dater les carottes de glace (Goldberg, 1963), plusieurs auteurs ont élaboré des modèles qui s'adaptent à différentes conditions sédimentaires. Ces modèles, utilisés pour dater des sédiments non perturbés, peuvent se déduire d'une équation fondamentale unique (Krishnaswamy et al., 1971), laquelle relie la concentration du $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ (en excès dans le sédiment, son flux à la surface et le taux d'accumulation massique.

7.1. Informations de base

Le $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ se désintègre selon la loi de décroissance radioactive. Si l'accumulation, sédimentaire et le flux de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ atteignant la surface du sédiment ont été constants et que ne se sont pas produits de processus de redistribution du $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ au sein du sédiment, le profil de la concentration de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ le long de la carotte devrait être une courbe exponentielle pure (figure 8). Ces conditions ne se rencontrent pas couramment, mais les modèles décrits

permettent d'obtenir une bonne datation dans de nombreux cas. Certains des détails d'échantillonnage et des constantes physiques nécessaires sont :

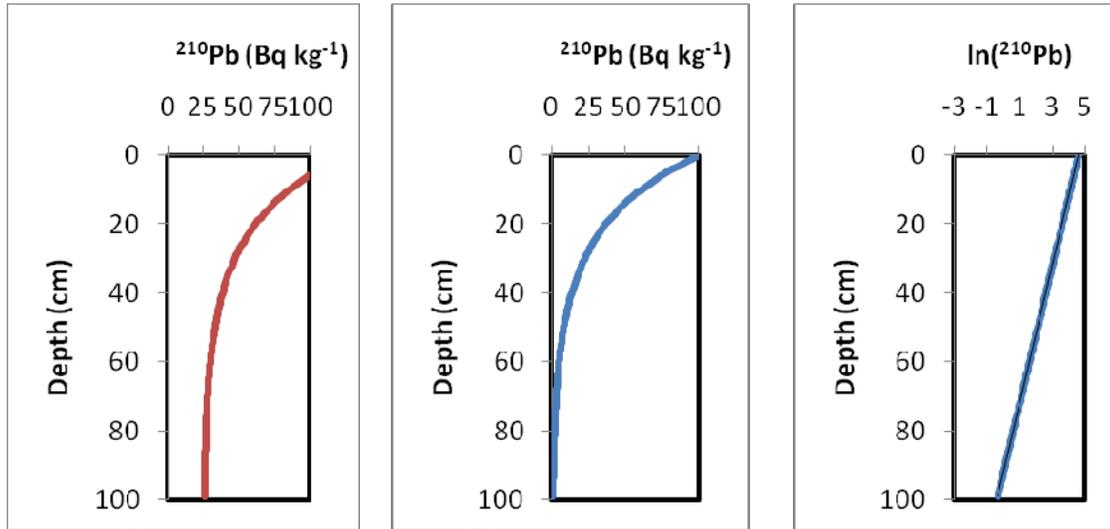


Figure 8. ^{210}Pb total idéal (à gauche), ^{210}Pb en excès (au centre) et son logarithme (à droite), en fonction de la profondeur (cm)..

$T_{1/2} = 22,23 \pm 0,12$ ans (DDEP, 2010): demi-vie de ^{210}Pb (ans)

$\lambda = 0,03118 \pm 0,00017 \text{ an}^{-1}$: constante de désintégration de ^{210}Pb (an^{-1})

$T(0)$: date de l'échantillonnage (calendrier)

φ : diamètre intérieur de la carotte (m)

S : section transversale de la carotte (m^2), donnée par la formule $S = \pi \left(\frac{\varphi}{2} \right)^2$.

Comme les différents modèles utilisent des quantités et des constantes similaires, une notation unifiée a été proposée (Sanchez-Cabeza et Ruiz-Fernandez, sous presse). Par exemple, C_i est la concentration moyenne en $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ de la section i , attribuée au centre géométrique de la section. Ainsi, C_1 est la section supérieure et C_2 la section inférieure. Dans le modèle de flux constant ou CF (*Constant Flux*), les équations portent sur les quantités de couches infinitésimales (i), obtenues par calcul. L'on utilise (i) pour désigner le nombre successif de la surface de coupe (couche) lors de l'échantillonnage. Par exemple, (0) s'applique à la surface de la carotte et (1) à la première surface de coupe en dessous de la surface (généralement de l'ordre de 1 cm). Par souci de concision, on ne définit que des quantités portant sur des sections ou des couches (habituellement, les quantités des sections sont calculées en moyennes des quantités de couches). Pour tenir compte de la compaction du sédiment, la datation doit être effectuée en fonction de la profondeur massique m (kg m^{-2}) et non de la simple profondeur z (m) :

1. $z(i)$: profondeur de la couche (i) (m), déterminée expérimentalement. Noter que $z(0)=0$ m.
2. Δz_i : largeur de la section i (m), où $\Delta z_i = z(i) - z(i-1)$
3. Δm_i : masse sèche de la section i (kg), déterminée expérimentalement
4. $m(i)$: profondeur massique de la couche (i) (kg m^{-2}), où $m(i) = \sum_{j=1}^{i-1} \frac{\Delta m_j}{S}$.

Si l'on connaît seulement les densités sèches totales des sections ρ_j (kg m^{-3}), les profondeurs massiques $m(i)$ peuvent aussi être données par la formule $m(i) = \sum_{j=1}^{j=i} \rho_j \Delta z_j$. La densité totale sèche d'une section j est aisément obtenue en posant : $\rho_j = \frac{\Delta m_j}{S \Delta z_j}$.

Les quantités relatives au temps sont :

- $t(i)$: temps écoulé depuis la formation de la couche (i) (ans). Noter que $t(0) = 0$ an
- $T(i)$: âge de la couche (calendrier) (i), qui est calculé en posant : $T(i) = T(0) - t(i)$.

Le modèle CF porte sur des dépôts de ^{210}Pb (ou activité par unité de surface) :

- ΔA_i : dépôt de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ à la section i (Bq m^{-2}), calculé selon : $\Delta A_i = \frac{C_i \Delta m_i}{S}$
- $A(i)$: dépôt accumulé en dessous de la couche (i) (Bq m^{-2}), calculé selon :

$$A(i) = \sum_{j=i+1}^{j=\infty} \Delta A_j$$
- $I = A(0)$: inventaire (ou quantité présente) de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ dans la carotte (Bq m^{-2})

Il existe toute une gamme de définitions qui décrivent les taux de sédimentation (linéaires ou massiques). L'on proposera les suivantes :

- s : taux d'accumulation de sédiment – TAS (m an^{-1}).
- r : taux d'accumulation massique – TAM ($\text{kg m}^{-2} \text{an}^{-1}$). Le taux d'accumulation de sédiment et le taux d'accumulation massique (TAS et TAM) sont proportionnels: $r = s \cdot \rho$

Quand une couche de sédiment (i) est formée, le $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ incorporé peut être calculé selon la formule (Krishnaswamy et al., 1971) :

$$C(i, t = 0) = \frac{f(i)}{r(i)} \quad (1)$$

Telle est l'expression de base sur laquelle se fondent les modèles de datation. Si le TAM augmente, la concentration diminue et le signal ^{210}Pb est dilué. Si le TAM diminue, la concentration augmente et le signal ^{210}Pb est enrichi. Ainsi, les profils de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ ne sont pas des fonctions exponentielles pures quand les taux d'accumulation sont variables.

7.2. Modèles de datation

Les modèles de datation sont utilisés : i) pour obtenir l'âge de la section/couche en fonction de la profondeur (t) ; ii) pour calculer les taux d'accumulation (s , r); et iii) pour estimer les taux de mélange de sédiments (non examinés ici). Les modèles ont été récemment passés en revue par Sanchez-Cabeza et Ruiz-Fernandez (sous presse) et ceux qui sont les plus utiles et les plus couramment employés sont décrits ci-dessous.

7.2.1. Modèle de flux constant et de sédimentation constante, ou modèle CFCS (Constant Flux and Constant Sedimentation)

Il est recommandé de commencer les essais de datation avec ce modèle, auquel l'on a communément recours dans la littérature pour estimer les taux d'accumulation moyens. Le modèle de flux constant et de sédimentation constante (CFCS; Crozaz et al., 1964; Krishnaswamy et al., 1971; Koide et al., 1973; Brugam, 1978; Appleby et Oldfield, 1983) repose sur deux hypothèses, à savoir : i) que le flux atteignant la surface du sédiment (f) est constant et que le taux d'accumulation massique (r) est constant. Dans ces conditions, l'équation 1 aboutit à :

$$\frac{f}{r} = C_0 \quad (2)$$

La décroissance de ^{210}Pb en fonction du temps (et, partant, le temps) nous permet de déduire l'équation du CFCS :

$$C_i = C_0 e^{-\lambda m_i / r} \quad (3)$$

Cette équation indique que, si les hypothèses du CFCS sont réalisées, une diminution purement exponentielle de C_i en fonction de la profondeur devrait être observée (figure 1, au centre), ce que l'on peut facilement établir en reportant le profil de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ sur une échelle logarithmique en fonction du TAM (figure 1, à droite), et ensuite effectuer une régression linéaire (Crozaz et al., 1964) entre le logarithme de la concentration de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ ($\ln C_i$) et la profondeur massique m_i :

$$\ln C_i = \ln C_0 - \frac{\lambda}{r} m_i \quad (4)$$

À partir de l'équation de la droite de régression obtenue avec une feuille de calcul ($y = a + bx$), le point d'intersection est $a = \ln C_0$ et la pente est $b = -\lambda / r$, et l'on peut alors calculer $C_0 = e^a$ et surtout $r = -\lambda / b$. À partir des incertitudes de régression de a et de b , il est possible de déduire facilement les incertitudes de C_0 et de r . Quand les hypothèses du modèle CFCS sont réalisées, le comportement purement exponentiel de C_i en fonction de m_i permet d'estimer les âges. À partir du TAM calculé, et en admettant que $t(0) = 0$ an, l'âge $t(i)$ peut être aisément établi au moyen de la formule $t_i = T(0) + \frac{m_i}{r}$. Quand le profil est linéaire séquentiel, autrement dit présentant deux ou plusieurs segments linéaires (Goldberg et al., 1977; Brugam, 1978), l'on peut calculer le TAM moyen pour chaque segment.

7.2.2. Modèle de flux constant ou modèle CF (Constant Flux)

Le modèle de flux constant (CF; Robbins, 1978; Smith et Walton, 1980; Appleby et Oldfield, 1983; Binford, 1990; Carroll et Lerche, 2003) est communément connu sous le nom de modèle de taux d'apport constant ou modèle CRS (Constant Rate of Supply) (Goldberg, 1963; Crozaz et al., 1964; Krishnaswamy et al., 1971; Appleby et Oldfield, 1978; Appleby, 2001 et 2008; Sanchez-Cabeza et al., 2000). L'hypothèse fondamentale est que le flux de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ atteignant la surface du sédiment est constant (f). L'âge de la couche (i) peut être calculé au moyen de la formule :

$$t(i) = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A(0)}{A(i)} \quad (5)$$

où $A(i)$ est le dépôt de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ accumulé sous de la couche (i) et que, par conséquent, $t(i)$ est l'âge de la couche infinitésimale (i), pas d'une section. L'âge moyen d'une section peut être estimé en tant que moyenne de ses couches supérieures et inférieures. $A(0)$ est l'inventaire de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ dans la carotte et le flux de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ atteignant la surface du sédiment est $f = \lambda A(0)$.

Garcia-Orellana et al. (2006a) ont évalué le flux atmosphérique annuel de ^{210}Pb atteignant la Méditerranée occidentale à partir de l'analyse de 12 carottes collectées dans des sites côtiers et insulaires. Les flux de ^{210}Pb variaient de 34 ± 3 à 121 ± 12 Bq m⁻² an⁻¹, soit une moyenne de 75 Bq m⁻² an⁻¹, et ils montraient une forte corrélation ($R^2 = 0,95$) avec la pluviométrie annuelle moyenne. Ces résultats peuvent servir à évaluer le degré $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ (et par conséquent de particules fines) se concentrant en un site donné. En général, les inventaires de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ devraient être similaires ou supérieurs au flux atmosphérique prévu. Les inventaires inférieurs au flux atmosphérique prévu pourraient être l'indice d'un inventaire incomplet, en raison de l'érosion ou de l'élimination d'une partie de la colonne sédimentaire par des événements sédimentaires. Des études spécifiques ont pu être réalisées pour déterminer ces valeurs dans des régions données (par ex. Sanchez-Cabeza et al., 2007).

Le TAM peut être calculé avec la formule :

$$r(i) = \frac{\lambda A(i)}{C(i)} \quad (6)$$

et ensuite $s = r / \rho$. Les valeurs moyennes des sections peuvent être calculées comme la moyenne de leurs couches supérieures et inférieures.

7.2.3. Inventaire incomplet

Le recours au modèle CF nécessite de connaître l'inventaire en $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ de la carotte, ce qui s'avère parfois impossible. Le cas le plus courant est celui où la longueur de la carotte est trop courte et où le profil de ^{210}Pb n'atteint pas la valeur de base. Dans ces cas, il est recommandé d'utiliser le modèle CFCS pour obtenir les taux d'accumulation moyens dans le segment échantillonné et d'estimer le stock manquant sous la couche (j) avec la formule

$A(j) = \frac{r \cdot C(j)}{\lambda}$ (Appleby, 1998). L'on peut ensuite calculer l'inventaire provenant du dépôt accumulé à la partie inférieure incomplète de la carotte (δA), puis l'inventaire total est donné par : $A(0) = \delta A + A(j)$. Avec cette valeur, l'on peut alors utiliser le modèle CF décrit ci-dessus.

Autre solution, si une date de référence (t) est connue concernant un événement survenu à une couche (i), l'on peut calculer l'inventaire sous cette couche au moyen de la formule

$A(j) = \frac{\delta A}{e^{\lambda t} - 1}$, puis procéder comme précédemment (Appleby, 1998).

7.2.4. Sédiments mélangés

La principale hypothèse de la datation des sédiments est que le système est clos, la condition requise étant que le $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ n'est pas affecté par des processus de redistribution. Les

sédiments mélangés (ou dits encore mixtes) ne fournissent pas d'informations utiles pour des études de reconstitution historique, bien que certaines données sur les taux d'accumulation moyens en dessous du segment mixte et sur d'autres propriétés géochimiques puissent être obtenues.

Le segment mélangé (dénommé parfois "couche de mélange unique") peut être aisément identifié par la présence d'une activité ^{210}Pb à peu près constante (figure 9). En dessous du segment mélangé, le profil présente généralement une décroissance exponentielle et, partant, le modèle CFCS peut être utilisé pour calculer le TAM et le TAS. Bien que certains auteurs utilisent aussi le modèle CF en dessous du segment mélangé, il convient d'être prudent, car si l'on postule que le mélange est le résultat d'un processus continu, la durée apparente du segment mélangé devrait être prise en compte quand on estime les incertitudes d'âge. Si un schéma quadratique de propagation est utilisé, tout âge sera affecté d'une marge d'incertitude plus importante que la durée couverte par le segment mélangé et, par conséquent, son utilité sera sujette à caution. Les sédiments mélangés devraient n'être utilisés que pour estimer les taux d'accumulation moyens.

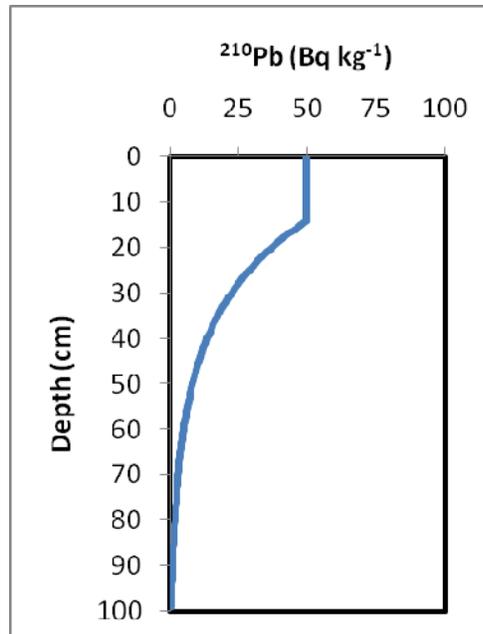


Figure 9. Sédiment mélangé. Noter la concentration de ^{210}Pb constante à la surface. En fonction de la profondeur (en cm).

7.3. Validation du modèle d'âge

Les modèles présentés sont robustes et ont été utilisés maintes fois avec succès. Cependant, la complexité de la plupart des situations réelles (notamment des milieux marins) est telle qu'aucun des modèles ne peut être retenu comme adéquat sans validation (Schottler et Engstrom, 2006). Traditionnellement, certains radionucléides des retombées mondiales, tels que ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ et ^{241}Am , sont utilisés. Ces trois radionucléides devraient marquer un repère temporel -1963 - dans les sédiments non perturbés, correspondant à leurs pics de concentration troposphérique, et ^{137}Cs peut marquer un autre jalon temporel - 1986 - en raison de l'accident de Tchernobyl (voir par ex. Sanchez-Cabeza et al., 1999). D'autres marqueurs temporels peuvent être utilisés pour valider les modèles d'âge, par exemple :

- les éruptions volcaniques peuvent laisser des couches de cendres déposées sur de très courtes périodes (Arnaud et al., 2006).
- Des événements extrêmes, tels que les crues/inondations, les tremblements de terre et les tsunamis, peuvent laisser des dépôts sédimentaires qui sont identifiés par des variations brutales des taux d'accumulation et diverses signatures géochimiques (van den Berghe et al., 2003; Tuttle et al., 2004; Garcia-Orellana et al., 2006b).
- Les modifications des particules accumulées (dues aux changements intervenus dans l'utilisation des sols, aux incendies ou autres grands événements affectant les bassins versants) peuvent être révélées par magnétostratigraphie (Oldfield et Appleby, 1984).
- Les variations de la quantité et du type des grains de pollen peuvent être liées à des changements dans l'utilisation des sols des bassins versants (Clark et Patt, 1984).
- Des modifications brutales de sources de pollution connues (comme le démarrage ou la fermeture d'une activité industrielle importante) peuvent être relevées dans les zones polluées (Palanques et al., 1998; Diaz-Asencio et al., 2009).

7.4. Procédure proposé

Si le profil de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ présente un ou plusieurs segments exponentiels (segments linéaires sur un graphique à échelle logarithmique), les TAM et TAS moyens de chaque segment peuvent être estimés au moyen du modèle CFCS. Bien que les âges puissent aussi être estimés à partir du TAM, le modèle de datation au ^{210}Pb le plus réaliste est le modèle CF et c'est celui qui est recommandé pour calculer les âges des couches (et/ou des sections).

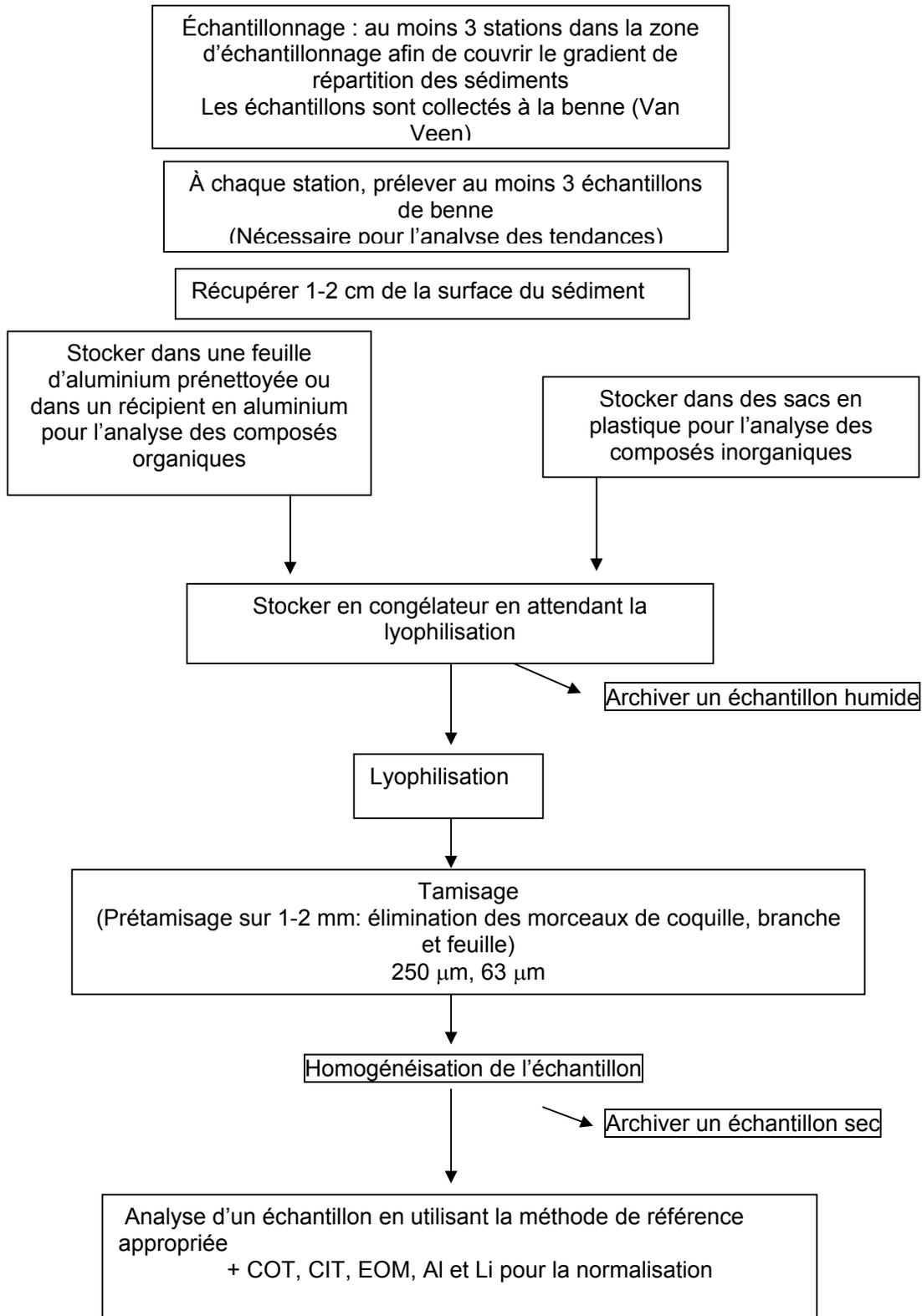
Une procédure pouvant s'avérer utile dans de nombreux cas est la suivante :

- À partir des observations, calculer tous les paramètres et variables de base.
- Observer le profil de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$, rechercher des écarts par rapport à la décroissance exponentielle théorique et formuler une hypothèse de travail. Si la carotte paraît être mélangée, son utilisation pour reconstituer les conditions environnementales serait compromise et seuls les TAM et TAS devraient être calculés.
- Recourir au modèle CF pour calculer le flux de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ atteignant le sédiment de surface et comparer avec d'autres carottes sédimentaires et flux atmosphériques. Un déficit laisserait supposer qu'il y a eu érosion sédimentaire et que, par conséquent, son utilisation pour reconstituer les conditions environnementales serait sujette à caution.
- Obtenir le modèle d'âge de la carotte et les taux d'accumulation des sections en recourant au modèle CF. Valider le modèle d'âge CF.
- Obtenir le TAM et le TAS pour chaque couche en utilisant le modèle CF. Obtenir le TAM et le TAS pour chaque section en tant que moyenne de 2 couches consécutives.
- Obtenir les taux d'accumulation moyens (TAM et TAS) en utilisant le modèle CFCS.
- Si le profil de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ présente une bonne linéarité et que le modèle CF ne peut être validé, les âges pourraient être estimés à partir du TAM et de la profondeur massique en recourant à l'équation de régression linéaire du modèle CFCS.

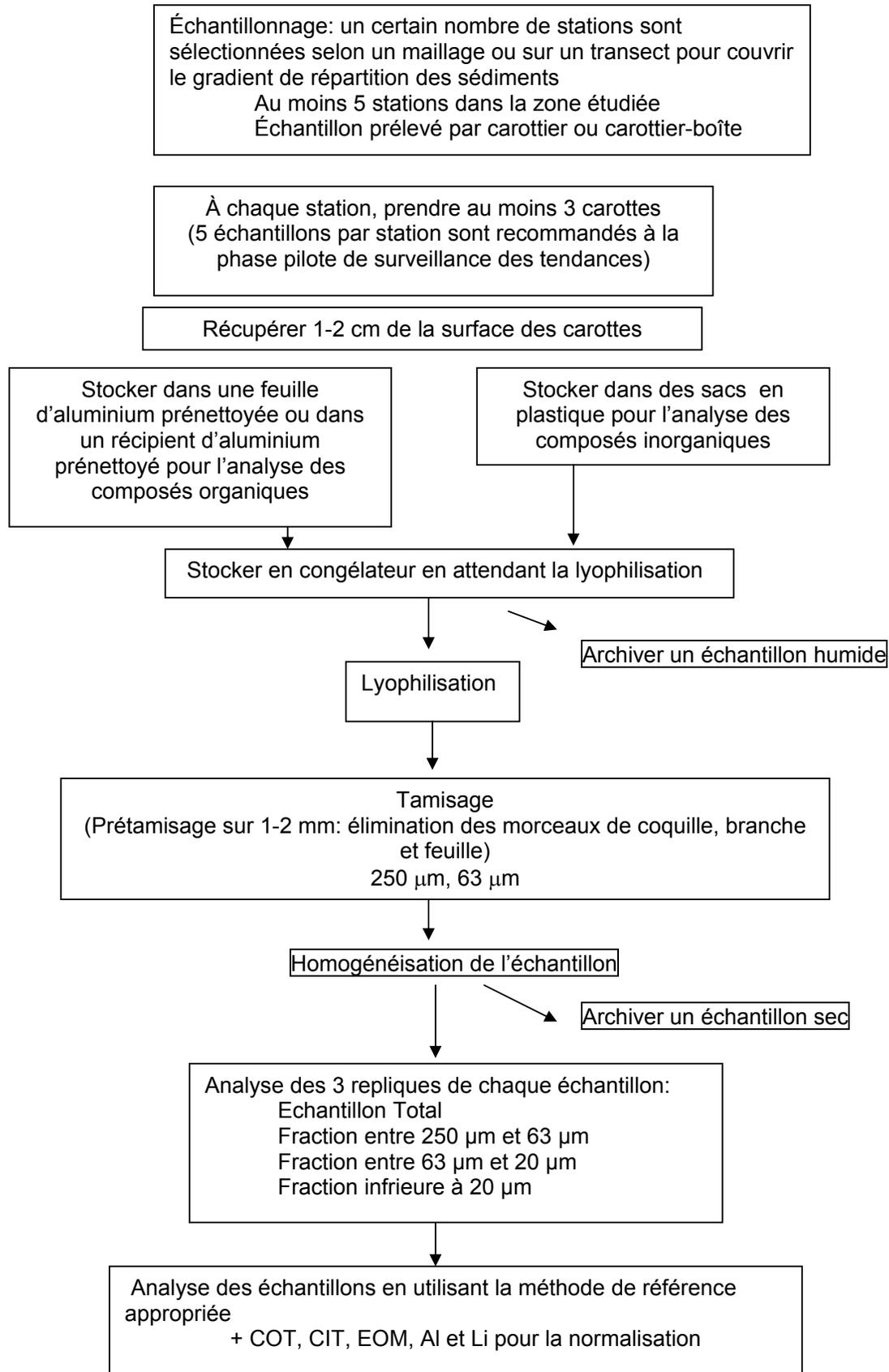
8. Conclusions

Il est possible d'envisager deux approches différentes de l'échantillonnage des sédiments pour les programmes de surveillance. Elles suivent les deux schémas ci-dessous en fonction du budget et des effectifs dont disposent les laboratoires. L'une des approches est une prescription minimale et l'autre correspond à l'état le plus récent de la technique.

Première approche (la plus facile et la moins onéreuse):



Deuxième approche (procédure complète):



9. REFERENCES

- Ackerman F., 1980, A procedure for correcting grain size effect in heavy metal analysis of estuaries and coastal sediments. *Environment Technology Letters*, 1: 518-527.
- Allen JRL and Rae JE, 1987, Late Flandrian shoreline oscillations in the Severn estuary: A geomorphological and stratigraphical reconnaissance. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, B315: 185-230.
- Aloupi M. and Angelidis M.O., 2001, Normalization to lithium for the assessment of metal contamination on coastal sediment cores from the Aegean Sea, Greece. *Marine Environmental Research*, 52: 1-12.
- Appleby P.G., Oldfield F., 1978, The calculation of ^{210}Pb dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. *Catena*, 5: 1-8.
- Appleby P.G., Oldfield F., 1983, The assessment of ^{210}Pb data from sites with varying sediment accumulation rates. *Hydrobiologia*, 103: 29-35.
- Appleby P.G., 1998, Dating recent sediments by Pb-210: problems and solutions. *Proceedings of a Seminar, Helsinki, 2-3 April, 1997. STUK-A. 145: 7-24.*
- Appleby P.G., 2001, Chronostratigraphic techniques in recent sediments. In: *Tracking environmental change using lake sediments. Volume 1: Basin analysis, coring and chronological techniques*, Eds. W.M. Last, J.P. Smol, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 171–201.
- Appleby P.G., 2008, Three decades of dating recent sediments by fallout radionuclides: a review. *Holocene*, 18: 83–93.
- Arnaud F., Magand O., Chapron E., Bertrand S., Boes X., Charlet F., Melieres M.-A., 2006, Radionuclide dating (^{210}Pb , ^{137}Cs , ^{241}Am) of recent lake sediments in a highly active geodynamic setting (Lakes Puyehue and Icalma--Chilean Lake District). *Science of The Total Environment*, 366: 837-850.
- Barbanti A. and Bothner M.H., 1993, A procedure for partitioning bulk sediments into distinct grain-size fractions for geochemical analysis. *Environmental Geology*, 21: 3-13.
- Binford M.W., 1990, Calculation and uncertainty analysis of ^{21}Pb dates for PIRLA project lake cores. *Journal of Paleolimnology*, 3: 253-268.
- Bertine K.K. and Goldberg E.D., 1977, History of heavy metal contamination in shallow coastal sediments around Mitelene, Greece. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 68: 281-293.
- Blomquist S., Larsson U. and Borg H., 1992, Heavy metal decrease in sediments of a Baltic Bay following tertiary sewage treatment. *Marine Pollution Bulletin*, 24: 258-266.
- Brugam R.B., 1978, Pollen indicators of land-use change in Southern Connecticut. *Quaternary Research*, 9: 349-362.
- Carroll J., Lerche I., 2003, *Sedimentary processes: quantification using radionuclides*. Elsevier, Oxford, pp. 272.

- Clark J.S., Patterson W.A., 1984, Pollen, Pb-210, and Opaque Spherules: An Integrated Approach to Dating and Sedimentation in the Intertidal Environment. *Journal of Sedimentary Research*, 54: 1251.
- Covelli S. and Fontolan G., 1997, Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. *Environmental Geology*, 30: 34-45
- Crozaz G., Picciotto E., de Breuck W., 1964, Antarctic Snow Chronology with Pb-210. *Journal of Geophysical Research*, 69: 2597-2604.
- Daskalakis K.D. and O'Connor T.P., 1995, Normalization and elemental sediment contamination in the coastal United States. *Environmental Science and Technology*, 29:470-477.
- DDEP - Data Decay Evaluation Project. LNE-LNHB/CEA - Table de radionucléides 210Pb, http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm, updated 20th August 2010.
- Diaz-Asencio M., Alonso-Hernandez C., Bolaños-Alvarez Y., Gomez-Batista M., Pinto V., Morabito R., Hernandez-Albernas J., Eriksson M., Sanchez-Cabeza J.A., 2009, One century sedimentary record of Hg and Pb pollution in the Sagua estuary (Cuba) derived from 210Pb and 137Cs chronology. *Marine Pollution Bulletin*, 59: 108-115.
- Din Z., 1992, Use of aluminum to normalize heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of Straits of Melaka. *Marine Pollution Bulletin*, 24: 484-491.
- Garcia-Orellana, J., Sanchez-Cabeza, J. A. , Masqué, P. , Àvila, A. , Costa, E. , Loÿe-Pilot, M.D. and Bruach-Menchén, J.M., 2006a, Atmospheric fluxes of 210Pb to the western Mediterranean Sea and the Saharan dust influence, *J. Geophys. Res.*, 111, D15305, doi 10.1029/2005JD006660.
- Garcia-Orellana J., Gràcia E., Vizcaino A., Masqué P., Olid C., Martínez- Ruiz F., Piñero E., Sanchez-Cabeza J.A., Dañobeitia J., 2006b, Identifying instrumental and historical earthquake records in the SW Iberian Margin using 210Pb turbidite dating. *Geophys. Res. Lett.*, 33: L24601.
- Goldberg E.D., 1963, Geochronology with 210Pb. In: *Radioactive Dating. Proceedings of a Symposium*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 121-131.
- Goldberg E.D., Gamble E., Griffin J.J., Koide M., 1977, Pollution history of Narragansett Bay as recorded in its sediments. *Estuarine and Coastal Marine Science* 5, 549-561.
- Grant A. and Middleton R., 1990, An assessment of metal contamination of sediments in the Humber Estuary, UK. *Estuary and Coastal Shelf Science*, 31: 71-85.
- Grousset F.E., Quétel C.R., Thomas B., Donard O.F.X., Lambert C.E., Quillard F. and Monaco A., 1995, Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 48: 291-310.
- Hanson P., Evans D.W. and Colby D.R., 1993, Assessment of elemental contamination in estuarine and coastal environments based on geochemical and statistical modeling of sediments. *Marine Environmental Research*, 36: 237-266.
- Herut B., Hornung H., Krom M.D., Kress N. and Cohen Y., 1993,. Trace metals in shallow sediments from the Mediterranean coastal region of Israel. *Marine Pollutant Bulletin*, 26: 675-682.

- Herut, B., Hornung, H., Kress, N., Krom, M.D. and Shirav, M., 1995, Trace metals in sediments at the lower reaches of Mediterranean coastal rivers, Israel. *Water Science Technology* 32: 239-246.
- Herut B., Gavrieli I. and Halicz L., 1997, Sources and distribution of trace and minor elements in the western Dead Sea surface sediments. *Applied Geochemistry* 12: 497-505.
- Herut, B., and Sandler, A., 2007, Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean Basin. IOLR Report H31/2007.
- Innocent C., Fagel N. and Hillaire-Marcel C., 2000, Sm-Ns isotope systematics in seep-sea sediments: clay-size versus coarser fractions. *Marine Geology*, 168: 79-87.
- Kersten M. and Smedes F., 2002, Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *Journal of Environmental Monitoring*, 4: 109-115.
- Koide M., Bruland K.W., Goldberg E.D., 1973, Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37: 1171-1181.
- Krishnaswamy S., Lal D., Martin J., Meybeck M., 1971, Geochronology of lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 11: 407-414.
- Krom M.D., Stanely J.D., Cliff R.A. and Woodward J.C., 2002, Nile River sediment fluctuations over the past 7000 yr and their key role in sapropel development. *Geology*, 30: 71-74
- Loring D.H., 1990, Lithium – a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Marine Chemistry*, 29: 155-168.
- Loring D.H and Rantala R.T.T., 1992, Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews*, 32: 2350283, and 1995, Regional Seas, Reference methods for marine pollution studies no. 63, United Nations Environment Programme.
- Oldfield F., Appleby P.G., 1984, A combined radiometric and mineral magnetic approach to recent geochronology in lakes affected by catchment disturbance and sediment redistribution. *Chemical Geology*, 44: 67-83
- OSPAR 2005, Assessment of CEMP data. OSPAR/JAMP 2002, Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediment. Ref. No. 2002-16
- Palanques A., Sanchez-Cabeza J.A., Masqué P. León, L., 1998, Historical record of heavy metals in a highly contaminated mediterranean deposit: The Besos prodelta. *Marine Chemistry*, 61: 209-217.
- Roach A.C., 2005, Assessment of metals in sediments from Lake Macquarie, New South Wales, Australia, using normalization models and sediment quality guidelines. *Marine Environmental Research*, 59: 353-472.
- Robbins J.A., 1978, Geochemical and geophysical applications of radioactive lead isotopes. In: *Biochemistry of Lead*, Ed. J.O. Nriagu, Elsevier, Amsterdam, 285-393.

- Rule J.P., 1986, Assessment of trace element geochemistry of Hampton Roads Harbor and lower Chesapeake Bay area sediments. *Environmental Geology and Water Science*, 8: 209-219.
- Sanchez-Cabeza, J.A., Masqué, P. and Ani-Ragolta, I., 1998, ^{210}Pb and ^{210}Po analysis in sediments and soils by microwave acid digestion. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 227: 19-22.
- Sanchez-Cabeza J.A., Masqué P., Ani-Ragolta I., Merino J., Frignani M., Alvisi F., Palanques A., Puig P., 1999, Sediment accumulation rates in the southern Barcelona continental margin (NW Mediterranean Sea) derived from ^{210}Pb and ^{137}Cs chronology. *Progress in Oceanography*, 44: 313–332.
- Sanchez-Cabeza J.A., Ani-Ragolta I., Masque P., 2000, Some considerations of the ^{210}Pb constant rate of supply (CRS) dating model. *Limnology and Oceanography*, 45: 990-995.
- Sanchez-Cabeza, J.A., Garcia-Talavera, M., Costa, E., Peña, V., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., Nalda, C., 2007, Regional calibration of erosion radiotracers (^{210}Pb and ^{137}Cs): atmospheric fluxes to soils (Northern Spain). *Environmental Science and Technology*, 41: 1324-1330.
- Sanchez-Cabeza J.A., Druffel E.R.M., 2009, Environmental records of anthropogenic impacts on coastal ecosystems: An introduction. *Marine Pollution Bulletin*, 59: 87-90.
- Sanchez-Cabeza J.A., Liong Wee Kwong L., Betti M., 2010, Method to Determine ^{226}Ra in Small Sediment Samples by Ultralow Background Liquid Scintillation. *Analytical Chemistry*, 82: 6847-6853.
- Sanchez-Cabeza J.A. and Ruiz-Fernández, A.C., in press. ^{210}Pb sediment radiochronology: an integrated formulation and classification of dating models. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Schelske, C.L., Peplow, A., Brenner, M., Spencer, C.N., 1994, Low-background gamma counting: applications for ^{210}Pb dating of sediments. *Journal of Paleolimnology*, 10/2: 115-128.
- Schiff K.C. and Weissberg S.B., 1999, Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Marine Environmental Research*, 48: 161-176.
- Schottler S.P., Engstrom D.R., 2006, A chronological assessment of Lake Okeechobee (Florida) sediments using multiple dating markers. *Journal of Paleolimnology*, 36: 19-36.
- Sinex S.A. and Wright D.A., 1988, Distribution of trace metals in the sediments and biota of Chesapeake Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 19: 425-431.
- Smith J.N., Walton A., 1980, Sediment accumulation rates and geochronologies measured in the Saguenay Fjord using the Pb-^{210} dating method. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 225-240.
- Tuttle M.P., Ruffman A., Anderson T., Jeter H., 2004, Distinguishing Tsunami from Storm Deposits in Eastern North America: The 1929 Grand Banks Tsunami versus the 1991 Halloween Storm. *Seismological Research Letters*, 75: 117-131.

van den Bergh G.D., Boer W., de Haas H., van Weering Tj. C. E., van Wijhe R. Shallow marine tsunami deposits in Teluk Banten (NW Java, Indonesia), generated by the 1883 Krakatau eruption, 2003, *Marine Geology*, 197: 13-34.

Annexe

Photos de quelques dispositifs de prélèvement de sédiment.



Benne à sédiment de grande dimension
(photo: S. de Mora)



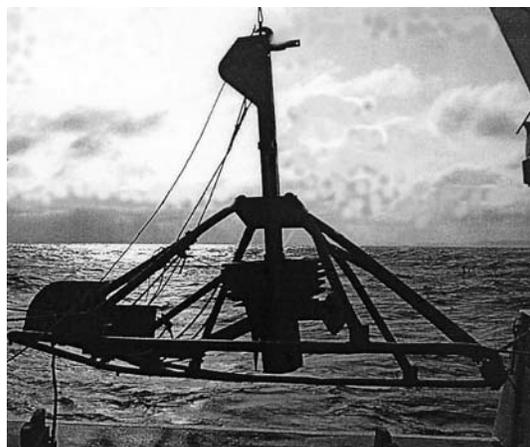
Benne à sédiment Shipeck.



Benne Ekman-Birge
(photo: Hydro-Bios, Allemagne).



Carottier à gravité
(Photo: S. de Mora)



Carottier Reineck