

171 344

50376  
2002  
333

N° ordre : 3223

# THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

**Ecole doctorale des Sciences de la Matière et du Rayonnement**

**UFR de Chimie**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

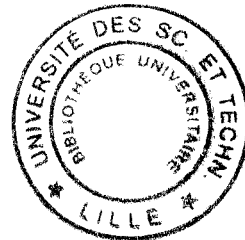
Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

**Delphine FOUCHER**

Ingénieur E.N.S.C.C.F.

**Géochimie du mercure dans des sédiments  
estuariens et côtiers : cas de la Seine (France)  
et de la baie de Kaštela (Croatie).**



*Thèse soutenue le 11 décembre 2002*

**Milena Horvat**  
**Willy Baeyens**  
**Daniel Cossa**  
**Jean-Claude Fischer**  
**Nevenka Mikac**  
**Sylvie Niessen**

Chercheur, Ljubljana, Slovénie  
Professeur, Bruxelles, Belgique  
Chercheur, IFREMER Nantes  
Professeur, Lille  
Chercheur, Zagreb, Croatie  
Maître de Conférences, Lille

Présidente  
Rapporteur  
Rapporteur  
Directeur de thèse  
Examinatrice  
Examinatrice

# Remerciements

---

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Chimie Analytique et Marine (LCAM), dirigé par Monsieur Michel Wartel (Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille). Je tiens à le remercier ainsi que Monsieur Jean-Claude Fischer (Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille), Directeur de cette recherche, pour m'avoir accueillie au sein de leur équipe, pour leur confiance accordée et l'ensemble des moyens mis à ma disposition pour la bonne réalisation de ce travail.

Je suis très honorée de l'intérêt que Messieurs Willy Baeyens, Professeur au Laboratoire de Chimie Analytique et de l'Environnement de l'Université Libre de Bruxelles en Belgique, et Daniel Cossa, Directeur du Laboratoire du centre IFREMER de Nantes, ont porté à ce manuscrit en acceptant d'en être rapporteurs. Je leur suis reconnaissante, malgré une implication dans de nombreux programmes et projets, d'avoir consacré un temps précieux à la lecture de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame Milena Horvat, Chercheur de l'Institut Jožef Stefan (IJS) de Ljubljana en Slovénie, qui m'a fait l'honneur entre un voyage en Chine et au Brésil de faire un petit détour par le Nord de la France pour participer à la commission d'examen de cette thèse et d'en avoir accepté la présidence. Je tiens également à lui adresser mes remerciements pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire à Ljubljana afin d'y réaliser des analyses de méthylmercure.

La totalité de ce travail a été accompli en collaboration étroite avec Nevenka Mikac, Chercheur de l'Institut Ruđer Bošković (IRB) de Zagreb en Croatie. Je lui suis très reconnaissante de m'avoir fait bénéficier de son expérience et de ses connaissances dans le domaine de la recherche sur le mercure dans l'environnement. J'ai été accueillie très chaleureusement en Croatie que ce soit à Zagreb à l'Institut Ruđer Bošković ou encore à Šibenik à la station marine de Martinska. Je la remercie vivement à la fois pour ce travail d'équipe mais aussi de m'avoir donné l'opportunité de découvrir son pays où il est certain que je retournerais. HVLA.

Pour son encadrement, son dynamisme et son soutien pendant ces trois années, je remercie Sylvie Niessen, Maître de conférence au LCAM, qui de plus a fait que cette thèse se déroule dans un cadre particulièrement international et qui s'est aussi beaucoup investie pour me voir poursuivre dans le monde de la recherche. C'est grâce à elle que je suis devenue parmi les plus globe-trotteuse du laboratoire : Belgique, Portugal, Slovénie, Croatie...un vrai tour d'Europe si je tiens compte en plus de Zurich et Munich !

J'adresse ma gratitude à toutes les personnes qui m'ont aidé pendant ces différents périples à l'étranger. Je pense tout d'abord à Željko Kwokal, le plongeur des campagnes de prélèvements en baie de Kaštela mais aussi l'analyste et le cuisinier de ces séjours passés à la station marine de Martinska. Je garderais en mémoire notre plongée dans les eaux cristallines de la mer Adriatique à -36.7 mètres, ma première « profonde ». Merci également à Delko Barišić, Irena Ciglencečki et Neda Vdović, autres membres de l'IRB pour les analyses complémentaires réalisées sur les sédiments de cette étude (radio-isotopes, spéciation du soufre dissous et répartition granulométrique).

Je dois aussi des remerciements à Sonja Lojen de l'IJS pour son accueil chaleureux à deux reprises en Slovénie, à Ljubljana dans un premier temps puis Portorož. Je n'oublie pas non plus Vesna Fajon et Martina Logar pour m'avoir initiée à l'analyse du méthylmercure dans les eaux interstitielles.

Je remercie enfin Martine Leermakers du Laboratoire de Chimie Analytique et de l'Environnement de l'Université Libre de Bruxelles, pour son don de matériel sans lequel l'analyse du méthylmercure n'aurait pu être mise en place au laboratoire.

Je ne peux oublier l'ensemble des équipes et personnes impliquées dans le projet DYVA du programme scientifique Seine-Aval II. Je pense en particulier à Robert Lafite, du Laboratoire de Morphodynamique Continentale et Côtière de l'Université de Rouen, instigateur de ce projet et organisateur des campagnes de prélèvements sur les différentes vasières de l'estuaire. Je remercie également Dominique Boust, chercheur à l'IRSN au Laboratoire d'Etudes Radioécologiques de la façade Atlantique à Cherbourg pour ses données et profils de taux de sulfato-réduction.

J'exprime ma reconnaissance à toutes les personnes du laboratoire, enseignants-chercheurs, techniciens et étudiants, pour leur aide, leurs conseils, leurs encouragements ou tout simplement pour l'ambiance amicale et chaleureuse qu'elles ont su instaurer. Je pense en particulier à Mesdames Christine Grare et Francine David, toujours disponibles et prêtes à vous aider efficacement. Mais aussi : Jean-François Barthe, Laurent Bodineau, Baghdad Ouddane, Guy Thoumelin ou encore Yves Auger, Bernard Belsot, Abdelatif Boughriet, Gérard Delsalle, Pierre Devrainne, Christophe Douez, Anne-Christine Legall ainsi que Pierre Ruffin. Enfin Gabriel, Nicolas, Philippe, Julien et Grégory. Je n'oublie pas non plus toutes les

personnes venant d'ici et d'ailleurs de passage à Lille, parmi elles : Hana, Ivanka (pour son accueil à l'île de Pag) et Neda.

J'aurais une pensée toute particulière pour Olivier, autre thésard du laboratoire qui aura suivi avec attention le déroulement ainsi que l'achèvement de ce travail.

Merci à Holger Hintelmann pour m'offrir, suite à cette thèse, l'opportunité d'améliorer mon anglais au Canada. A tous du LCAM, je vous adresse mes sincères excuses pour avoir critiqué si vivement le climat du Nord qui en fait sa réputation, je ne savais pas alors que pire m'attendais par la suite !

Enfin je ne saurais oublier mes parents et proches pour leur soutien sans faille durant ces trois années mais aussi toutes les précédentes qui m'ont conduites jusqu'ici. Je suis heureuse de pouvoir partager avec eux le bonheur de voir se concrétiser ce travail. A vos deux questions les plus récurrentes, je réponds : « non, malgré les apparences, je n'aspire pas à devenir étudiante professionnelle ! »...et enfin, « oui, je cherche. Est-ce que parfois je trouve ?...à vous d'en jugez, je vous souhaite une bonne lecture. »

A tous merci...

# Table des matières

---

<b>Introduction générale</b>	1
<b>Chapitre 1 - Le mercure dans l'environnement</b>	5
<b>1.1. Introduction</b>	5
<b>1.2. Toxicité du mercure</b>	6
1.2.1. Bioamplification du méthylmercure dans le réseau trophique	6
1.2.2. Effets toxiques du méthylmercure sur l'Homme	6
1.2.3. Réglementations	7
<b>1.3. Sources anthropiques</b>	7
<b>1.4. Cycle biogéochimique du mercure en milieu aquatique</b>	8
1.4.1. Spéciation du mercure en phase dissoute	9
1.4.2. Spéciation du mercure en phase solide	9
1.4.3. Répartition du mercure dans le sédiment	10
<b>1.5. Méthylation du mercure</b>	12
1.5.1. Processus de méthylation et déméthylation	12
1.5.1.1. <i>Biométhylation</i>	12
1.5.1.2. <i>Méthylation abiotique</i>	12
1.5.1.3. <i>Déméthylation</i>	13
1.5.2. Facteurs influençant la méthylation	13
1.5.2.1. <i>Le mercure total</i>	13
1.5.2.2. <i>La matière organique</i>	14
1.5.2.3. <i>Les conditions d'oxydoréductions</i>	15
1.5.2.4. <i>Les cycles du fer et du manganèse</i>	15
1.5.2.5. <i>La salinité</i>	15
1.5.2.6. <i>Les sulfures</i>	16
1.5.2.7. <i>Le cycle saisonnier</i>	17
1.5.2.8. <i>Le pH</i>	17

<b>Chapitre 2 - Matériels et méthodes</b>	19
<b>2.1. Echantillonnage et prétraitements</b>	20
2.1.1. Prélèvements de sédiments	20
2.1.2. Carottage et découpage	21
2.1.3. Extraction de l'eau interstitielle et conditionnement des échantillons	22
2.1.4. Matériels	22
<b>2.2. Méthodes analytiques de spéciation de mercure</b>	23
2.2.1. Analyse du mercure total	23
2.2.1.1. Chaîne analytique	23
2.2.1.2. Mercure total dissous	25
2.2.1.3. Mercure total particulaire	25
2.2.2. Analyse du méthylmercure	26
2.2.2.1. Principe du dosage du méthylmercure (GC-CV-AFS)	26
2.2.2.2. Chaîne analytique	27
2.2.2.3. Méthylmercure dissous	29
2.2.2.4. Méthylmercure particulaire	29
2.2.2.5. Problématiques sur le conditionnement de l'échantillon solide	30
<b>2.3. Méthodes analytiques de spéciation du soufre</b>	35
2.3.1. Spéciation du soufre dissous	35
2.3.1.1. Analyse des sulfates	35
2.3.1.2. Spéciation du soufre réduit	35
2.3.2. Spéciation du soufre particulaire	35
2.3.2.1. Principe du dosage des sulfures	36
2.3.2.2. Extraction des AVS et CRS	36
<b>2.4. Autres méthodes analytiques</b>	38
2.4.1. Détermination du pH et du potentiel d'oxydoréduction	38
2.4.2. Répartition granulométrique	38
2.4.3. Analyse du carbone	38
2.4.4. Analyse des métaux	38
2.4.4.1. Analyse du fer et manganèse dissous	38
2.4.4.2. Analyse des métaux particuliers	38
<b>Chapitre 3 - Extractions spécifiques du mercure</b>	41
<b>3.1. Introduction</b>	41
<b>3.2. Comportement d'ajouts dosés de Hg<sup>2+</sup> dans l'eau, HCl et HNO<sub>3</sub></b>	43
3.2.1. Extraction dans l'eau Milli-Q	43
3.2.2. Extraction dans HCl	44
3.2.2.1. Extraction dans HCl 1 M	44
3.2.2.2. Extraction comparée dans HCl 1 et 6 M	47

3.2.3. Extraction dans HNO <sub>3</sub>	49
3.2.4. Conclusions	51
<b>3.3. Comportement de HgS dans l'acide chlorhydrique (HCl)</b>	<b>52</b>
Résumé	52
Extractability of HgS (cinnabar and metacinnabar) by hydrochloric acid	54
<b>3.4. Comportement de HgS dans l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>)</b>	<b>67</b>
Résumé	67
Influence of chloride and sediment matrix on the extractability of HgS (cinnabar and metacinnabar) by nitric acid	68
<b>3.5. Application à des sédiments de l'estuaire de la Seine et de la baie de Kaštela</b>	<b>81</b>
3.5.1. Influence du conditionnement du sédiment	81
3.5.2. Extraction dans l'eau Milli-Q	82
3.5.3. Extraction dans HNO <sub>3</sub> concentré	84
<b>3.6. Conclusions</b>	<b>87</b>
<b>Chapitre 4 - L'estuaire de la Seine</b>	<b>89</b>
<b>4.1. Introduction</b>	<b>89</b>
4.1.1. Cadre géographique	89
4.1.2. Problématique et contexte de l'étude	92
4.1.2.1. Contexte de l'étude	92
4.1.2.2. Etudes antérieures sur la problématique	93
4.1.3. Présentation des sites d'études	94
4.1.3.1. La vasière Nord	94
4.1.3.2. La vasière de Oissel	96
4.1.4. Stratégie des campagnes de prélèvements	97
<b>4.2. Diagenèse précoce des sédiments de l'estuaire de la Seine</b>	<b>99</b>
4.2.1. Caractéristiques générales des sédiments	99
4.2.1.1. Distribution du carbone organique	99
4.2.1.2. Distribution du carbone minéral	101
4.2.2. Paramètres physico-chimiques	103
4.2.2.1. Evolution du potentiel d'oxydoréduction	103
4.2.2.2. Evolution du pH	104
4.2.3. Analyses chimiques des eaux interstitielles	105
4.2.3.1. Distribution du manganèse et du fer dissous	105
4.2.3.2. Distribution des sulfates	107
4.2.4. Spéciation des sulfures particulaires	109

<b>4.3. Spéciation du mercure dans les sédiments de l'estuaire de la Seine</b>	113
4.3.1. Mercure total particulaire	113
4.3.1.1. <i>Distribution spatiale dans les sédiments de la vasière Nord</i>	113
4.3.1.2. <i>Distribution verticale</i>	115
4.3.1.3. <i>Influence anthropique</i>	116
4.3.1.4. <i>Relation avec le mercure particulaire de la colonne d'eau</i>	118
4.3.1.5. <i>Relation avec les espèces solides</i>	119
4.3.2. Méthylmercure particulaire	123
4.3.2.1. <i>Distribution verticale</i>	123
4.3.2.2. <i>Relation avec le mercure total particulaire</i>	124
4.3.2.3. <i>Relation avec les autres espèces solides</i>	127
4.3.3. Mercure total dissous	128
4.3.3.1. <i>Distribution verticale</i>	128
4.3.3.2. <i>Répartition du mercure entre les phases solides et dissoutes</i>	130
4.3.3.3. <i>Relation avec les espèces dissoutes</i>	131
4.3.4. Méthylmercure dissous	133
4.3.4.1. <i>Distribution verticale</i>	133
4.3.4.2. <i>Relation avec le mercure total dissous</i>	134
4.3.4.3. <i>Répartition du méthylmercure entre les phases solides et dissoutes</i>	135
<b>4.4. Conclusions</b>	138
<b>Chapitre 5 - La baie de Kaštela</b>	141
<b>5.1. Introduction</b>	141
5.1.1. Cadre géographique	141
5.1.2. Contexte de l'étude	142
5.1.3. Stratégie des campagnes de prélèvements	143
<b>5.2. Diagenèse précoce des sédiments de la baie de Kaštela</b>	145
5.2.1. Caractéristiques générales des sédiments	145
5.2.1.1. <i>Distribution granulométrique</i>	145
5.2.1.2. <i>Distribution des métaux (Hg excepté)</i>	146
5.2.1.3. <i>Distribution du carbone organique</i>	149
5.2.1.4. <i>Distribution du carbone minéral</i>	151
5.2.2. Paramètres physico-chimiques	152
5.2.2.1. <i>Evolution du potentiel d'oxydoréduction</i>	152
5.2.2.2. <i>Evolution du pH</i>	154
5.2.3. Analyses chimiques des eaux interstitielles	155
5.2.3.1. <i>Distribution du manganèse et du fer dissous</i>	155
5.2.3.2. <i>Distribution des sulfates</i>	156
5.2.3.3. <i>Spéciation du soufre dissous</i>	157
5.2.4. Spéciation des sulfures particuliers	158



<b>5.3. Spéciation du mercure dans les sédiments de la baie de Kaštela</b>	161
5.3.1. Mercure total particulaire	161
5.3.1.1. <i>Distribution spatiale</i>	161
5.3.1.2. <i>Distribution verticale</i>	162
5.3.1.3. <i>Influence anthropique</i>	164
5.3.1.4. <i>Relation avec les espèces solides</i>	165
5.3.2. Radio-nucléides	168
5.3.2.1. <i>Distribution verticale</i>	168
5.3.2.2. <i>Relation avec le mercure total particulaire</i>	172
5.3.2.3. <i>Distribution du <sup>137</sup>Cs</i>	174
5.3.3. Méthylmercure particulaire	176
5.3.3.1. <i>Distribution verticale</i>	176
5.3.3.2. <i>influence saisonnière</i>	178
5.3.3.3. <i>Relation avec le mercure total particulaire</i>	179
5.3.3.4. <i>Relation avec les autres espèces solides</i>	182
5.3.4. Mercure total dissous	185
5.3.4.1. <i>Distribution verticale</i>	185
5.3.4.2. <i>Répartition du mercure entre les phases solides et dissoutes</i>	186
5.3.4.3. <i>Relation avec les espèces dissoutes</i>	188
5.3.5. Méthylmercure dissous	189
5.3.5.1. <i>Distribution verticale</i>	189
5.3.5.2. <i>Relation avec le mercure total dissous</i>	190
5.3.5.3. <i>Répartition du méthylmercure entre les phases solides et dissoutes</i>	191
<b>5.4. Comparaison des trois sites d'étude</b>	193
5.4.1. Spéciation du mercure dans les sédiments	193
5.4.1.1. <i>Distribution du mercure total particulaire</i>	193
5.4.1.2. <i>Distribution du mercure total dissous</i>	195
5.4.1.3. <i>Distribution du méthylmercure particulaire</i>	196
5.4.1.4. <i>Distribution du méthylmercure dissous</i>	197
5.4.2. Facteurs de contrôle de la méthylation	198
5.4.2.1. <i>Relation MMHg et sulfures</i>	198
5.4.2.2. <i>Relation MMHg et HgT</i>	199
5.4.3. Potentiel de méthylation	201
<b>Conclusion générale</b>	203
<b>Bibliographie</b>	205

<b>Annexes</b>	215
<b>Annexe 1 :</b> Matériels et réactifs utilisés pour les analyses de mercure total et de méthylmercure particulaires	217
<b>Annexe 2 :</b> Résultats des essais de conditionnement du sédiment pour les analyses de méthylmercure (MMHg)	221
<b>Annexe 3 :</b> Résultats des essais d'extractions spécifiques sur les sédiments de la baie de Kaštela (KB-1)	223
<b>Annexe 4 :</b> Résultats des campagnes de prélèvements sur la vasière Nord (Dyva-1 et Dyva-2) et sur la vasière de Oissel (Dyva-3 et Dyva-5) de l'estuaire de la Seine (France)	229
<b>Annexe 5 :</b> Résultats des campagnes de prélèvements dans la baie de Kaštela (Croatie, KB-1 à KB-5)	243

# Liste des figures

---

## Chapitre 1

- Figure 1.1.** Cycle biogéochimique du mercure (d'après Cossa et Ficht, 1999). 8

## Chapitre 2

- Figure 2.1.** Description de la méthode de prélèvement et de traitement des échantillons sédimentaires utilisée lors de cette étude. 20
- Figure 2.2.** Table de découpage des carottes sédimentaires sous atmosphère inerte ( $N_2$ ). 21
- Figure 2.3.** Schéma du système analytique CV-AFS (Cold Vapor - Atomic Fluorescence Spectroscopy) pour l'analyse du mercure total (HgT). 24
- Figure 2.4.** Description de la méthode d'analyse du méthylmercure par éthylation, séparation par chromatographie en phase gazeuse et détection par CV-AFS. 27
- Figure 2.5.** Schéma du système analytique GC-CV-AFS (Gas Chromatography - Cold Vapor - Atomic Fluorescence Spectroscopy) pour l'analyse du monométhylmercure (MMHg). 28
- Figure 2.6.** Description de la méthode d'isolation du méthylmercure. 29
- Figure 2.7.** Evolution de la concentration en méthylmercure particulaire (MMHg,  $\mu g.kg^{-1}$  de sédiment sec) déterminée à partir de sédiments séchés à l'air libre ou de sédiments humides conservés sous  $N_2$  en fonction de la profondeur (cm). Données disponibles en Annexe n°2. 31
- Figure 2.8.** Concentrations en méthylmercure particulaire ( $\mu g.kg^{-1}$  de sédiment sec) mesurées à partir de sédiments de la baie de Kaštela en fonction de leur traitement préalable. 32
- Figure 2.9.** Evolution de la concentration en méthylmercure particulaire ( $\mu g.kg^{-1}$  de sédiment sec) déterminé à partir de sédiments séchés à l'air libre (analysés au LCAM) ou de sédiments humides distillés sous  $O_2$  (analysés à l'IRB) en fonction de la profondeur (cm). 33
- Figure 2.10.** Protocole d'extraction des AVS et des CRS. 36
- Figure 2.11.** Schéma du montage d'extraction des sulfures particulaires, AVS et CRS (d'après Billon, 2001). 37

### Chapitre 3

- Figure 3.1.** Extraction dans l'eau Milli-Q de sédiment de la vasière de Oissel seul ou en présence d'ajouts dosés de  $Hg^{2+}$ . Les résultats sont exprimés en a) quantités absolues (ng) et en b) pourcentages de mercure extrait. Conditions d'extraction : 0.2 g de sédiment sec extrait dans 20 mL d'eau Milli-Q pendant 24 heures. 43
- Figure 3.2.** Extraction dans HCl 1 M de différents sédiments (VO, vasière de Oissel ; VN, vasière Nord et KB, baie de Kaštela) seuls ou en présence d'ajouts dosés de  $Hg^{2+}$ . Les résultats sont exprimés en quantités absolues (ng) et en pourcentages de mercure extrait. Conditions d'extraction : 0.2 g de sédiment sec extrait dans 20 mL de HCl 1 M pendant 24 heures. 46
- Figure 3.3.** Mercure extrait (en  $mg.kg^{-1}$  ou en % de mercure total présent initialement dans le sédiment) par HCl 1 ou 6 M pour la carotte KB-1 (juin 2000) de la baie de Kaštela en fonction de la profondeur (cm) (valeurs disponibles en Annexe n°3). 47
- Figure 3.4.** Métaux extraits (en % de la teneur total particulaire présente initialement dans le sédiment) par HCl 1 M ou 6 M pour la carotte KB-1 (juin 2000) de la baie de Kaštela (valeurs disponibles en Annexe n°3). 48
- Figure 3.5.** Extraction dans HCl de concentrations variables (1 et 6 M) de sédiments de la baie de Kaštela seuls (sed. seul) ou en présence d'ajouts dosés de  $Hg^{2+}$  (80  $\mu g$ ; sed. +  $Hg(II)$ ). Les résultats sont exprimés en pourcentages de mercure extrait. Conditions d'extraction : 0.2 g de sédiment sec extrait dans 20 mL de HCl pendant 24 heures. 48
- Figure 3.6.** Extraction dans  $HNO_3$  de concentrations variables (1-14 M) de sédiments de la baie de Kaštela a) seuls ou b) en présence d'ajouts dosés de  $Hg^{2+}$  (80  $\mu g$ ). Les résultats sont exprimés en pourcentages de mercure extrait. Conditions d'extraction : 0.2 g de sédiment sec ou 0.4 g de sédiment humide extrait dans 20 mL de  $HNO_3$  pendant 24 heures. 50
- Figure 3.7.** Extraction dans  $HNO_3$  concentré (14 M) de sédiments de la baie de Kaštela (KB) et de la vasière Nord (VN) (sed : sédiments séchés à l'air, sedL : sédiments lyophilisés, +MQ : sédiments extraits dans l'eau Milli-Q avant l'acide nitrique concentré). Les résultats sont exprimés en pourcentages de mercure extrait. Conditions d'extraction : 0.2 g de sédiment extrait dans 20 mL de  $HNO_3$  (14 M) pendant 24 heures. 82
- Figure 3.8.** Mercure extrait (en  $mg.kg^{-1}$  ou en % de mercure total particulaire présent initialement dans le sédiment) par l'eau Milli-Q pour les carottes Dyva-3 (vasière de Oissel), Dyva-2 (vasière Nord) et KB-4 (baie de Kaštela) en fonction de la profondeur (cm). 83

<b>Figure 3.9.</b>	<i>Mercure extrait (en <math>\text{mg.kg}^{-1}</math> ou en % de mercure total particulaire présent initialement dans le sédiment) par <math>\text{HNO}_3</math> concentré pour les carottes Dyva-3 (vasière de Oissel), Dyva-2 (vasière Nord) et KB-4 (baie de Kaštela) en fonction de la profondeur (cm).</i>	85
--------------------	---	----

## Chapitre 4

<b>Figure 4.1.</b>	<i>Carte de l'estuaire de la Seine (d'après Guézennec, 1999).</i>	90
<b>Figure 4.2.</b>	<i>Débits journaliers mesurés au niveau du barrage de Poses par le SNS (1994-2002), les losanges noirs représentent le débit moyen annuel.</i>	91
<b>Figure 4.3.</b>	<i>Carte de la « vasière Nord » (d'après Lesourd, 2000).</i>	94
<b>Figure 4.4.</b>	<i>Profil transversal de la vasière Nord (d'après Lesourd, 2000).</i>	95
<b>Figure 4.5.</b>	<i>Evolution des concentrations en carbone organique (Corg.) en <math>\text{g.kg}^{-1}</math> de sédiment sec en fonction de la profondeur (cm).</i>	100
<b>Figure 4.6.</b>	<i>Evolution des concentrations en carbone minéral (Cmin.) en <math>\text{g.kg}^{-1}</math> de sédiment sec en fonction de la profondeur (cm).</i>	101
<b>Figure 4.7.</b>	<i>Evolution du potentiel d'oxydoréduction (Eh) en <math>\text{mV}_{(\text{vs Ag/AgCl})}</math> en fonction de la profondeur (cm).</i>	103
<b>Figure 4.8.</b>	<i>Evolution du pH en fonction de la profondeur (cm).</i>	104
<b>Figure 4.9.</b>	<i>Evolution des concentrations en manganèse (Mn) et fer (Fe) en <math>\text{mg.l}^{-1}</math> dans les eaux interstitielles en fonction de la profondeur (cm).</i>	106
<b>Figure 4.10.</b>	<i>Evolution des concentrations en sulfates (<math>\text{SO}_4^{2-}</math>) en <math>\text{mg.l}^{-1}</math> et normalisées par rapport au sodium dissous (<math>\text{SO}_4^{2-} / \text{Na}</math>) dans les eaux interstitielles en fonction de la profondeur (cm).</i>	108
<b>Figure 4.11.</b>	<i>Evolution des concentrations en AVS et en CRS (<math>\text{mg S.kg}^{-1}</math> de sédiment sec) et du rapport AVS / CRS dans la phase particulaire en fonction de la profondeur (cm).</i>	110
<b>Figure 4.12.</b>	<i>Localisation des radiales de prélèvements et de la « Station Atelier » sur la vasière Nord.</i>	113
<b>Figure 4.13.</b>	<i>Répartition sur les radiales de la vasière Nord du mercure total particulaire (<math>\text{HgT}_p</math>) en <math>\text{mg.kg}^{-1}</math> de sédiment sec.</i>	114
<b>Figure 4.14.</b>	<i>Evolution des concentrations en mercure total particulaire (<math>\text{HgT}_p</math>) en <math>\text{mg.kg}^{-1}</math> de sédiment sec en fonction de la profondeur (cm).</i>	115
<b>Figure 4.15.</b>	<i>Evolution des indices de contamination (IC) relatifs au mercure en fonction de la profondeur (cm).</i>	117
<b>Figure 4.16.</b>	<i>Evolution des concentrations en mercure total particulaire normalisées par rapport à la matière organique (<math>\text{HgT}</math>, <math>\text{mg.kg}^{-1}</math> Corg.) en fonction de la profondeur (cm).</i>	121

<b>Figure 4.17.</b>	Concentrations en mercure total particulaire (HgT en mg.kg <sup>-1</sup> ) en fonction de la teneur en carbone organique (Corg. en g.kg <sup>-1</sup> ).	121
<b>Figure 4.18.</b>	Concentrations en mercure total particulaire (HgT en mg.kg <sup>-1</sup> ) en fonction de la teneur en CRS (en mg S.kg <sup>-1</sup> ).	122
<b>Figure 4.19.</b>	Evolution des concentrations en méthylmercure particulaire (MMHg) <sub>P</sub> en µg.kg <sup>-1</sup> de sédiment sec en fonction de la profondeur (cm).	123
<b>Figure 4.20.</b>	Evolution du pourcentage de méthylmercure par rapport au mercure total (% MMHg) dans la phase particulaire du sédiment en fonction de la profondeur (cm).	125
<b>Figure 4.21.</b>	Evolution des concentrations en méthylmercure particulaire normalisées par rapport à la matière organique (MMHg, µg.kg <sup>-1</sup> Corg.) en fonction de la profondeur (cm).	128
<b>Figure 4.22.</b>	Evolution des concentrations en mercure total dissous (HgT) <sub>D</sub> en ng.l <sup>-1</sup> en fonction de la profondeur (cm).	129
<b>Figure 4.23.</b>	Evolution du mercure total dissous (ng.l <sup>-1</sup> ), particulaire (mg.kg <sup>-1</sup> ) et du coefficient de distribution log(Kd) (HgT particulaire / HgT dissous) en fonction de la profondeur (cm).	131
<b>Figure 4.24.</b>	Evolution du mercure total (ng.l <sup>-1</sup> ), du fer et manganèse (mg.l <sup>-1</sup> ) dissous et des teneurs en sulfures particuliers (AVS et CRS en mg S.kg <sup>-1</sup> ) en fonction de la profondeur (cm).	132
<b>Figure 4.25.</b>	Evolution des concentrations en méthylmercure dissous (MMHg en ng.l <sup>-1</sup> ) en fonction de la profondeur (cm).	133
<b>Figure 4.26.</b>	Evolution du méthylmercure, du mercure total (ng.l <sup>-1</sup> ) et du pourcentage de méthylmercure (% MMHg) par rapport au mercure total dans la phase dissoute du sédiment en fonction de la profondeur (cm).	135
<b>Figure 4.27.</b>	Evolution du méthylmercure dissous (ng.l <sup>-1</sup> ), particulaire (µg.kg <sup>-1</sup> ) et du coefficient de distribution log(Kd) (MMHg particulaire / MMHg dissous) en fonction de la profondeur (cm).	136
<b>Figure 4.28.</b>	Evolution du méthylmercure (ng.l <sup>-1</sup> ), du fer et manganèse (mg.l <sup>-1</sup> ) dissous et des teneurs en sulfures particuliers (AVS et CRS en mg S.kg <sup>-1</sup> ) en fonction de la profondeur (cm).	139

## Chapitre 5

<b>Figure 5.1.</b>	Localisation de la baie de Kaštela sur le littoral croate et de notre site de prélèvement au sein de la baie.	141
<b>Figure 5.2.</b>	Evolution des pourcentages en sables, silts et argiles en fonction de la profondeur (cm).	145

<b>Figure 5.3.</b>	<i>Evolution des concentrations en calcium (Ca), aluminium (Al), magnésium (Mg), potassium (K), fer (Fe) en g.kg<sup>-1</sup> de sédiment sec et en manganèse (Mn), zinc (Zn), chrome (Cr), nickel (Ni), cuivre (Cu), plomb (Pb) et cadmium (Cd) en mg. kg<sup>-1</sup> de sédiment sec en fonction de la profondeur (cm).</i>	147
<b>Figure 5.4.</b>	<i>Evolution des concentrations en carbone organique (Corg.) en g.kg<sup>-1</sup> de sédiment sec en fonction de la profondeur (cm).</i>	150
<b>Figure 5.5.</b>	<i>Evolution des concentrations en carbone minéral (Cmin.) en g.kg<sup>-1</sup> de sédiment sec en fonction de la profondeur (cm).</i>	151
<b>Figure 5.6.</b>	<i>Evolution du potentiel d'oxydoréduction (Eh) en mV<sub>(vs Ag/AgCl)</sub> en fonction de la profondeur (cm).</i>	153
<b>Figure 5.7.</b>	<i>Evolution du pH en fonction de la profondeur (cm).</i>	154
<b>Figure 5.8.</b>	<i>Evolution des concentrations en manganèse (Mn) et fer (Fe) en mg.l<sup>-1</sup> dans les eaux interstitielles en fonction de la profondeur (cm).</i>	155
<b>Figure 5.9.</b>	<i>Evolution des concentrations en sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) en mg.l<sup>-1</sup> dans les eaux interstitielles en fonction de la profondeur (cm).</i>	156
<b>Figure 5.10.</b>	<i>Evolution des concentrations soufre total (Stot.), soufre organique (Sorg.), soufre réduit (S<sup>2-</sup>) et soufre élémentaire (S<sup>0</sup>) dans la phase dissoute en ng.l<sup>-1</sup> en fonction de la profondeur (cm).</i>	157
<b>Figure 5.11.</b>	<i>Evolution des concentrations en AVS et en CRS (mg S.kg<sup>-1</sup> de sédiment sec) et du rapport AVS / CRS dans la phase particulaire en fonction de la profondeur (cm).</i>	159
<b>Figure 5.12.</b>	<i>Evolution des concentrations en mercure total particulaire (HgT)<sub>P</sub> en mg.kg<sup>-1</sup> de sédiment sec en fonction de la profondeur (cm).</i>	163
<b>Figure 5.13.</b>	<i>Evolution des concentrations en mercure total particulaire normalisées par rapport au carbone minéral (HgT, mg.kg<sup>-1</sup> Cmin.) en fonction de la profondeur (cm).</i>	167
<b>Figure 5.14.</b>	<i>Evolution de l'activité en Bq.kg<sup>-1</sup> de sédiment sec des radio-nucléides <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th et <sup>238</sup>U en fonction de la profondeur (cm).</i>	169
<b>Figure 5.15.</b>	<i>Evolution des pourcentages moyens de cendres dans les sédiments de la baie de Kaštela en fonction de la profondeur en cm (les écarts types ont été déterminés par rapport aux trois calculs effectués à partir du <sup>226</sup>Ra, du <sup>232</sup>Th et de <sup>238</sup>U).</i>	171
<b>Figure 5.16.</b>	<i>Evolutions des concentrations en mercure total particulaire (mg.kg<sup>-1</sup>) et des pourcentages de cendres présents dans le sédiment en fonction de la profondeur (cm).</i>	173
<b>Figure 5.17.</b>	<i>Evolution de l'activité en Bq.kg<sup>-1</sup> de sédiment sec du radio-nucléide <sup>137</sup>Cs en fonction de la profondeur (cm).</i>	175
<b>Figure 5.18.</b>	<i>Evolution des concentrations en méthylmercure particulaire (MMHg)<sub>P</sub> en µg.kg<sup>-1</sup> de sédiment sec en fonction de la profondeur (cm).</i>	177

<b>Figure 5.19.</b>	<i>Evolution du pourcentage de méthylmercure par rapport au mercure total (% MMHg) dans la phase particulaire du sédiment en fonction de la profondeur (cm).</i>	180
<b>Figure 5.20.</b>	<i>Concentrations en carbone organique (Corg. en g.kg<sup>-1</sup>) en fonction de la teneur en méthylmercure particulaire (MMHg en µg.kg<sup>-1</sup>) pour la carotte KB-3 (février 2001).</i>	183
<b>Figure 5.21.</b>	<i>Evolution des concentrations en méthylmercure particulaire (MMHg, µg.kg<sup>-1</sup>) et en AVS (mg S.kg<sup>-1</sup>) en fonction de la profondeur (cm).</i>	184
<b>Figure 5.22.</b>	<i>Evolution des concentrations en mercure total dissous (HgT)<sub>D</sub> en ng.l<sup>-1</sup> en fonction de la profondeur (cm).</i>	185
<b>Figure 5.23.</b>	<i>Evolution du mercure total dissous (ng.l<sup>-1</sup>), particulaire (mg.kg<sup>-1</sup>) et du coefficient de distribution log(Kd) (HgT particulaire / HgT dissous) en fonction de la profondeur (cm).</i>	186
<b>Figure 5.24.</b>	<i>Evolution du coefficient de distribution log(Kd) (HgT particulaire / HgT dissous), des pourcentages de cendres et de la fraction fine et des teneurs en carbone organique (Corg., g.kg<sup>-1</sup>) en fonction de la profondeur (cm).</i>	187
<b>Figure 5.25.</b>	<i>Evolution du mercure total (ng.l<sup>-1</sup>), du fer et manganèse (mg.l<sup>-1</sup>) et du soufre réduit (ng.l<sup>-1</sup>) dissous en fonction de la profondeur (cm).</i>	188
<b>Figure 5.26.</b>	<i>Evolution des concentrations en méthylmercure dissous (MMHg)<sub>D</sub> en ng.l<sup>-1</sup> en fonction de la profondeur (cm).</i>	189
<b>Figure 5.27.</b>	<i>Evolution du méthylmercure, du mercure total (ng.l<sup>-1</sup>) et du pourcentage de méthylmercure (% MMHg) par rapport au mercure total dans la phase dissoute du sédiment en fonction de la profondeur (cm).</i>	191
<b>Figure 5.28.</b>	<i>Evolution du méthylmercure dissous (ng.l<sup>-1</sup>), particulaire (µg.kg<sup>-1</sup>) et du coefficient de distribution log(Kd) (MMHg particulaire / MMHg dissous) en fonction de la profondeur (cm).</i>	191
<b>Figure 5.29.</b>	<i>Evolution du coefficient de distribution log(Kd) (MMHg particulaire / MMHg dissous) et du fer dissous (mg.l<sup>-1</sup>) en fonction de la profondeur (cm).</i>	192
<b>Figure 5.30.</b>	<i>Concentrations en mercure total particulaire (HgT, mg.kg<sup>-1</sup>) en fonction du pourcentage de cendres de charbon présentes dans chaque carotte prélevées (KB-1, KB-2-5).</i>	195
<b>Figure 5.31.</b>	<i>Concentrations en mercure total (HgT, mg.kg<sup>-1</sup>) et méthylmercure particulaires (MMHg, µg.kg<sup>-1</sup>) et pourcentages de méthylmercure (% MMHg) pour les trois sites (VN, vasière Nord ; VO, vasière de Oissel ; KB, baie de Kaštela).</i>	199
<b>Figure 5.32.</b>	<i>Concentrations ou pourcentage de méthylmercure particulaire (MMHg, µg.kg<sup>-1</sup>) en fonction de la teneur en mercure total particulaire (HgT, mg.kg<sup>-1</sup>).</i>	200



# Liste des tableaux

---

## Chapitre 1

- Tableau 1.1.** Concentrations en mercure total ( $HgT$ )<sub>D</sub>, méthylmercure ( $MMHg$ )<sub>D</sub> et pourcentages de méthylmercure (%  $MMHg$ )<sub>D</sub> dans les eaux interstitielles de sédiments d'eaux douces, estuariens ou marins. 10
- Tableau 1.2.** Concentrations en mercure total ( $HgT$ )<sub>P</sub>, méthylmercure ( $MMHg$ )<sub>P</sub> et pourcentages de méthylmercure (%  $MMHg$ )<sub>P</sub> dans la phase particulaire de sédiments d'eaux douces, estuariens ou marins. 11

## Chapitre 2

- Tableau 2.1.** Description des espèces mercure mesurées dans les échantillons de sédiments et d'eaux interstitielles. 23
- Tableau 2.2.** Résultats comparés des analyses de mercure total ( $HgT$ ) dans les sédiments standards suivants : PACS - 1 et CRM - 580. 26
- Tableau 2.3.** Résultats comparés des analyses de méthylmercure ( $MMHg$ ) dans les sédiments standard suivants : CRM - 580, IAEA - 356 et IAEA - 405. 30
- Tableau 2.4.** Protocole de minéralisation des sédiments par four à micro-ondes pour la détermination des métaux totaux. 39
- Tableau 2.5.** Résultats comparés des analyses de quelques métaux dans les sédiments standard suivants : MESS - 1, PACS - 1. 39

## Chapitre 3

- Tableau 3.1.** Quantités de mercure (en ng) sous forme de  $Hg^{2+}$  additionnées aux sédiments lors des essais d'extraction dans HCl 1 M. 45
- Tableau 3.2.** Caractéristiques des carottes sédimentaires sélectionnées pour les extractions spécifiques. 81

## Chapitre 4

<b>Tableau 4.1.</b>	<i>Données hydrodynamiques lors des campagnes d'échantillonnage dans l'estuaire de la Seine.</i>	97
<b>Tableau 4.2.</b>	<i>Analyses effectuées sur les campagnes d'échantillonnage dans l'estuaire de la Seine.</i>	98
<b>Tableau 4.3.</b>	<i>Comparaison entre les concentrations en mercure total particulaire (HgT)<sub>P</sub> obtenues à la Station Atelier et celles déterminées pour l'ensemble du site.</i>	114
<b>Tableau 4.4.</b>	<i>Concentrations en mercure total particulaire (HgT)<sub>P</sub> en mg.kg<sup>-1</sup> de sédiment sec dans les sédiments de l'estuaire de l'Authie (2000) et de la seine (2001).</i>	116
<b>Tableau 4.5.</b>	<i>Coefficient de corrélation (r) entre le mercure total particulaire (HgT)<sub>P</sub> et les autres espèces solides analysées dans les sédiments de l'estuaire de la Seine.</i>	120
<b>Tableau 4.6.</b>	<i>Coefficient de corrélation (r) entre le méthylmercure particulaire (MMHg)<sub>P</sub> et le mercure total particulaire (HgT)<sub>P</sub> analysé dans les sédiments de l'estuaire de la Seine.</i>	126
<b>Tableau 4.7.</b>	<i>Coefficient de corrélation (r) entre le méthylmercure particulaire (MMHg)<sub>P</sub> et les autres espèces solides analysées dans les sédiments de l'estuaire de la Seine.</i>	127
<b>Tableau 4.8.</b>	<i>Concentrations en mercure total et méthylmercure particulaires et dissous mesurées dans les sédiments des vasières de l'estuaire de la Seine.</i>	138

## Chapitre 5

<b>Tableau 5.1.</b>	<i>Etat de contamination en mercure total particulaire (HgT)<sub>P</sub> de la côte croate.</i>	142
<b>Tableau 5.2.</b>	<i>Données générales des campagnes d'échantillonnage dans la baie de Kaštela.</i>	143
<b>Tableau 5.3.</b>	<i>Analyses effectuées sur les campagnes d'échantillonnage dans la baie de Kaštela.</i>	144
<b>Tableau 5.4.</b>	<i>Teneurs moyennes en Ca, Al, Mg, K, Fe, Mn, Zn, Cr, Ni, Cu, Pb, Cd dans les sédiments de la baie de Kaštela (KB-1), valeurs références du fond géologique de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie et valeurs des indices de contamination (IC).</i>	148
<b>Tableau 5.5.</b>	<i>Concentrations en mercure total particulaire (mg.kg<sup>-1</sup>) en fonction de la distance à l'usine de production chlore-soude (m).</i>	161

<b>Tableau 5.6.</b>	<i>Coefficient de corrélation (r) entre le mercure total particulaire (HgT)<sub>P</sub> et les autres espèces solides analysées dans les sédiments de la baie de Kaštela.</i>	166
<b>Tableau 5.7a.</b>	<i>Activités moyennes en Bq.kg<sup>-1</sup> des radio-nucléides pour les sédiments de la baie de Kaštela et d'autres sites (<sup>1</sup>, données de Barisic et al., 1996 ; <sup>2</sup>, données de cette étude).</i>	170
<b>Tableau 5.7b.</b>	<i>Teneurs en carbone total (Ctot.), minéral (Cmin.), organique (Corg.) en g C.kg<sup>-1</sup> et en mercure total particulaire (HgT)<sub>P</sub> en mg.kg<sup>-1</sup> contenues dans des cendres de charbon récupérées à proximité de l'usine.</i>	173
<b>Tableau 5.8.</b>	<i>Coefficient de corrélation (r) entre le méthylmercure particulaire (MMHg)<sub>P</sub> et le mercure total particulaire (HgT)<sub>P</sub> analysés dans les sédiments de la baie de Kaštela (* correspond à une étude de corrélation réalisée sur les 10 premiers cm de la colonne sédimentaire).</i>	181
<b>Tableau 5.9.</b>	<i>Coefficient de corrélation (r) entre le méthylmercure particulaire (MMHg)<sub>P</sub> et les autres espèces solides analysées dans les sédiments de la baie de Kaštela (* correspond à une étude de corrélation réalisée sur les 10 premiers cm de la colonne sédimentaire).</i>	182
<b>Tableau 5.10.</b>	<i>Concentrations en mercure total et méthylmercure particulaires et dissous mesurées dans les sédiments des vasières de l'estuaire de la Seine et de la baie de Kaštela.</i>	194
<b>Tableau 5.11.</b>	<i>Comparaison des teneurs moyennes en méthylmercure particulaire (MMHg, µg.kg<sup>-1</sup>) et des taux de sulfato-réduction (TSR, nmol.cm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>) mesurés dans les carottes de l'estuaire de la Seine (<sup>1</sup>) données de Boust et al., 2002).</i>	196
<b>Tableau 5.12.</b>	<i>Teneurs moyennes en mercure total (HgT, mg.kg<sup>-1</sup>), méthylmercure (MMHg, µg.kg<sup>-1</sup>), carbone organique (Corg., g.kg<sup>-1</sup>) et sulfures particulaires (AVS + CRS, mg S.kg<sup>-1</sup>) dans les sédiments des trois sites d'étude.</i>	198

## Annexes

<b>Tableau A2.1.</b>	<i>Comparaison des teneurs en méthylmercure (MMHg)<sub>P</sub> ramenées en µg.kg<sup>-1</sup> de sédiments secs entre des sédiments séchés sous air et des sédiments congelés humides sous N<sub>2</sub> des carottes Dyva-2 de la vasière Nord (estuaire de la Seine), KB-4 de la baie de Kaštela (Croatie).</i>	221
<b>Tableau A2.2.</b>	<i>Comparaison des teneurs en méthylmercure (MMHg)<sub>P</sub> ramenées en µg.kg<sup>-1</sup> de sédiments secs entre des sédiments séchés sous air et des sédiments congelés humides sous air de la carotte et KB-5 de la baie de Kaštela (Croatie).</i>	222

<b>Tableau A3.1.</b>	<i>Concentrations en Fe (<math>\text{g.kg}^{-1}</math>) et en Hg, Mn, Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Cd (<math>\text{mg.kg}^{-1}</math>) extraits successivement par HCl 1 M ou 6 M et <math>\text{HNO}_3</math> concentré de la phase particulaire de la carotte KB-1 de la baie de Kaštela (Croatie).</i>	223
<b>Tableau A4.1.</b>	<i>Données hydrodynamiques des campagnes d'échantillonnage dans l'estuaire de la Seine.</i>	229
<b>Tableau A4.2.</b>	<i>Analyses effectuées sur les campagnes d'échantillonnage dans l'estuaire de la Seine.</i>	229
<b>Tableau A4.3.</b>	<i>Valeurs du potentiel d'oxydoréduction (Eh) et du pH sur les carottes Dyva-1 et Dyva-2 de la vasière Nord et Dyva-3 et Dyva-5 de la vasière de Oissel (estuaire de la Seine).</i>	230
<b>Tableau A4.4.</b>	<i>Teneurs en carbone total (Ctot.), minéral (Cmin.) et organique (Corg.) dans la phase particulaire des carottes Dyva-1 et Dyva-2 de la vasière Nord et Dyva-3 et Dyva-5 de la vasière de Oissel (estuaire de la Seine).</i>	232
<b>Tableau A4.5.</b>	<i>Teneurs en fer (Fe), manganèse (Mn), sulfates (<math>\text{SO}_4^{2-}</math>) et sulfates normalisés par rapport à la salinité dans l'eau interstitielle des carottes Dyva-1 et Dyva-2 de la vasière Nord et Dyva-3 et Dyva-5 de la vasière de Oissel (estuaire de la Seine).</i>	234
<b>Tableau A4.6.</b>	<i>Teneurs en AVS, CRS et soufre total (Stot.) et valeurs des rapports AVS / CRS et Corg. / S (rapport massique) dans la phase particulaire des carottes Dyva-1 et Dyva-2 de la vasière Nord et Dyva-3 et Dyva-5 de la vasière de Oissel (estuaire de la Seine).</i>	236
<b>Tableau A4.7.</b>	<i>Teneurs en mercure particulaire (<math>\text{HgT}</math>)<sub>P</sub> total et normalisé par rapport à la matière organique, mercure total dissous (<math>\text{HgT}</math>)<sub>D</sub> et valeurs des indices de contamination (IC) et des coefficients de distribution (Kd et log Kd) dans les carottes Dyva-1 et Dyva-2 de la vasière Nord et Dyva-3 et Dyva-5 de la vasière de Oissel (estuaire de la Seine).</i>	238
<b>Tableau A4.8.</b>	<i>Teneurs en méthylmercure particulaire (<math>\text{MMHg}</math>)<sub>P</sub> total et normalisé par rapport à la matière organique, méthylmercure total dissous (<math>\text{MMHg}</math>)<sub>D</sub> et valeurs des coefficients de distribution (Kd et log Kd) et des pourcentages en méthylmercure particulaire (% (<math>\text{MMHg}</math>)<sub>P</sub>) et dissous (% (<math>\text{MMHg}</math>)<sub>D</sub>) dans les carottes Dyva-1 et Dyva-2 de la vasière Nord et Dyva-3 et Dyva-5 de la vasière de Oissel (estuaire de la Seine).</i>	240
<b>Tableau A5.1.</b>	<i>Données générales sur les campagnes d'échantillonnage dans la baie de Kaštela.</i>	243
<b>Tableau A5.2.</b>	<i>Analyses effectuées sur les campagnes d'échantillonnage dans la baie de Kaštela.</i>	243

<b>Tableau A5.3.</b>	<i>Valeurs du potentiel d'oxydoréduction (Eh) et du pH sur les carottes KB-1 et KB-4 (baie de Kaštela).</i>	244
<b>Tableau A5.4.</b>	<i>Pourcentages en sable, silt et argile dans la phase particulaire des carottes KB-1 et KB-4 (baie de Kaštela).</i>	245
<b>Tableau A5.5.</b>	<i>Teneurs en métaux totaux dans le phase particulaire de la carotte KB-1 (baie de Kaštela).</i>	246
<b>Tableau A5.6.</b>	<i>Teneurs en carbone total (Ctot.), minéral (Cmin.) et organique (Corg.) dans la phase particulaire des carottes KB-1, KB-2, KB-3, KB-4 et KB-5 (baie de Kaštela).</i>	247
<b>Tableau A5.7.</b>	<i>Teneurs en fer (Fe), manganèse (Mn), sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) dans l'eau interstitielle des carottes KB-1 et KB-4 (baie de Kaštela).</i>	249
<b>Tableau A5.8.</b>	<i>Teneurs en AVS, CRS et soufre total (Stot.) et valeurs des rapports AVS / CRS et Corg. / S (rapport massique) dans la phase particulaire des carottes KB-1, KB-2, KB-3, KB-4 et KB-5 (baie de Kaštela).</i>	250
<b>Tableau A5.9.</b>	<i>Teneurs en mercure particulaire (HgT)<sub>P</sub> total et normalisées par rapport à la matière organique et valeurs des indices de contamination (IC) et des coefficients de distribution (Kd et log Kd) dans les carottes KB-1, KB-2, KB-3, KB-4 et KB-5 (baie de Kaštela).</i>	252
<b>Tableau A5.10.</b>	<i>Teneurs en méthylmercure particulaire (MMHg)<sub>P</sub> total et normalisé par rapport à la matière organique, méthylmercure total dissous (MMHg)<sub>D</sub> et valeurs des coefficients de distribution (Kd et log Kd) et des pourcentages en méthylmercure particulaire (% (MMHg)<sub>P</sub>) et dissous (% (MMHg)<sub>D</sub>) dans les carottes KB-1, KB-2, KB-3, KB-4 et KB-5 (baie de Kaštela).</i>	254
<b>Tableau A5.11.</b>	<i>Valeurs de l'activités des radionucléides <sup>40</sup>K, <sup>137</sup>Cs, <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra et <sup>238</sup>U dans les carottes KB-1, KB-3, KB-4 et KB-5 (baie de Kaštela).</i>	256
<b>Tableau A5.12.</b>	<i>Teneurs en soufre total (Stot.), soufre organique (Sorg.), soufre réduit (S<sup>2-</sup>) et soufre élémentaire (S<sup>0</sup>) dans l'eau interstitielle de la carotte KB-4 (baie de Kaštela).</i>	257
<b>Tableau A5.13.</b>	<i>Teneurs en carbone total (Ctot.), minéral (Cmin.) et organique (Corg.) et soufre total (Stot.) dans le sol rejeté par l'usine et dans le sédiment à proximité de l'émissaire (baie de Kaštela).</i>	257
<b>Tableau A5.14.</b>	<i>Teneurs en mercure total (HgT)<sub>P</sub> et méthylmercure particulaire (MMHg)<sub>P</sub> et valeurs de l'indice de contamination (IC) en mercure total et des pourcentages en méthylmercure particulaire (% (MMHg)<sub>P</sub>) dans le sol rejeté par l'usine et dans le sédiment à proximité de l'émissaire (baie de Kaštela).</i>	258
<b>Tableau A5.15.</b>	<i>Valeurs de l'activité des radionucléides <sup>40</sup>K, <sup>137</sup>Cs, <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra et <sup>238</sup>U dans le sol rejeté par l'usine et dans le sédiment à proximité de l'émissaire (baie de Kaštela).</i>	258

# Introduction générale

---

Le cycle biogéochimique du mercure dans les milieux aquatiques est un thème central de recherche pour de nombreuses institutions. Lieux privilégiés de transformation du mercure en composés organiques extrêmement dangereux pour l'Homme, les sédiments représentent aussi un stock considérable de mercure. Notre étude recoupe des préoccupations nationales et européennes et nous a permis de développer des collaborations internationales et pluridisciplinaires sur l'étude spécifique du compartiment sédimentaire.

Ce travail s'inscrit, pour moitié, dans le cadre du Programme Seine Aval II, et plus particulièrement le Projet DYVA (Dynamique et fonctionnement des VAsières), qui a pour objectif de mieux comprendre l'impact des vasières sur le fonctionnement de l'estuaire de la Seine. Ce projet pluridisciplinaire a permis de réunir des équipes de chimistes, de microbiologistes et de sédimentologues sur des zones ateliers communes, les vasières Nord et de Oissel, et d'appréhender ainsi les phénomènes biogéochimiques qui s'y déroulent.

La seconde partie de cette étude s'est déroulée dans le cadre d'une collaboration tripartite entre la France, la Croatie et la Slovénie. La thématique du mercure fut développée dans l'équipe de Chimie Analytique et Marine d'ELICO grâce à une collaboration avec le Dr. Nevenka Mikac, du Centre de Recherches Marines de l'Institut Ruđer Bošković de Zagreb (Croatie). Cette collaboration, débutée en 1996, fut officialisée par l'Université des Sciences et Technologies de Lille en 1997, avec la signature d'un accord de coopération officiel avec l'Institut Ruđer Bošković. Dès le début de cette coopération, la spéciation du mercure dans les sédiments aquatiques s'est développée autour de l'étude des sédiments de l'estuaire de la Seine (Programme Seine Aval I) et de la baie de Kaštela (Croatie).

Un rapprochement avec le Département des Sciences Environnementales de l'Institut Jožef Stefan (Slovénie), dirigé par Milena Horvat, a été engagé, grâce au soutien financier de plusieurs programmes :

- un Programme d'Actions Intégrées PROTEUS, entre la France et la Slovénie, s'inscrivant dans le cadre de la politique de coopération scientifique et technique du Ministère des Affaires Etrangères, mise en oeuvre en étroite liaison avec le Ministère de la Jeunesse, de l'Education Nationale et de la Recherche. Ce programme nous a permis de collaborer avec l'Institut Jožef Stefan de Ljubljana à partir de 2001.

- un Programme International de Coopération Scientifique (PICS 1250), tripartite (France, Croatie et Slovénie), débutant lui aussi en 2001, a pour objectif l'étude de l'influence du cycle du soufre sur la méthylation du mercure dans les sédiments aquatiques ; étude portant sur des sédiments de la Seine, de la baie de Kaštela et de la baie de Trieste.

C'est dans ce cadre international que cette thèse a débuté en 1999. Notre objectif étant de mieux comprendre les phénomènes qui influencent les processus de méthylation du mercure dans les sédiments aquatiques, nous avons choisi d'étudier deux systèmes différemment contaminés en mercure. L'estuaire de la Seine est un site moyennement contaminé qui permet d'étudier à la fois le milieu fluvial et estuarien (salinité mixte). La baie de Kaštela, située sur la côte croate, est un système côtier fortement contaminé par l'activité d'une usine de production de chlore et de soude.

Les objectifs de cette étude sont :

- de compléter les données sur la contamination en mercure et méthylmercure des sédiments et des eaux interstitielles de la Seine et de la baie de Kaštela. En effet, peu de travaux ont été menés dans ce sens sur ces deux sites d'étude, par ailleurs très documentés sur la contamination de la colonne d'eau, des matières en suspension et des organismes filtreurs (moules....).

- de mieux comprendre les processus de méthylation du mercure au sein des sédiments, en étudiant l'influence des cycles du soufre et du carbone ainsi que celle du mercure total sur la répartition et l'abondance du méthylmercure dans les phases solides et dissoutes.

- de contribuer au développement de techniques d'extractions séquentielles spécifiques du mercure présent dans les sédiments.

Le premier chapitre de ce manuscrit consiste en un rappel des connaissances sur le mercure dans l'environnement. Après une présentation générale et rapide de la toxicité du mercure, de son cycle biogéochimique, l'accent est principalement mis sur la connaissance actuelle des différents processus de méthylation et de déméthylation et des facteurs environnementaux qui les contrôlent.

Le second chapitre est entièrement consacré à la description de l'ensemble des méthodes analytiques utilisées lors de ce travail pour l'étude de carottes sédimentaire. Les techniques de prélèvement, d'échantillonnage et de spéciation du mercure et du soufre pour le sédiment et les eaux interstitielles y sont détaillées. En réponse à de récentes préoccupations, les premiers résultats d'une étude comparée sur l'influence du conditionnement du sédiment pour l'analyse du méthylmercure particulaire seront exposées.

Dans la troisième partie sont présentés les travaux portant sur les extractions spécifiques du mercure à partir d'échantillons sédimentaires. L'étude d'ajouts dosés de mercure sous forme divalente ( $\text{Hg}^{2+}$ ) ou sous forme de cinabre ( $\text{HgS}$ ) dans différents extractants, nous a permis de mettre au point une méthode d'extractions séquentielles dont le but est de mettre en évidence et de quantifier la présence ou non de mercure sous forme de  $\text{HgS}$  dans le sédiment. Elle a été alors appliquée à trois carottes sédimentaires en provenance des trois sites d'études.

Enfin les quatrième et cinquième parties regroupent les analyses de carottes sédimentaires prélevées lors de différentes campagnes, respectivement dans l'estuaire de la Seine et dans la baie de Kaštela. Après une description succincte des processus diagenétiques, la spéciation du mercure dans les eaux interstitielles et dans la phase particulaire du sédiment est présentée. La fin du chapitre 5 est consacrée à la comparaison des trois sites et permettra de discuter le comportement du méthylmercure observé pour ces différents types de sédiment.





## Chapitre 1

# Le mercure dans l'environnement

---

### 1.1. Introduction

Le mercure (Hg) est un élément trace qui a été plus particulièrement étudié depuis l'époque où sa responsabilité dans la contamination de la baie de Minamata a été mise en évidence. En 1956 et 1965, deux accidents épidémiologiques ont touché les habitants de cette baie du sud-ouest du Japon. Les rejets de l'usine de production d'acétaldéhyde CHISSO, contenant du méthylmercure, furent à l'origine d'une contamination importante des poissons de la baie. Les habitants de la région, surtout les pêcheurs, développèrent ce qui est tristement connu depuis lors, sous le nom de syndrome de Minamata. A ce jour, plus de 1300 personnes sont mortes des suites de ces événements et 17 000 demandes de reconnaissance de la maladie ont été déposées auprès des autorités.

De nombreuses connaissances concernant le cycle biogéochimique du mercure dans les sédiments immergés et la toxicité de cet élément vis à vis des organismes vivants ont été acquises à la suite de ces accidents. Ce chapitre propose un bilan des connaissances concernant le comportement du mercure au sein des sédiments et tout particulièrement sur les processus de méthylation et les paramètres qui l'influencent.

## 1.2. Toxicité du mercure

L'absorption de mercure par l'organisme humain et les dommages qu'elle engendre dépendent essentiellement de la forme chimique sous laquelle il est présent. Le mercure existe dans la nature sous une grande variété de formes physico-chimiques parmi lesquelles la plus toxique est le monométhylmercure ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ). Ce dernier composé, en très faible quantité dans l'eau, se concentre dans les organismes aquatiques, tout particulièrement les poissons carnivores. Le consommateur peut ainsi être exposé à des doses qui peuvent, dans des cas extrêmes, occasionner à long terme une neurotoxicité grave.

### 1.2.1. Bioamplification du méthylmercure dans le réseau trophique

Le méthylmercure est souvent complexé en milieu naturel par des ligands inorganiques ou organiques ( $\text{CH}_3\text{HgOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{HgSR}$ ). Le caractère lipophile de ces molécules facilite leur pénétration dans les cellules. Du fait de son affinité pour les groupements sulfhydryles de certaines protéines, le méthylmercure est incorporé dans la chaîne alimentaire et s'y accumule en raison de taux d'excrétion faibles (Claisse *et al.*, 2001).

L'existence de composés neutres méthylés dans les eaux naturelles ( $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{HgOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{HgCH}_3$ ), qui pénètrent facilement dans le milieu intracellulaire pour s'y fixer ( $\text{CH}_3\text{Hg}$ -acide aminé), constituent la base du mécanisme de bioaccumulation et de bioamplification du méthylmercure dans les écosystèmes aquatiques (Cossa et Ficht, 1999).

Le méthylmercure est ainsi concentré par les organismes aquatiques. Chaque niveau trophique retient plus de méthylmercure par voie alimentaire qu'il n'en excrète. Le méthylmercure constitue ainsi moins de 10 % du mercure total dans l'eau, et en représente plus de 95 % chez les gros poissons en bout de chaîne trophique (Cossa et Ficht, 1999) qui sont généralement consommés par l'Homme (les bars, le thon...). Dans les niveaux intermédiaires, comme le plancton, il constitue 20 à 30 % et chez la moule 40 à 70 % (Mikac *et al.*, 1985 ; Cossa et Ficht, 1999 ; Laurier, 2001 ; Odzak *et al.*, 2000).

### 1.2.2. Effets toxiques du méthylmercure sur l'Homme

L'ingestion de mercure organique ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  et  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ) peut être responsable de l'altération du fonctionnement du foie, du pancréas et des reins et, contrairement à l'ingestion de mercure inorganique, d'une destruction irréversible des cellules du système nerveux central. Environ 90 à 95 % de méthylmercure ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) ingéré est absorbé par les intestins, transporté par le système sanguin vers l'ensemble des organes, y compris le cerveau, dont les lésions conduisent à des perturbations de l'équilibre et des troubles de la personnalité. Dans les cas extrêmes, les problèmes neurologiques observés chez les gros consommateurs de poissons carnivores peuvent engendrer des paralysies temporaires voire permanentes (Cossa et Ficht, 1999).

Des retards du développement psychomoteur, résultant de l'absorption de méthylmercure lors de la phase embryonnaire ou lors de l'allaitement, ont été détectés chez les enfants. Les concentrations de méthylmercure chez le fœtus peuvent atteindre des niveaux plusieurs fois supérieurs à ceux rencontrés chez la mère, suite à son rapide transfert à travers la barrière placentaire. Le principal organe du fœtus ciblé par le méthylmercure est le cerveau.

### 1.2.3. Réglementations

La dose hebdomadaire admissible (DHA) recommandée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) en 1989 est de 200 µg de méthylmercure pour un individu adulte soit 43 µg par jour. A partir de la DHA établie, des propositions de concentration limite chez les poissons destinés à la consommation humaine ont été établies de 0.3 à 1.0 mg de mercure total par kilogramme de chair humide (p.h.) (Cossa et Ficht, 1999 ; Claisse *et al.*, 2001). Par décision de la Commission Européenne en 1993, la teneur maximale tolérable pour la mise sur le marché des produits de la mer a été fixée à 0.5 mg.kg<sup>-1</sup> (p.h.) soit environ 2.5 mg.kg<sup>-1</sup> de chair sèche. Cette limite est repoussée à 1.0 mg.kg<sup>-1</sup> (p.h.) pour certaines espèces de haut niveau trophique (requins, thons, raies, bars...). Pour les coquillages, la France a choisi de fixer la limite à 0.5 mg.kg<sup>-1</sup> (p.h.). Concernant la consommation, l'OMS recommande de limiter à 43 µg par jour la quantité totale de mercure absorbée par un adulte et à 29 µg par jour celle de méthylmercure.

## 1.3. Sources anthropiques

Le mercure est naturellement présent dans l'environnement terrestre, mais le développement des activités minières et industrielles a contribué, dans une même proportion, à augmenter les teneurs en mercure dans l'écosystème.

L'exploitation de minerais a largement contribué à la contamination des milieux naturels que ce soit directement par des effluents aqueux ou des émissions atmosphériques, ou directement par l'érosion éolienne et le lessivage des sols. Le seul minerai contenant suffisamment de mercure pour une extraction industrielle est le cinabre (HgS). L'utilisation des combustibles fossiles (charbon et pétrole) et l'industrie métallurgique sont également une source importante de pollution mercurielle. Les émissions anthropiques atmosphériques annuelles mondiales de mercure sont estimées à 1.4x10<sup>6</sup> tonnes par an (Caille, 2002).

De part ses propriétés toxiques, le mercure a été utilisé pendant de nombreuses années comme composant dans les peintures anti-salissures et anti-rouille, comme fongicide et insecticide dans l'agriculture. Il est également utilisé dans le processus de production de chlore et de la soude par électrolyse chloro-alkaline, dans la fabrication d'acétaldéhyde ou dans celle de chlorure de vinyl. Il était également couramment utilisé pour extraire l'or des sols (environ 1.32 kg de mercure sont nécessaires pour extraire 1 kg d'or) (Caille, 2002).

Le mercure est, de plus, présent dans beaucoup d'appareils électriques (piles, lampes à néon, oscillateurs, lampes fluorescentes) et d'appareils de mesures (baromètres, thermomètres, manomètres).

## 1.4. Cycle biogéochimique du mercure en milieu aquatique

Le mercure de source anthropique ou naturelle sous forme de  $\text{Hg}^0$  est volatil. Il est oxydé lors du dépôt (dans la pluie ou à la surface des eaux). Le  $\text{Hg(II)}$  de façon générale se complexe dans les milieux naturels et au sein de la colonne où il subit un certain nombre de réactions (déméthylation, réduction en  $\text{Hg}^0$ ). Mais il peut aussi, sous forme particulaire sédimenter. C'est le comportement du mercure au sein de la colonne sédimentaire qui nous intéresse lors de cette étude.

Dans le milieu aquatique, le mercure est impliqué dans deux réactions principales qui utilisent le même réactif,  $\text{Hg(II)}$  : la réduction et la méthylation. La première réaction a pour conséquence un recyclage du mercure via l'atmosphère, la seconde favorise sa bioaccumulation dans les réseaux trophiques.

La méthylation du mercure se produit dans des conditions environnementales différentes et seront détaillées dans le paragraphe suivant. Elle est le fait des bactéries sulfato-réductrices actives en milieu suboxiques. Par le jeu de la diffusion et surtout de la remise en suspension des sédiments de surface, une partie de ce méthylmercure est périodiquement transférée dans la colonne d'eau. Cette source est à considérer dans la bioaccumulation du méthylmercure dans l'écosystème. Tous ces phénomènes sont résumés figure 1.1.

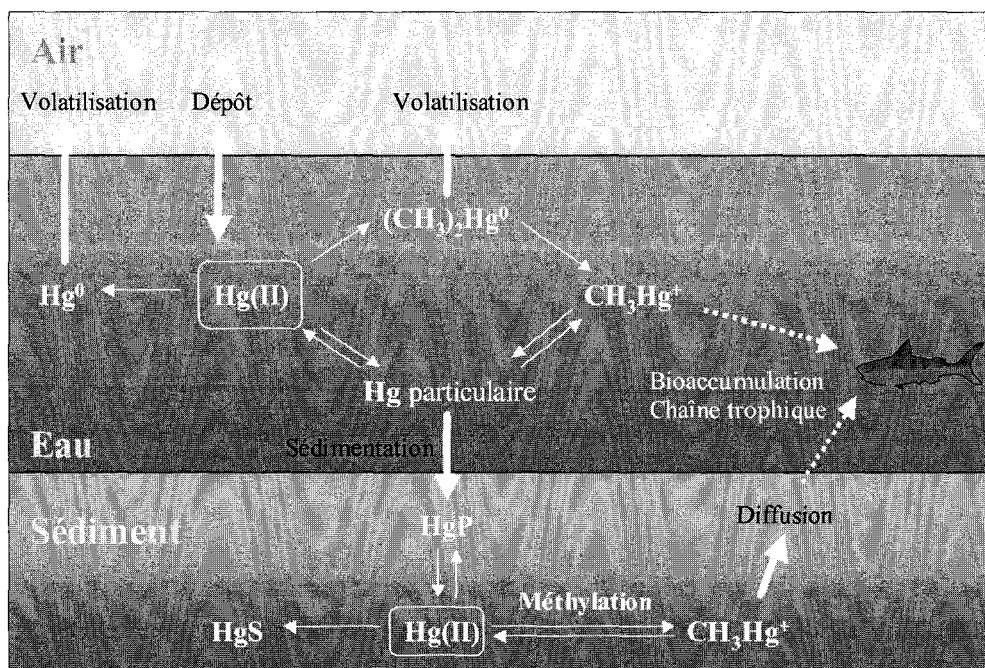


Figure 1.1. Cycle biogéochimique du mercure (d'après Cossa et Ficht, 1999).

### 1.4.1. Spéciation du mercure en phase dissoute

Dans les eaux oxiques, les composés du mercure divalent sont dominants. Cependant dans les eaux de surface, le mercure divalent n'est pas présent comme un ion libre ( $\text{Hg}^{2+}$ ), il sera complexé en quantités variables aux hydroxydes ou aux chlorures en fonction du pH et de la salinité ambiante (concentration en chlorures) (Morel *et al.*, 1998). Dans le cas des eaux douces, la spéciation du mercure inorganique est dominée par trois complexes non chargés qui sont  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HgOHCl}$  et  $\text{HgCl}_2$  dont la prédominance dépend du pH environnant. Pour une concentration croissante en ions chlorures, le mercure divalent forme des complexes  $\text{HgCl}^+$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_3^-$  et  $\text{HgCl}_4^{2-}$ . Dans l'eau de mer, ces deux dernières formes seront principalement rencontrées. De la même façon, le monométhylmercure (MMHg) forme dans les eaux oxiques en fonction de leur salinité des chlorocomplexes ( $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ) ou des hydroxocomplexes ( $\text{CH}_3\text{HgOH}$ ).

Sous des conditions anoxiques, la spéciation du mercure dissous aussi bien inorganique qu'organique est contrôlée par le soufre (Morel *et al.*, 1998). A de fortes concentrations en sulfures, comme par exemple dans les eaux interstitielles, le mercure peut former des complexes solubles bi- ou polysulfurés comme  $\text{Hg}(\text{SH})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{SH})\text{S}^-$ ,  $\text{HgS}_2^{2-}$  ou enfin  $\text{Hg}(\text{S}_x)_2^{2-}$  dont la solubilité est plus élevée que celle des monosulfures. Le monométhylmercure forme aussi des complexes stables avec le soufre dont le plus important rencontré est de la forme  $\text{CH}_3\text{HgSH}^-$ .

La spéciation du mercure dans les eaux naturelles semble cependant être plutôt dominée par les complexes organiques. Plusieurs études en milieux estuariens indiquent en effet que le mercure dissous est principalement associé avec la matière organique dissoute présente dans le milieu. Aussi des associations particulièrement fortes existent entre le mercure et les groupes thiols (-RSH) des substances humiques (Wallschlager *et al.*, 1998b). Dans les eaux douces, plus de 90 % du mercure est complexé avec la matière organique et plus de 70 % du méthylmercure est probablement également lié au carbone organique dissous (Coquery, 1994). Dans l'eau de mer, la proportion de mercure associée aux substances humiques sera le résultat d'une compétition entre la concentration en matière organique dissoute et les ions chlorures. Dans les eaux anoxiques, la présence de matière organique aura également un effet sur la spéciation du mercure. Certains auteurs (Ravichandran *et al.*, 1999) ont montré que la complexation des sulfures par la matière organique inhiberait la formation de sulfure mercurique particulière.

### 1.4.2. Spéciation du mercure en phase solide

Dans la phase sédimentaire, le mercure comme la plupart des métaux traces est fixé préférentiellement aux particules fines qui ont une plus grande surface spécifique. Les concentrations en mercure dans les sédiments, répertoriées lors de nombreuses études, dépendent ainsi de la fraction de fines particules présente dans le sédiment (Bartlett et Craig, 1981 ; Bogner, 1996).

Le mercure peut former des complexes très stables avec des ligands organiques variés, ce qui explique les fortes corrélations observées avec la matière organique particulaire. Dans divers systèmes des corrélations positives ont été reportées entre le mercure (ou méthylmercure) et la quantité de matière organique (Bartlett et Craig, 1981 ; Mikac *et al.*, 1999 ; Leermakers, 1998).

En milieu oxygène, les oxydes de fer et de manganèse participent également à l'adsorption du mercure inorganique et du méthylmercure (Cossa et Gobeil, 2000 ; Gobeil et Cossa, 1993). Pour les sédiments anoxiques, la spéciation du mercure est en revanche contrôlée par les sulfures. Huerta-Diaz et Morse (1992) ont montré une association entre le mercure et le monosulfure de fer (FeS) ou la pyrite (FeS<sub>2</sub>). Bien que la formation de HgS dans le sédiment soit sujette à caution depuis de récentes études (Morse et Luther III, 1999), le sulfure mercurique (HgS) est considéré comme la forme principale de mercure minéral insoluble dans les systèmes aquatiques et anoxiques. Cependant en présence d'un excès d'ions sulfures, des complexes solubles comme HgS<sub>2</sub><sup>2-</sup> (Paquette et Helz, 1997) peuvent être formés.

### 1.4.3. Répartition du mercure dans le sédiment

Les tableaux 1.1. et 1.2. ci-dessous regroupent les concentrations en mercure total et méthylmercure particulaire et dissous ainsi que les pourcentages de méthylmercure rencontrés dans divers sédiments d'eaux douces, marins et estuariens.

Eaux interstitielles	(HgT) <sub>D</sub> ng.l <sup>-1</sup>	(MMHg) <sub>D</sub> ng.l <sup>-1</sup>	% (MMHg) <sub>D</sub>	Référence
<b>Eaux douces</b>				
Everglades (Floride)	5.0 - 15.0	< 0.05 - 0.7		Gilmour <i>et al.</i> , 1998
<b>Estuariennes</b>				
Seine (France)	35 - 370	< 2.0 - 6.0		Mikac <i>et al.</i> , 1999
Golfe du S <sup>t</sup> -Laurent (Canada)	5.0 - 15.0	1.0 - 2.8	25.0	Cossa et Gobeil, 2000
	0.5 - 12.8			Gobeil et Cossa, 1993
	7.0 - 110.0		10.0 - 20.0	Gagnon <i>et al.</i> , 1996
Fjord de Saguenay (Canada)	13 - 508	0.3 - 10.0		Gagnon <i>et al.</i> , 1996
<b>Marines</b>				
Baie de Lavaca (Texas)	1.6 - 20.0	0.08 - 240	41 ± 33	Bloom <i>et al.</i> , 1999
Baie de Trieste (Slovénie)	1.2 - 6.8	0.15 - 5.90		Hines <i>et al.</i> , 2001
	2.0 - 115.0	0.1 - 10.0	17.0	Covelli <i>et al.</i> , 2001

**Tableau 1.1.** Concentrations en mercure total (HgT)<sub>D</sub>, méthylmercure (MMHg)<sub>D</sub> et pourcentages de méthylmercure (% MMHg)<sub>D</sub> dans les eaux interstitielles de sédiments d'eaux douces, estuariens ou marins.

Sédiments	(HgT) <sub>P</sub> (µg.kg <sup>-1</sup> )	(MMHg) <sub>P</sub> (µg.kg <sup>-1</sup> )	% (MMHg) <sub>P</sub>	Référence
<b>Eaux douces</b>				
Everglades (Floride)	50 - 400	< 0.1 - 5.0	< 0.2 - 2.0	Gilmour <i>et al.</i> , 1998
<b>Estuariens</b>				
Escaut (Belgique)	30 - 1800	10 - 22	1.0 - 1.5	Leermakers, 1998
Loire (France)	36 - 227 120 ± 57	< 0.03 - 0.3 0.2 ± 0.1	0.15 ± 0.07	Coquery, 1994
Seine (France)	300 - 1000 460 ± 140	0.1 - 6.0 2.3 ± 1.0	0.1 - 2.0 0.5 ± 0.2	Mikac <i>et al.</i> , 1999
Fjord de Saguenay (Canada)	150 - 9500	2.9 - 35.0	< 1.0	Gagnon <i>et al.</i> , 1996
Golfe du S <sup>t</sup> -Laurent (Canada)	100 - 520 230 - 600			Gobeil et Cossa, 1993 Gagnon <i>et al.</i> , 1996
<b>Marins</b>				
Baie de Lavaca (Texas)	200 - 12000	0.8 - 10.3	0.65 ± 0.34	Bloom <i>et al.</i> , 1999
Baie de Chesapeake (USA)	10 - 3230	0.1 - 10.		Mason et Lawrence, 1999
Baie de Trieste (Slovénie)	840 - 47800 64 - 30380	0.09 - 4.86 0.2 - 60.1	0.3 - 1.0	Hines <i>et al.</i> , 2001 Covelli <i>et al.</i> , 2001

**Tableau 1.2.** Concentrations en mercure total (HgT)<sub>P</sub>, méthylmercure (MMHg)<sub>P</sub> et pourcentages de méthylmercure (% MMHg)<sub>P</sub> dans la phase particulaire de sédiments d'eaux douces, estuariens ou marins.

Les teneurs naturelles de mercure dans les sédiments sont généralement déterminées à partir de sédiments profonds qui correspondent à l'ère préindustrielle. Gobeil et Cossa (1993) pour des sédiments en provenance de l'estuaire du Saint-Laurent ont déterminé des niveaux "naturels" en mercure de l'ordre de 30 µg.kg<sup>-1</sup>. De la même façon dans la mer Adriatique, Fabbri *et al.* (2001a) ont estimé cette concentration à 20 µg.kg<sup>-1</sup>.

Dans les zones fluviales et côtières, la gamme de concentration en mercure total des sédiments de surface est beaucoup plus importante. Les plus fortes concentrations sont mesurées à proximité d'industries, en particulier celles de production de chlore et de soude, et des activités d'exploitation de minerais (cinabre). Dans ces zones, les concentrations peuvent atteindre plusieurs dizaines de mg.kg<sup>-1</sup> (Kwokal *et al.*, 2002 ; Bilinski *et al.*, 2001 ; Horvat *et al.*, 1999) voire plusieurs centaines de mg.kg<sup>-1</sup> (Fabbri *et al.*, 1998 ; Martin-Doimeadios, 2000).



## 1.5. Méthylation du mercure

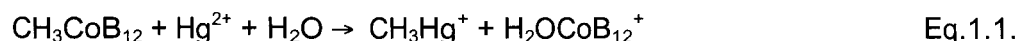
### 1.5.1. Processus de méthylation et déméthylation

Bien que la production de méthylmercure soit possible dans les eaux de surface par déméthylation partielle du diméthylmercure (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg, celle-ci intervient essentiellement sous des conditions anoxiques que ce soit dans les eaux de fond ou dans le sédiment (Morel *et al.*, 1998). Gilmour et Henry (1991) ont montré des taux de méthylation plus importants dans les sédiments que dans la colonne d'eau.

C'est dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire où l'anoxie apparaît généralement que le maximum de méthylation est observé. La production de méthylmercure dans les sédiments peut se faire selon des mécanismes abiotiques et / ou microbiologiques. L'importance relative des deux processus est mal connue, il est cependant admis que l'essentiel de la méthylation du mercure est microbienne (Ullrich *et al.*, 2001).

#### 1.5.1.1. Biométhylation

La méthylation du mercure, c'est à dire le transfert d'un groupe méthyl à partir de composés organiques vers l'ion mercure (Hg<sup>2+</sup>) est un processus incluant un carbanion fortement instable dans l'eau (Morel *et al.*, 1998). Dans l'environnement, de nombreuses molécules sont potentiellement donneuses d'un groupe méthyl. La méthylcobalamine (CH<sub>3</sub>CoB<sub>12</sub>), dérivée de la vitamine B<sub>12</sub> est cependant le seul agent méthylant identifié capable de transférer un groupe méthyl sur l'ion mercurique (Ullrich *et al.*, 2001) :



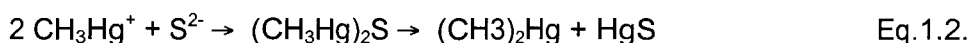
La méthylcobalamine est un produit de synthèse biologique de nombreux micro-organismes rencontrés dans les sédiments oxiques, sub-oxiques et anoxiques. Toutefois c'est sous des conditions anaérobies que les bactéries sulfato-réductrices (BSR) ont été identifiées comme les principaux agents de la méthylation biotique du mercure inorganique (Compeau et Bartha, 1985) par l'intermédiaire de ce dérivé vitaminé. Il est ainsi généralement admis que les bactéries sulfato-réductrices sont les principales responsables de la méthylation dans les sédiments anoxiques riches en matière organique.

#### 1.5.1.2. Méthylation abiotique

Un certain nombre de réactions abiotiques, viennent s'ajouter aux mécanismes mentionnés ci-dessus, et peuvent aboutir à la formation de méthylmercure. Dans les milieux qui permettent une pénétration suffisante de la lumière, Morel *et al.* (1998) évoquent la possible méthylation abiotique du mercure par des acides humiques via des réactions photochimiques. Une méthylation par les substances humiques contenues dans les sédiments a été également rapportée par Pelletier (1995).

### 1.5.1.3. Déméthylation

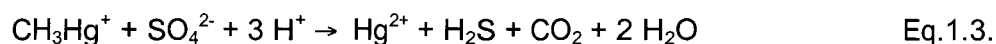
Parallèlement à la méthylation du mercure inorganique, le méthylmercure peut se dégrader au sein même du sédiment par des processus également biotiques et / ou abiotiques. Ainsi dans les sédiments riches en sulfures, le mercure organique peut se décomposer chimiquement en sulfures mercuriques et en diméthylmercure (Bartlett et Craig, 1981) :



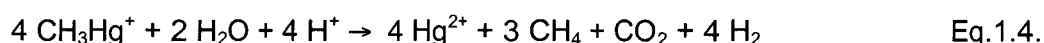
Dans les systèmes sédimentaires, la déméthylation du mercure est cependant principalement un procédé microbien. La résistance des bactéries au méthylmercure ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) est principalement due à la présence du gène *merB* dans leur matériel génétique (Osborn *et al.*, 1997). Il code pour un composé MerB, une lyase organomercurielle qui a pour particularité de scinder la liaison carbone-mercure. Du méthane et des ions mercurique ( $\text{Hg}^{2+}$ ) sont ainsi produits par la dégradation du méthylmercure. Sous l'action d'une réductase mercurique appelée MerA, les ions  $\text{Hg}^{2+}$  sont ensuite réduits en mercure élémentaire ( $\text{Hg}^0$ ).

La déméthylation par voie oxydative est également observée chez certaines bactéries sulfato-réductrices (Eq.1.3.) et méthanogènes (Eq.1.4.) aboutissant dans les deux cas à la formation de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) (Caille, 2002) :

*Cas des bactéries sulfato-réductrices :*



*Cas des bactéries méthanogènes :*



Notons que les deux processus de méthylation et déméthylation ont lieu distinctement ou simultanément dans le système sédimentaire. Aussi il est important de préciser que les concentrations en méthylmercure observées ne sont pas le simple résultat de la production de méthylmercure dans le sédiment mais le résultat net de ces deux processus.

## 1.5.2. Facteurs influençant la méthylation

### 1.5.2.1. Le mercure total

La disponibilité du mercure pour la méthylation bactérienne a été longtemps été considérée comme proportionnelle à la concentration en mercure divalent (II) dissous. Cependant, l'assimilation microbienne du mercure implique un transport diffusif à travers les membranes bactériennes qui sont généralement plus perméables aux molécules non chargées (Benoit *et al.*, 1998). Ainsi la biodisponibilité en mercure serait en fait contrôlée par des complexes solubles et neutres du mercure (Ullrich *et al.*, 2001).

$\text{HgCl}_2$  est certainement la principale forme chimique du mercure absorbée par les cellules dans les eaux oxiques (Morel *et al.*, 1998). En revanche, pour les environnements anoxiques, les complexes dissous non chargés tels les sulfures mercuriques  $\text{HgS}^0$ , les bisulfures  $\text{Hg}(\text{HS})_2^0$  ou encore les polysulfures  $\text{HgS}_n^0$  seraient plus assimilables par les bactéries (Benoit *et al.*, 1999 et 2001).

Lors d'ajouts dosés de  $\text{HgCl}_2$  dans le sédiment, Chen *et al.* (1996) ont rapporté une augmentation des taux de méthylation du mercure jusqu'à une valeur équivalente de  $15.3 \text{ mg Hg.kg}^{-1}$ . Pour des concentrations en mercure plus importantes, une inhibition de la méthylation a été mise en évidence. Gilmour et Henry (1991) ont également observé que les sédiments fortement contaminés en mercure présentaient les plus forts taux de déméthylation. Ces résultats suggèrent que de fortes teneurs en mercure inorganiques entraînent une diminution de la production de MMHg voir même la déméthylation. Le fait que la formation nette de méthylmercure soit inversement proportionnelle à la teneur totale de mercure particulaire est certainement une des raisons qui explique que les niveaux de concentrations du MMHg excèdent rarement 1.0 % du mercure total (Ullrich *et al.*, 2001).

### 1.5.2.2. La matière organique

La disponibilité des nutriments est également un facteur qui va contrôler la méthylation du mercure dans les environnements aquatiques. L'augmentation simultanée des concentrations en méthylmercure et en carbone organique est souvent observée, révélant une bonne corrélation entre la matière organique contenue dans le sédiment et la concentration de méthylmercure (Furutani et Rudd, 1980). Les apports importants de matière organique de la colonne d'eau vers le compartiment sédimentaire ont pour effet de stimuler l'activité bactérienne dans les sédiments de surface. Les taux de méthylation et de sulfato-réduction correspondant sont en conséquent plus importants dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire (Covelli *et al.*, 2001 ; Gilmour *et al.*, 1998). Cependant, ces mêmes apports de matière organique peuvent générer une augmentation des processus biotiques de déméthylation, si bien que la corrélation entre les concentrations de méthylmercure et de carbone organique dans les environnements riches en matière organique n'est pas systématique (Mason et Lawrence, 1999 ; Mikac *et al.*, 1999). D'autre part, la dégradation de la matière organique au sein même du sédiment entraîne la dissolution des oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse (en réduisant le potentiel d'oxydo-réduction) et du mercure associé, favorisant ainsi sa méthylation (Gagnon *et al.*, 1997 ; Cossa et Gobeil, 2000).

Le rôle du carbone organique dissous (COD) sur la méthylation du mercure est également double : si sa présence entraîne de façon générale une stimulation de l'activité bactérienne, elle a pour effet de réduire la disponibilité du mercure inorganique par complexation et donc son potentiel de méthylation biotique (Ullrich *et al.*, 2001). D'un autre côté, la présence de carbone organique dissous améliore de façon significative la solubilité de  $\text{HgS}$  (Ravichandran *et al.*, 1998) et permet d'éviter également la précipitation et l'agrégation du mercure sous forme de sulfure mercurique, considéré non disponible pour les bactéries (Ravichandran *et al.*, 1999).

### **1.5.2.3. Les conditions d'oxydoréduction**

La méthylation du mercure peut se produire dans des environnements aérobies et anaérobies, si elle est respectivement abiotique ou bactérienne. Cependant comme la déméthylation bactérienne est favorisée en milieu oxygène (Compeau et Bartha, 1984; Ramlal *et al.*, 1986), les teneurs en méthylmercure sont généralement plus importantes dans les sédiments anoxiques. Dans les estuaires de Mersey et du Clyde (U.K.), Barlett et Craig (1981) ont observé la présence de MMHg uniquement dans les sédiments réducteurs. Selon les mêmes auteurs, la méthylation du mercure serait maximale dans ces sédiments pour des potentiels compris entre 0 et -100 mV. Compeau et Bartha (1984) ont montré, eux, que cette même méthylation était favorisée dans les sédiments estuariens montrant un potentiel redox proche de -220 mV. Toutefois, dans la colonne sédimentaire, les concentrations en méthylmercure sont plus importantes dans les sédiments de surface modérément anoxiques et déclinent rapidement avec la profondeur où les conditions réductrices deviennent plus strictes (Hines *et al.*, 2000; Bloom *et al.*, 1999 ; Hintelmann et Wilken, 1995) : les sulfures dissous présents dans de tels environnements limitent la disponibilité du mercure inorganique et par conséquent sa méthylation. La méthylation du mercure se produit donc essentiellement dans la zone appelée "anaérobie-oxydante" où ni l'oxygène, ni les sulfures ne sont présents.

### **1.5.2.4. Les cycles du fer et du manganèse**

Dans les couches superficielles oxygènes des sédiments marins, le mercure est essentiellement associé à la matière organique et aux oxydes et hydroxydes de fer et / ou de manganèse. Ces associations ont pour effet de limiter les concentrations en mercure dissous dans les eaux interstitielles (Cossa et Gobeil, 2000 ; Gobeil et Cossa, 1993). Les plus fortes concentrations de mercure dissous sont observées en revanche au niveau de l'horizon réduit, à cause de la dissolution de ces hydroxydes. Gobeil et Cossa (1993) ont ainsi montré que les concentrations en mercure et fer dissous augmentaient simultanément, juste en dessous de l'interface eau-sédiment à l'endroit même où la concentration en méthylmercure est maximale. De plus, la présence de fer et de manganèse, dans les premiers centimètres du sédiment, limite la quantité de HS<sup>-</sup> dissous (Gagnon *et al.*, 1996). Ces sulfures, produit de l'activité des bactéries sulfato-réductrices, inhibent la méthylation du mercure en limitant sa disponibilité.

### **1.5.2.5. La salinité**

Le taux de méthylation dans les sédiments marins ou estuariens est généralement plus faible que celui des sédiments d'eau douce (Compeau et Bartha, 1987). La salinité est souvent évoquée pour expliquer cette différence. Ces mêmes auteurs ont en effet observé une forte anti-corrélation entre la salinité et la disponibilité du mercure dans les sédiments. Cette inhibition de la méthylation du mercure par la salinité apparaît particulièrement prononcée lorsque les conditions sont réductrices.

Les effets négatifs de la salinité semblent liés à la production bactérienne de sulfures à partir des sulfates. A faible concentration (cas des eaux douces), les sulfates stimulent à la fois la sulfato-réduction et la méthylation (Compeau et Bartha, 1987; Gilmour *et al.*, 1998) tandis que pour des plus fortes teneurs (cas des eaux estuariennes et marines), l'accumulation des sulfures générés par les bactéries sulfato-réductrices interfère sur la disponibilité en mercure et limite donc la production de méthylmercure. Gilmour et Henry (1991) proposent ainsi une concentration optimale de sulfates comprise entre 0.2 et 0.5 mM (19.2 à 42.0 mg.l<sup>-1</sup>) favorisant la méthylation du mercure : au dessus de cette valeur, la méthylation semble inhibée et en dessous les sulfates deviennent limitants pour les processus de méthylation et de sulfato-réduction. Compeau et Bartha (1987) rapportent cependant la présence d'une méthylation pour des sédiments marins présentant des teneurs en sulfates de l'ordre de 19.5 mM (1.9 g.l<sup>-1</sup>).

#### **1.5.2.6. Les sulfures**

La chimie du soufre intervient par de nombreux aspects sur la méthylation du mercure. Si un apport limité en sulfates stimule l'activité bactérienne de sulfato-réduction, l'effet des sulfures produits sur la méthylation n'est pas négligeable. De nombreuses études montrent que de fortes concentrations en sulfures entraînent une inhibition de la formation de mercure organique au sein du sédiment. De nombreux auteurs (Craig et Moreton, 1986 ; Gilmour *et al.*, 1998 ; Benoit *et al.*, 1998) ont en effet observé une anticorrélation entre les concentrations en sulfures et en méthylmercure (MMHg) particulaires présents dans le sédiment. Bartlett et Craig (1981) pour les estuaires de Clyde et de Mersey ont rapporté une augmentation des teneurs en méthylmercure (MMHg) jusqu'à une concentration optimale en sulfures particulaires d'environ 5800 mg S.kg<sup>-1</sup>. Au delà, les niveaux de MMHg formés semblent diminuer rapidement. Quelques années plus tard, Craig et Moreton (1986) ont défini pour plusieurs autres estuaires une concentration limite comprise entre 2000 et 3000 mg.kg<sup>-1</sup>. Cependant même si la production de méthylmercure est reconnue comme fortement réduite en présence d'importantes concentrations de sulfures, certaines études démontrent qu'elle ne peut être complètement inhibée. Aussi de fortes concentrations en MMHg sont souvent mesurées dans des milieux sédimentaires très réducteurs (Mason *et al.*, 1993).

L'inhibition des processus de méthylation par les sulfures est généralement expliquée par une diminution de la solubilité et donc de la disponibilité en mercure inorganique dissous par précipitation de HgS. Il apparaît cependant que des concentrations en mercure inorganique dissous importantes sont observées dans des eaux interstitielles de sédiments anoxiques contenant des sulfures. La présence de sulfures en excès dans certains cas, semble donc accroître la solubilité du mercure par formation de complexes de sulfures solubles (Paquette et Helz, 1997 ; Gagnon *et al.*, 1997 ; Benoit *et al.*, 1998 ; Bloom *et al.*, 1999). Par ailleurs d'après Benoit *et al.* (1998), le manque de relation entre les concentrations en mercure dissous et la production de méthylmercure suggère que Hg(II) ne correspond pas à la principale espèce méthytable du mercure. Ces mêmes auteurs expliquent que la présence de sulfures affecte la méthylation par contrôle de la spéciation du mercure dissous et non par contrôle de sa concentration totale.

Ils suggèrent en effet que la disponibilité en mercure dans le sédiment est dépendante des concentrations en complexes mercuriels neutres et dissous, tel que  $\text{HgS}^0$ , qui sont capables de diffuser facilement à travers les membranes cellulaires. Aussi la méthylation se trouve alors inhibée par la formation de complexes sulfurés chargés ( $\text{HgS}_2^{2-}$ ) et moins assimilables. L'effet des polysulfures sur le processus de formation de méthylmercure n'est néanmoins encore pas clairement établi.

#### **1.5.2.7. Le cycle saisonnier**

Il a été observé fréquemment que les taux de méthylation dans les systèmes aquatiques présentent un maximum au milieu ou la fin de l'été (Hintelmann et Wilken, 1995) ou au moment du printemps (Bloom *et al.*, 1999). La température est un facteur de contrôle important des processus à la fois de méthylation et de déméthylation. Alors que des températures modérées vont favoriser la méthylation, des études ont montré que les mécanismes de dégradation du MMHg sont, eux, stimulés pour les plus faibles températures des mois hivernaux (Ramlal *et al.*, 1993).

Les variations saisonnières observées pour la production de MMHg ne sont cependant pas simplement liées à l'effet de la température. Pendant les mois d'été, l'apport de matière organique fraîche issue de la production primaire joue pour beaucoup sur la stimulation de l'activité bactérienne (Ullrich *et al.*, 2001 ; cf. *paragraphe 1.5.2.2.*). C'est donc l'effet combiné de l'augmentation de la production de MMHg lors des mois d'été et de l'augmentation de sa dégradation pendant les mois d'hiver qui explique la différence observée dans la production nette de MMHg en fonction des saisons.

#### **1.5.2.8. Le pH**

L'effet du pH est particulièrement important pour les environnements aquatiques d'eau douce soumis à des pluies acides, engendrant une méthylation dans la colonne d'eau (Gilmour et Henry, 1991). Les sédiments représentant un milieu tamponné par la présence importante de carbonates sont, eux, moins soumis aux variations de pH. Ullrich *et al.* (2001) rapporte cependant une augmentation de la production de méthylmercure au niveau de l'interface eau-sédiment oxygène pour des valeurs de pH qui diminuent. Au contraire dans les sédiments anoxiques, la production nette de mercure organique décroît généralement pour des valeurs plus faibles de pH. Cette décroissance serait liée à la fois à l'appauvrissement des eaux interstitielles en mercure inorganique disponible dû à l'augmentation des sites d'adsorption sur les particules constituant le sédiment mais également à l'augmentation de l'activité de déméthylation.



## Chapitre 2

# Matériels et méthodes

---

Ce chapitre regroupe les traitements et les analyses appliqués à l'étude des sédiments de l'estuaire de la Seine et de la baie de Kaštela. La complexité du sédiment implique une méthode rigoureuse de prélèvement et de traitement des échantillons qui est développée dans une première partie. Les méthodes analytiques de spéciation du mercure et du soufre dans les phases dissoutes et particulaires des carottes sédimentaires sont ensuite détaillées. Dans un dernier temps, d'autres analyses que nous avons choisi de moins détailler sont présentées brièvement : analyse du carbone, des métaux (Hg excepté) ainsi que la détermination du potentiel d'oxydoréduction (Eh) et du pH.

Lors de ce travail, une étude a été réalisée sur les extractions spécifiques du mercure appliquées au sédiment. L'ensemble des résultats est présenté dans le chapitre 3. La méthodologie de ce type d'extractions étant particulière, les différents protocoles appliqués pour cette étude sont détaillés dans le même chapitre (*Chapitre 3. Extractions spécifiques du mercure*).

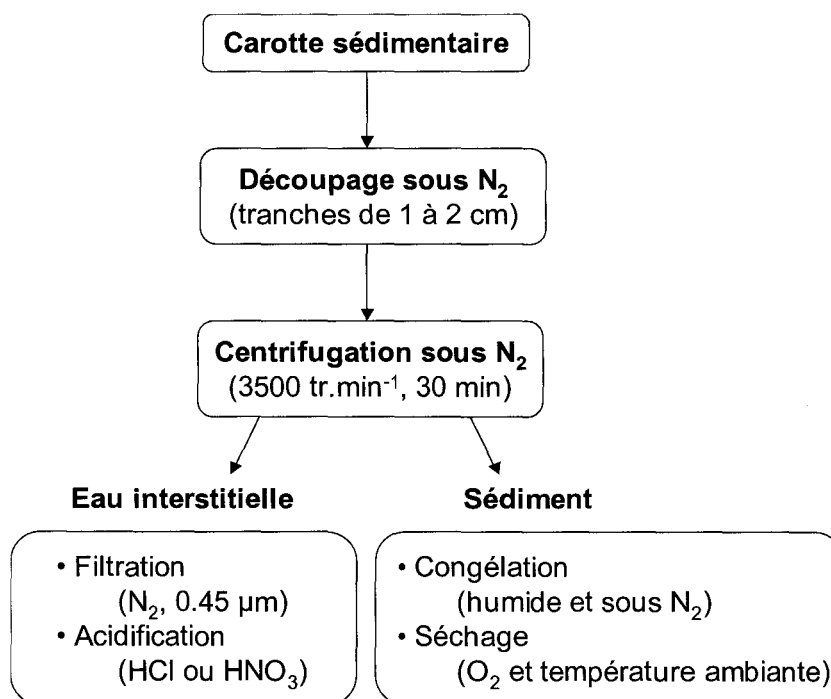


## 2.1. Echantillonnage et prétraitements

### 2.1.1. Prélèvements de sédiments

Nous proposons au cours de ce travail, d'étudier les différents facteurs influençant le comportement du mercure et plus particulièrement le méthylmercure (MMHg) au sein de différents types de sédiments. Pour cela, nous avons choisi de diriger une partie de nos efforts sur les interactions entre le mercure et les sulfures présents dans les sédiments. Lors du prélèvement de milieux réducteurs, nous savons que la moindre entrée d'oxygène dans une portion de sédiment anoxique est susceptible de modifier fortement les concentrations d'espèces sensibles aux conditions redox, comme le sont les sulfures ou le fer et le manganèse dissous, et de modifier les spéciations établies en équilibre. Les prélèvements de sédiments pour cette étude ont donc nécessité une précaution supplémentaire à savoir la préservation de l'anoxie des échantillons.

Pour répondre à tous ces impératifs, le carottage et le conditionnement des échantillons sédimentaires ont été effectués selon un protocole mis au point au Laboratoire de Chimie Analytique et Marine par Martin (1996). L'échantillonnage étant réalisé entièrement sous atmosphère inerte ( $N_2$ ) permet ainsi de conserver au mieux les équilibres établis entre les différentes phases et d'éviter l'oxydation des carottes sédimentaires. Les différentes étapes sont représentées figure 2.1.



**Figure 2.1.** Description de la méthode de prélèvement et traitement des échantillons sédimentaires utilisée lors de cette étude.

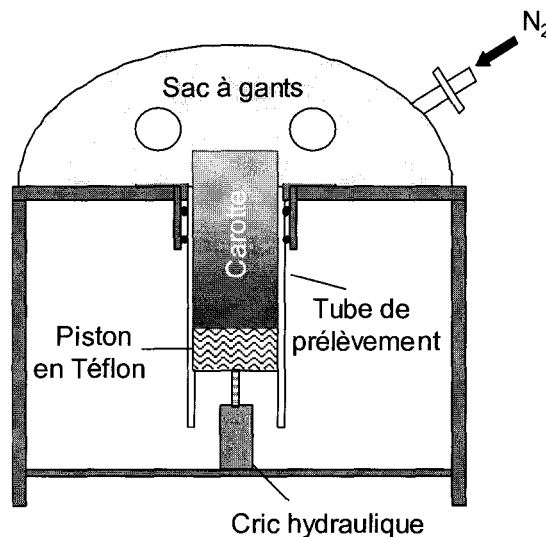
Pour les sites placés en zones intertidales comme les vasières de l'estuaire de la Seine, les carottes sédimentaires ont été prélevées durant le jusant alors que le sédiment était découvert, à l'air libre.

Pour les zones plus profondes de la baie de Kaštela en mer Adriatique, le site ne se découvrant jamais, les prélèvements ont été réalisés grâce à l'intervention d'un plongeur.

En règle générale, les carottes ont été prélevées dans des tubes en polycarbonate de 9.3 cm de diamètre et de 30 cm de longueur. Lors de chaque campagne de prélèvements, au moins 2 carottages ont été accomplis simultanément sur le même site. La première carotte a servi à l'extraction des eaux interstitielles. C'est aussi à partir de celle-ci que l'ensemble des analyses de spéciation du mercure et du soufre a été entreprise. La deuxième carotte a permis la mesure du pH et du potentiel d'oxydoréduction. Des carottes supplémentaires ont été, pour quelques campagnes, prélevées pour l'analyse de radio-isotopes et / ou pour déterminer la répartition granulométrique de la phase particulaire. Nous présentons ici l'ensemble des méthodes expérimentales appliquées lors de cette étude. Les campagnes et analyses réalisées pour chacun des sites sont détaillées dans les introductions des chapitres 4 et 5.

### 2.1.2. Carottage et découpage

Les carottiers sont enfoncés verticalement sur une surface la plus petite possible de façon à s'affranchir au maximum de l'hétérogénéité du terrain. Dans le but de conserver au mieux l'anoxie éventuelle des sédiments, les tubes sont bouchés au-dessus par un couvercle et au-dessous par un piston en Téflon. Immédiatement après le prélèvement, les carottes (exceptée celle destinée à la mesure du pH et du potentiel d'oxydoréduction), sont alors découpées sur le site à l'aide du dispositif présenté ci-dessous figure 2.2.



**Figure 2.2.** Table de découpage des carottes sédimentaires sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>).

Ce dispositif permet d'extruder progressivement le sédiment à l'aide d'un cric hydraulique qui fait remonter le piston. Il est alors possible de débiter chaque carotte en tranche d'épaisseur variable selon la stratégie d'étude. La table de découpage est de plus munie d'un sac à gant rempli d'azote (N<sub>2</sub>) pour que le découpage soit effectué à l'abri de l'oxygène.

Les tranches sont ensuite introduites dans des sachets fermés hermétiquement ou dans des tubes à centrifuger, préalablement purgés à l'azote, en vue d'extraire l'eau interstitielle.

### 2.1.3. Extraction de l'eau interstitielle et conditionnement des échantillons

Au laboratoire, les sachets de sédiment sont immédiatement congelés alors que les tubes sont centrifugés à  $3500 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant 30 minutes de façon à séparer la phase solide de l'eau interstitielle. En restant toujours sous azote, le surnageant est ensuite filtré par pression, à l'aide de seringues au bout desquelles vient se connecter un élément de filtration (Millipore, Swinnex). Les filtres utilisés sont en acétate de cellulose (Millipore ou Sartorius, diamètre : 25 mm). L'eau interstitielle ainsi isolée est divisée en trois fractions : (i) une première fraction est acidifiée par  $\text{HNO}_3$  et conservée à  $5^\circ\text{C}$  jusqu'à l'analyse du fer, du manganèse et des sulfates ; (ii) une deuxième partie également acidifiée par  $\text{HNO}_3$  est congelée sous  $\text{N}_2$  jusqu'à l'analyse du mercure total ( $\text{HgT}$ )<sub>D</sub> ; et enfin (iii) la dernière et troisième fraction est acidifiée par  $\text{HCl}$  et congelée sous  $\text{N}_2$  jusqu'à l'analyse du méthylmercure dissous. De façon générale, l'acidification des échantillons est réalisée en injectant un volume d'environ  $100 \mu\text{L}$  d'acide concentré ( $\text{HCl}$  ou  $\text{HNO}_3$ ) pour  $20 \text{ mL}$  d'eau interstitielle ( $\text{pH} \sim 1$ ).

Une partie de la phase solide récupérée dans les tubes après centrifugation et isolation de l'eau interstitielle est mise à sécher. Les échantillons sont pour cela placés à l'air libre et à température ambiante sous des hottes à flux laminaires pendant plusieurs jours jusqu'à obtenir un poids constant. Après séchage, ils sont homogénéisés par broyage pour la spéciation du mercure ( $\text{HgT}$  et  $\text{MMHg}$ ) et du carbone ( $\text{Corg.}$  et  $\text{Cmin.}$ ). Notons que l'ensemble des analyses lors de ce travail est réalisé sur la fraction totale du sédiment.

Il est important de préciser que toutes ces différentes étapes, qui sont relativement lourdes à mettre en œuvre, ont été effectuées en moins de 24 heures pour éviter au maximum l'évolution du sédiment et surtout de l'eau interstitielle.

### 2.1.4. Matériels

L'ensemble du matériel associé au prélèvement, au découpage ainsi qu'à l'extraction de l'eau interstitielle est nettoyé soigneusement avant son utilisation. La procédure utilisée consiste successivement en un rinçage abondant à l'eau du robinet puis à l'eau Milli-Q (système Millipore), un nettoyage dans un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique dilués ( $\text{HNO}_3$  et  $\text{HCl}$  respectivement) pendant 24 heures suivi d'un rinçage dans un bain d'eau Milli-Q pendant 24 heures. Après séchage sous hotte à flux laminaires, le matériel est stocké sous plastiques scellés jusqu'à utilisation. Les godets en Téflon, utilisés pour l'extraction de l'eau interstitielle, subissent une étape préliminaire de nettoyage au détergent (Teepol).

## 2.2. Méthodes analytiques de spéciation du mercure

Les espèces du mercure que nous avons mesurées lors de cette étude sont inventoriés dans le tableau 2.1. Le paragraphe suivant détaille les protocoles qui nous ont permis la détermination des teneurs en mercure total et méthylmercure dans les phases solides et les eaux interstitielles du sédiment. Les réactifs et la préparation de l'ensemble des solutions nécessaires pour cela sont détaillés en Annexe n°1.

Forme analysée	Symbole	Description analytique
Mercure total dissous	(HgT) <sub>D</sub>	Réduction par SnCl <sub>2</sub> après filtration (0.45 µm) et irradiation sous UV.
Mercure total particulaire	(HgT) <sub>P</sub>	Digestion en milieu acide des sédiments séchés à l'air et température ambiante, puis réduction par SnCl <sub>2</sub> .
Monométhylmercure dissous	(MMHg) <sub>D</sub>	Ethylation, piégeage sur Tenax et séparation par CPG après extraction au CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> des eaux filtrées (0.45µm).
Monométhylmercure particulaire	(MMHg) <sub>P</sub>	Ethylation, piégeage sur Tenax et séparation par CPG après extraction au CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> des sédiments séchés à l'air et température ambiante.

**Tableau 2.1.** Description des espèces mercure mesurées dans les échantillons de sédiments et d'eaux interstitielles de la présente étude.

Toutes les espèces du mercure ont été détectées par spectrométrie de fluorescence atomique en vapeur froide (CV-AFS, Cold-Vapor Atomic Fluorescence Spectroscopy) après transformation en mercure élémentaire (Hg<sup>0</sup>). Les méthodes d'analyses utilisées que ce soit pour le mercure total (HgT) ou le monométhylmercure (MMHg) sont ainsi basées sur le dégazage des espèces volatiles du mercure d'une solution aqueuse, suivi de leur piégeage sur un adsorbant solide avant analyse par AFS (Bloom et Fitzgerald, 1988).

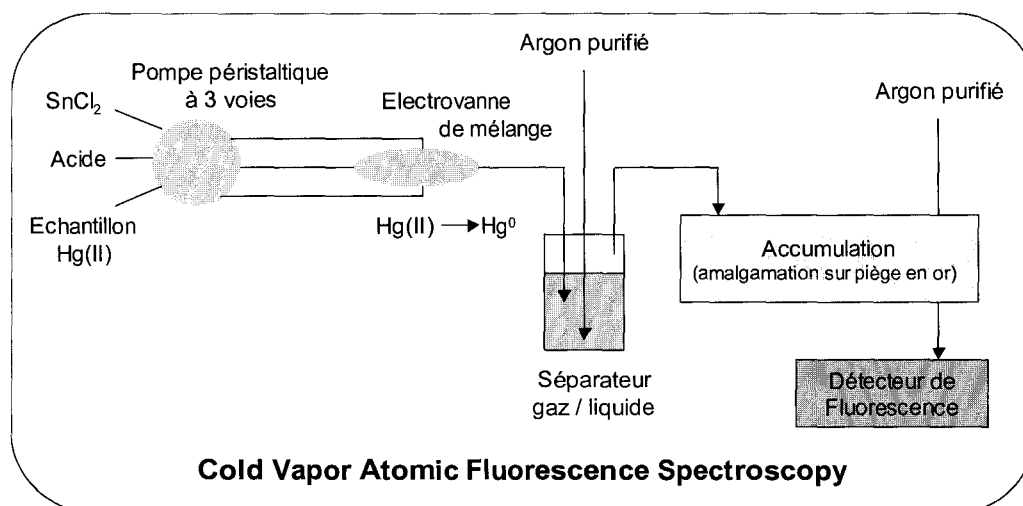
### 2.2.1. Analyse du mercure total

#### 2.2.1.1. Chaîne analytique

- Pompe péristaltique (LabCraft)
- Amalgameur (PSA 10.501, Galahad)
- Fluorimètre (PSA 10.023, Merlin)

Le chaîne d'analyse du mercure total (Galahad et Merlin Plus, PSA) se compose de deux circuits indépendants (Fig.2.3.) : (i) le circuit d'extraction, qui permet la réduction du mercure et son amalgamation sur un piège en or et (ii) le circuit de détection, qui permet la quantification du mercure élémentaire ( $\text{Hg}^0$ ) par fluorescence atomique. Les différentes étapes analytiques sont pilotées par micro-ordinateur grâce au logiciel PSA TouchStone. Il gère le systèmes des électrovannes permettant l'introduction des réactifs dans le séparateur gaz / liquide et le chauffage du piège en or.

L'ensemble du système analytique est expliqué ici brièvement. Les différentes étapes et les appareillages sont en revanche présentés en détails dans la littérature (Cossa *et al.*, 1995a ; Cossa *et al.*, 1995b).



**Figure 2.3.** Schéma du système analytique CV-AFS (Cold Vapor - Atomic Fluorescence Spectroscopy) pour l'analyse du mercure total ( $\text{HgT}$ ).

La pompe péristaltique (Fig.2.3.) entraîne l'échantillon à analyser et une solution de chlorure stanneux ( $\text{SnCl}_2$ ) vers le réacteur via l'électrovanne de mélange à des débits respectifs de 5 et 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le mercure divalent,  $\text{Hg(II)}$  présent en solution, par réaction avec le chlorure stanneux en milieu acide est réduit sous forme de mercure élémentaire ( $\text{Hg}^0$ ) volatil. Ce dernier formé au niveau du séparateur gaz / liquide est alors dégazé de la solution et transporté vers l'accumulateur. Le mercure y est alors absorbé sur un piège constitué de fils en or par amalgamation à température ambiante. Pendant toute cette période d'accumulation (1 min), le détecteur est balayé par un flux d'argon (Ar).

Le piège sur lequel le mercure a été amalgamé, est chauffé à environ  $600^\circ\text{C}$  pour libérer le  $\text{Hg}^0$ . Celui-ci est entraîné vers le fluorimètre où il est alors quantifié. L'atome de mercure arrive au fluorimètre à un niveau d'énergie fondamental ( $E_0$ ). Il est alors exposé à une radiation de longueur d'onde de 254 nm, émise par une lampe de mercure à cathode creuse. L'atome passe alors à un état excité ( $E_1$ ) qui lorsqu'il redevient stable (transition  $E_1 \rightarrow E_0$ ) émet une fluorescence à la même longueur d'onde. Le signal émis est transmis sous forme de signal électrique à un intégrateur. L'intensité de l'émission est proportionnelle à la quantité de mercure qui a traversé le faisceau de la lampe. Le piège est ensuite refroidi par un flux d'air avant l'amalgamation d'un autre échantillon.

La détermination du mercure total dans les échantillons naturels selon ce principe est valable seulement si la totalité du mercure présent initialement dans l'échantillon est converti au préalable en Hg(II). L'analyse du mercure total dans les échantillons dissous ou particuliers nécessite donc des protocoles d'oxydation du mercure. Ces derniers sont détaillés dans les deux paragraphes ci-dessous.

#### **2.2.1.2. Mercure total dissous**

Dans les échantillons liquides naturels, le mercure total forme des complexes avec la matière organique et les composés contenant du soufre, qui ne peuvent être réduits directement par le chlorure stanneux. L'oxydation en Hg(II) des eaux interstitielles filtrées et acidifiées par HNO<sub>3</sub> (0.5 – 1.0 %) a été effectuée par irradiation UV (150 W, 12 heures) dans des tubes en quartz. Les concentrations dans les solutions résultantes ont été déterminées par CV-AFS.

La minéralisation des échantillons a été également accomplie à l'aide d'un mélange KBr / KBrO<sub>3</sub> en milieu HCl pendant au minimum 12 heures (ajout de 50 µl de solution oxydante pour 10 mL d'échantillon). Avant analyse par CV-AFS, l'excès de brome est préalablement réduit par ajout d'une quantité identique de solution d'hydroxylamine (NH<sub>2</sub>OH, HCl).

#### **2.2.1.3. Mercure total particulaire**

Environ 200 mg de sédiment sec sont pesés avec précision dans des godets en Teflon (Oak Ridge) de 25 mL hermétiquement fermés. L'échantillon est alors digéré à 150°C pendant 4 heures sur une plaque chauffante en aluminium avec 10 mL d'acide nitrique concentré (HNO<sub>3</sub>). Pour vérification, à chaque série d'attaque, quelques échantillons sont également digérés dans 10 mL d'un mélange HNO<sub>3</sub> : HCl (9 : 1). Après minéralisation, les solutions refroidies sont amenées à 20 mL par ajout d'eau Milli-Q et sont centrifugées pendant 10 min à 2000 tr.min<sup>-1</sup>. Des aliquotes de la solution sur-nageante sont dilués de façon à entrer dans la gamme d'étalonnage de l'appareil (généralement 10 à 40 ng.l<sup>-1</sup>) et analysées par réduction avec SnCl<sub>2</sub> et détection par AFS à l'aide de la chaîne analytique décrite auparavant.

Avant utilisation, la vaisselle de minéralisation a été nettoyée avec 10 mL d'acide nitrique concentré (HNO<sub>3</sub>) conformément à la procédure de minéralisation utilisée pour les échantillons sédimentaires (4 heures à 150°C). Elle est ensuite rincée abondamment à l'eau Milli-Q et séchée sous hotte à flux laminaires.

De façon à valider la procédure de minéralisation, des matériaux de référence certifiés (CRM) ont été régulièrement minéralisés comme les échantillons naturels de sédiments. Les matériaux utilisés ont été obtenus à partir du Conseil National de Recherches du Canada (CNRC, PACS - 1) et du Community Bureau of Reference (BCR, CRM - 580).

Le tableau 2.2. présente la comparaison pour ces deux sédiments des concentrations obtenues au laboratoire à celles certifiées.

Sédiment	(HgT) <sub>p</sub> en mg.kg <sup>-1</sup>	
	Valeur trouvée	Valeur certifiée
PACS - 1	5.1 ± 0.50	4.57 ± 0.16
CRM - 580	131.0 ± 19.0	132.0 ± 3.0

**Tableau 2.2.** Résultats comparés des analyses de mercure total (HgT) dans les sédiments standards suivants : PACS - 1 et CRM - 580.

Pour les concentrations de mercure analysées à partir de sédiments certifiés, la reproductibilité est généralement de 5 à 15 %. Aussi, les concentrations de standards utilisés recourent largement la gamme de concentration de nos échantillons sédimentaires. Nous avons donc choisi d'appliquer pour la représentation graphique des concentrations en mercure de l'ensemble de nos échantillons, une incertitude moyenne de 10 %.

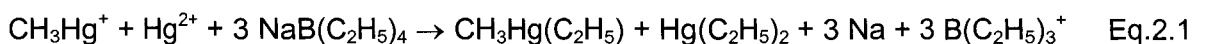
Des blancs et des solutions standards sont analysées quotidiennement. Les valeurs de blancs généralement observées sont de 0.05 ± 0.10 ng. La limite de détection basée sur trois fois la valeur de l'écart type de mesure des blancs a été évaluée à 1.0 ng.l<sup>-1</sup>.

## 2.2.2. Analyse du méthylmercure

### 2.2.2.1. Principe du dosage du méthylmercure (GC-CV-AFS)

Les concentrations en méthylmercure dans les échantillons naturels impliquent une méthode de préconcentration combinée à une séparation sélective des espèces par chromatographie. Une méthode basée sur une éthylation en phase aqueuse, une préconcentration à température ambiante, une séparation sur colonne chromatographique et enfin une détection par CV-AFS a été décrite par Bloom (1989). Celle ci est devenue la technique la plus largement utilisée pour l'analyse du méthylmercure dans l'eau. Elle a également été appliquée à un grand nombre d'échantillons environnementaux tels que les sédiments. Les grandes lignes en sont présentées ici.

Une première étape d'éthylation de la phase aqueuse est réalisée dans le but de générer des dérivés éthylys du mercure. Par l'action du tétraéthylborate de sodium (NaB(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), le monométhylmercure (CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>) et le mercure divalent (Hg<sup>2+</sup>) sont transformés respectivement en monométhyléthylmercure, CH<sub>3</sub>Hg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) et diéthylmercure, Hg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> selon la réaction :

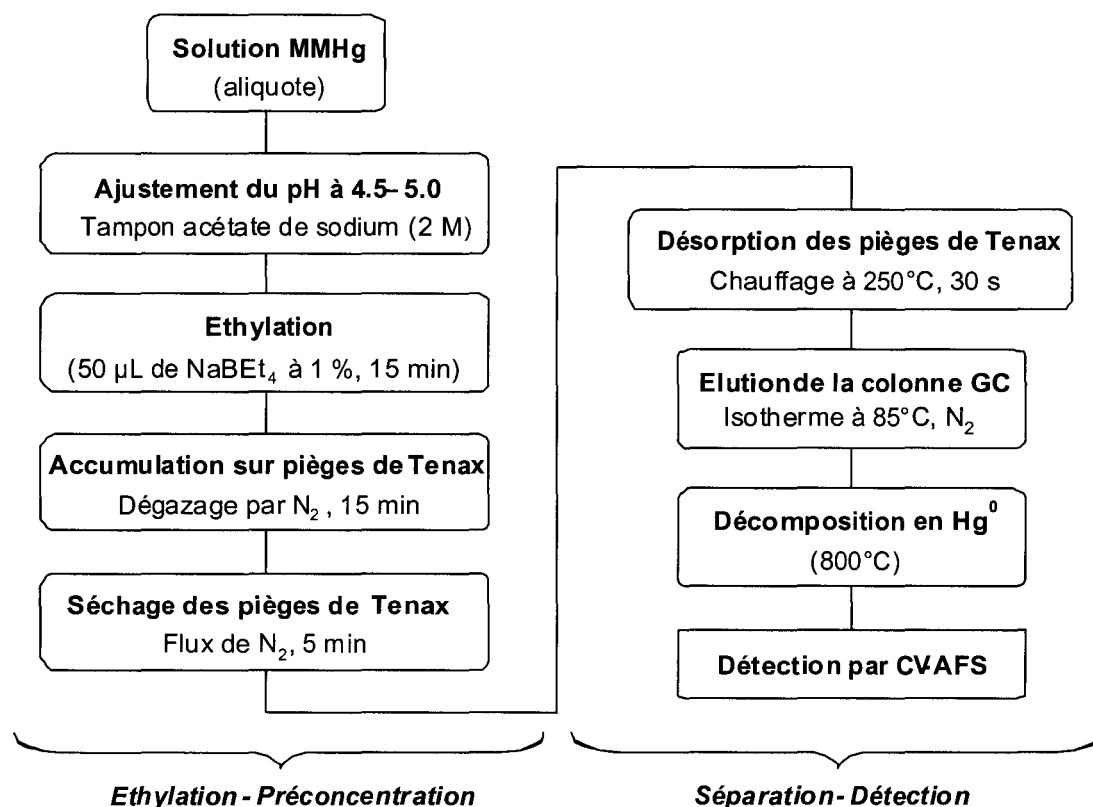


Parce que l'ensemble des formes alkylées dérivées sont volatiles, elles peuvent être facilement purgées de la solution à température ambiante par un flux d'azote et préconcentrées par absorption sur des pièges de Tenax.

Après relarguage thermique, le méthyléthylmercure (dérivé du MMHg) est séparé du mercure élémentaire ( $\text{Hg}^0$ ) et du diéthylmercure (dérivé du  $\text{Hg}^{2+}$ ) par chromatographie isotherme en phase gazeuse (Liang *et al.*, 1994). Une fois élués, les composés en sortie de colonne chromatographique (GC) sont décomposés thermiquement sous forme de mercure élémentaire  $\text{Hg}^0$  et mesurés par AFS.

### 2.2.2.2. Chaîne analytique

Comme pour le mercure total la chaîne d'analyse pour la détermination du méthylmercure (MMHg) est composée de deux circuits distincts : (i) le circuit qui après éthylation permet de préconcentrer les espèces mercurielles volatiles sur des pièges de Tenax, et (ii) le circuit analytique qui permet la quantification par AFS suite à une séparation sur colonne chromatographique. Les différentes étapes qui les composent sont regroupées figure 2.4.

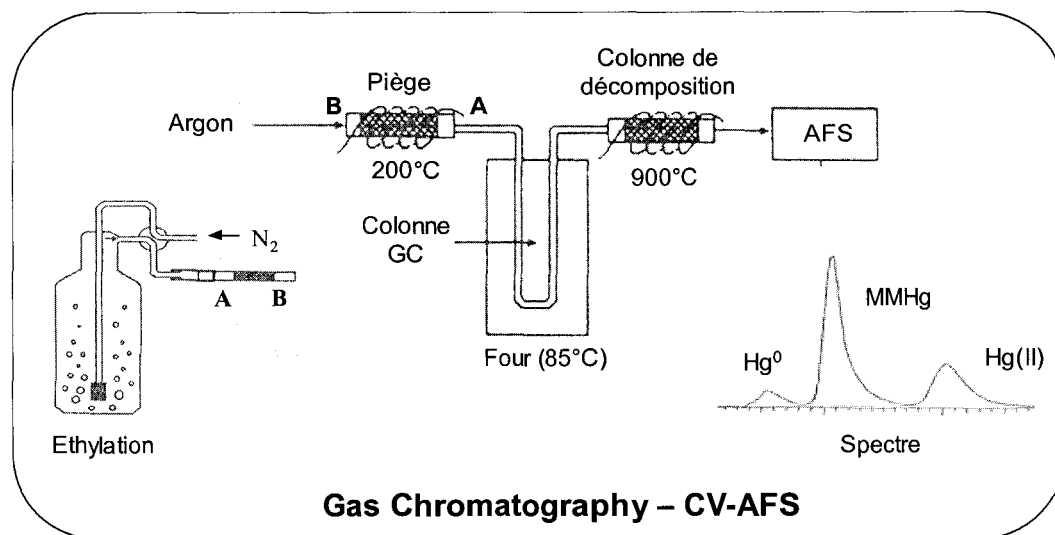


**Figure 2.4.** Description de la méthode d'analyse du méthylmercure par éthylation, séparation par chromatographie en phase gazeuse et détection par CV-AFS.

**Etape d'éthylation et préconcentration.** 100 µL de tétraéthylborate de sodium et 60 µL de tampon acétate (2 M) sont additionnés à 20 mL de la solution à analyser qui a été transférée préalablement dans un réacteur en verre (Fig.2.5.). La solution est laissée 15 minutes au repos pour que la réaction d'éthylation soit complète.



Les colonnes de Tenax sont alors placées en sortie de réacteur. Les dérivés éthylys du mercure sont accumulés sur les pièges par bullage de la solution pendant 15 minutes avec un flux d'azote ( $N_2$ ). Les pièges sont ensuite séchés par un flux d'azote pendant 5 minutes et analysés.



**Figure 2.5.** Schéma du système analytique GC-CV-AFS (Gas Chromatography - Cold Vapor - Atomic Fluorescence Spectroscopy) pour l'analyse du monométhylmercure (MMHg).

**Etape de séparation et détection.** Une procédure isotherme de séparation identique à celle proposée par Liang *et al.* (1994) est utilisée au laboratoire. Le piège de Tenax est connecté sur la chaîne d'analyse en amont de la colonne GC (Fig.2.5.). Il est chauffé à  $250^\circ C$  en 30 secondes et les composés mercuriels contenus dans le piège sont alors transférés simultanément vers la colonne GC grâce au gaz vecteur ( $Ar$ ). Le chauffage rapide des pièges de Tenax est ici nécessaire de façon à transférer les composés mercuriels simultanément à la colonne GC et obtenir une meilleure séparation des espèces au final. En sortie de la colonne chromatographique ( $85^\circ C$ ), les composés volatiles sont décomposés en  $Hg^0$  par pyrolyse à  $800^\circ C$ , puis détectés par AFS. Les composés sont alors identifiés par leur temps de rétention spécifique et quantifiés par mesure de la hauteur du pic. Un exemple de chromatogramme est présenté figure 2.5.

Des blancs et des solutions standards sont analysés quotidiennement. Les valeurs de blancs sont typiquement de  $10 \pm 3$  pg ce qui représente une détection limite de  $1.0$  ng.l<sup>-1</sup>.

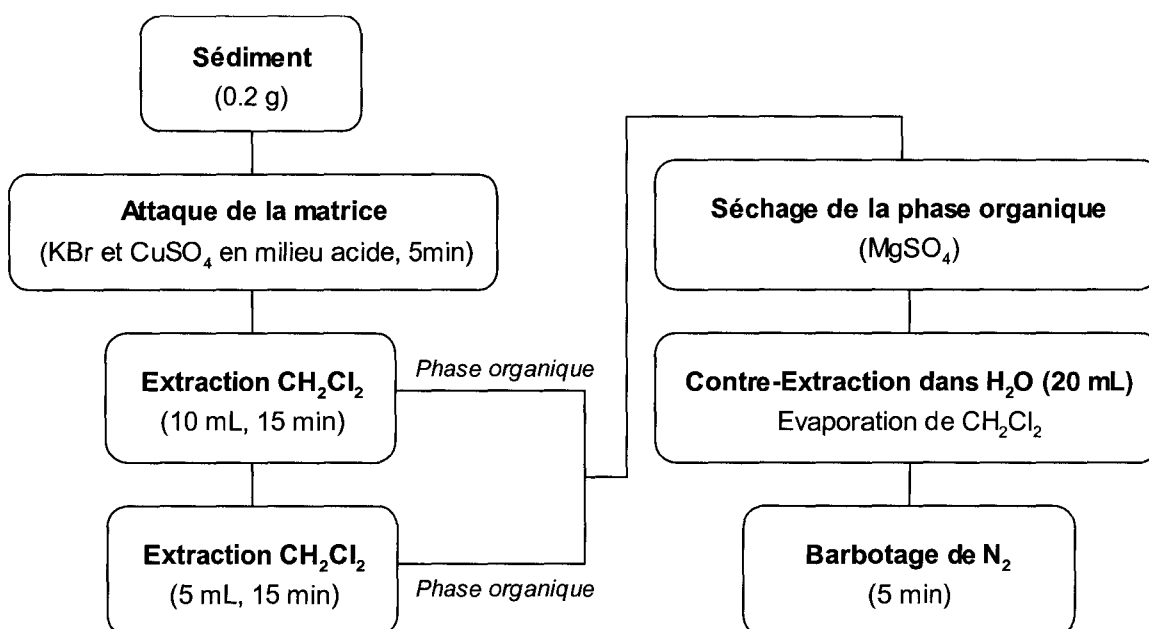
La partie critique de cette analyse concerne la préparation des échantillons avant l'étape d'analyse. Les chlorures, la matière organique dissoute en forte concentration ou bien la présence de sulfures interfèrent pendant l'étape d'éthylation et doivent donc être éliminés de la solution avant l'analyse. Pour cela, une étape de préextraction sélective du méthylmercure dans le dichlorométhane ( $CH_2Cl_2$ ) suivie d'une étape de contre-extraction dans l'eau Milli-Q par évaporation du solvant est réalisée avant d'analyser la quantité totale de méthylmercure présente dans l'échantillon dissous ou solide (Bloom, 1989).

### 2.2.2.3. Méthylmercure dissous

L'extraction du méthylmercure a été effectuée dans le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) en milieu acide (HCl 5%) (Bloom, 1989). Il a été ensuite transféré en milieu aqueux par évaporation du solvant et analysé selon la méthode analytique GC-CV-AFS comme celle décrite auparavant et mise au point par Liang *et al.* (1994).

### 2.2.2.4. Méthylmercure particulaire

Pour les sédiments, nous avons choisi de doser le MMHg en utilisant une méthodologie dérivant de la méthode mise au point par Westöö (1968) et proposée par Bloom *et al.* (1997). Les principales étapes sont schématisées figure.2.6.



**Figure 2.6.** Description de la méthode d'isolation du méthylmercure.

Cette méthode consiste à extraire sélectivement le MMHg avec du dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) après traitement de l'échantillon (0.2 g) par le bromure de potassium (KBr) et le sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) en milieu acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  5%). Après deux extractions successives (10 et 5 mL pendant 15 min), le MMHg est transféré en phase aqueuse par ajout d'eau Milli-Q (20 mL) et par évaporation du solvant sur un bain de sable chauffé à 50 °C. Un aliquote est ensuite analysé par la méthode d'éthylation et de séparation décrite précédemment (Liang *et al.*, 1994).

Entre deux séries d'extraction, la vaisselle est rincée au dichlorométhane puis abondamment à l'eau Milli-Q. Elle est stockée 24 heures dans une solution d'acide chlorhydrique diluée, rincée de nouveau à l'eau Milli-Q et séchée sous hotte à flux laminaire.

Des matériaux de référence certifiés (CRM) ont été extraits et analysés de façon similaire. Les matériaux utilisés ont été obtenus du Community Bureau of Reference (BCR, CRM - 580) et de l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (IAEA, IAEA - 356 et IAEA - 405). Les résultats (*Tab.2.3.*) montrent une bonne concordance entre les concentrations déterminées au laboratoire et celles certifiées.

Sédiment	(MMHg) <sub>p</sub> en µg.kg <sup>-1</sup>	
	Valeur trouvée	Valeur certifiée
CRM - 580	72.0 ± 5.0	75.5 ± 3.7
IAEA - 356	5.4 ± 0.60	5.46 ± 0.38
IAEA - 405	4.8 ± 0.70	5.49 ± 0.53

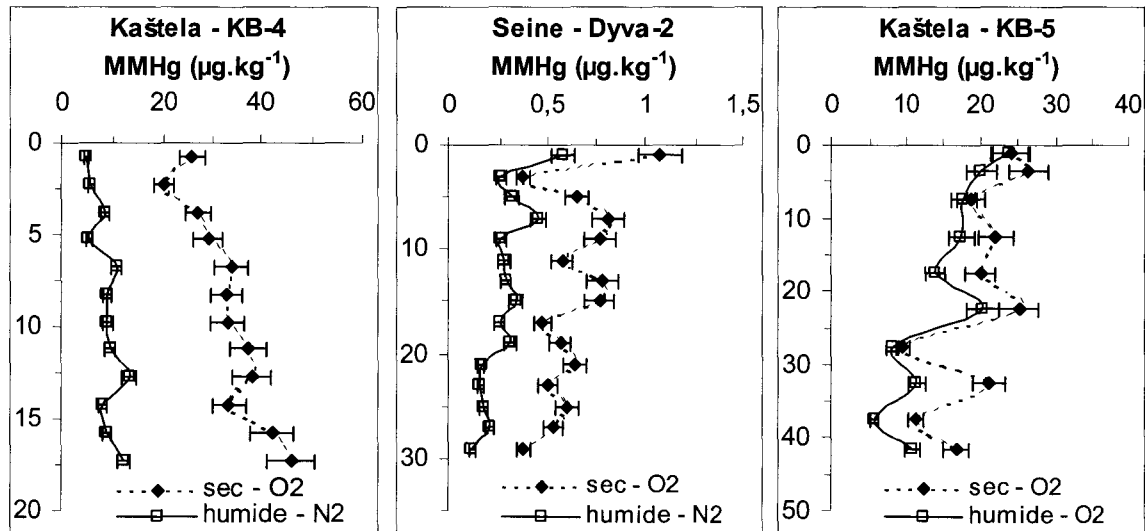
**Tableau 2.3.** Résultats comparés des analyses de méthylmercure (MMHg) dans les sédiments standard suivants : CRM - 580, IAEA - 356 et IAEA - 405.

La reproductibilité observée sur des sédiments certifiés ou des sédiments de cette étude est généralement comprise entre 5 et 15 %. Comme pour le mercure total particulaire, nous avons donc choisi d'appliquer pour la représentation graphique des concentrations en méthylmercure, une incertitude moyenne de 10 %.

#### 2.2.2.5. Problématiques sur le conditionnement de l'échantillon solide

Lors de la VIème Conférence Internationale «Mercury as a global Pollutant» à Minamata (Japon, octobre 2001) la question de l'influence du conditionnement des sédiments sur la détermination des teneurs en méthylmercure (MMHg) a été soulevée. Pour vérifier celle-ci, trois études comparées ont été réalisées sur la totalité de carottes sédimentaire prélevées lors de ce travail.

Conformément à la méthode décrite ci-dessus, nous avons procédé parallèlement à l'analyse du méthylmercure d'un même sédiment qui a été conservé humide et sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) ou qui a été séché à l'air libre et température ambiante sous hotte à flux laminaires. Deux carottes KB-4 (*Tab.5.2.*) et Dyva-2 (*Tab.4.1.*) originaires respectivement de la baie de Kaštela (Croatie) et de l'estuaire de la Seine ont été prélevées, découpées et stockées sous azote. De façon à préserver l'anoxie des sédiments, pour l'ensemble des échantillons humides, toute la préparation de la première étape d'extraction du méthylmercure s'est faite également sous azote (notée : humide - N<sub>2</sub>). La troisième carotte présentée (KB-5, *Tab.5.2.*) en provenance de la baie de Kaštela a été découpée lors du prélèvement à l'air libre. Contrairement aux deux autres, l'étape d'extraction du MMHg par le dichlorométhane réalisée à partir des échantillons humides de cette carotte a été effectuée en présence d'oxygène (notée : humide - O<sub>2</sub>). Enfin pour l'ensemble des trois carottes, les extractions à partir des échantillons secs ont été également exécutées à l'air libre (notées : sec - O<sub>2</sub>). L'ensemble des concentrations en MMHg mesurées est présenté figure 2.7. Précisons que les concentrations présentées ont toutes été recalculées par rapport au poids sec de sédiment.



**Figure 2.7.** Evolution de la concentration en méthylmercure particulaire (MMHg,  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  de sédiment sec) déterminée à partir de sédiments séchés à l'air libre ou de sédiments humides conservés sous  $\text{N}_2$  en fonction de la profondeur (cm). Données disponibles en Annexe n°2.

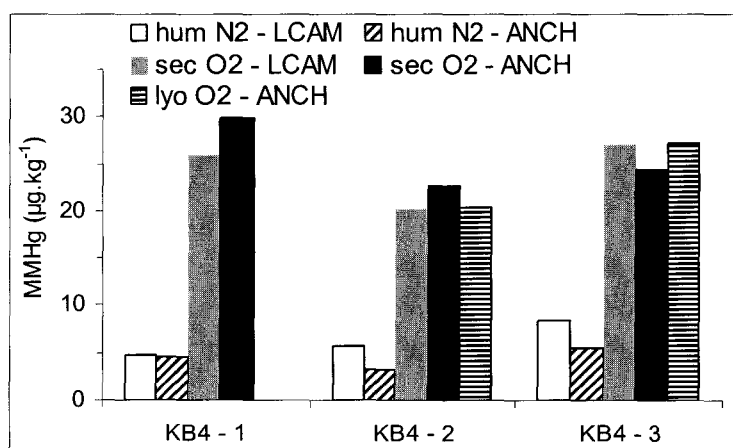
D'après les profils établis pour les carottes KB-4 et Dyva-2 (Fig.2.7.), il apparaît nettement que les concentrations de méthylmercure obtenues à partir de sédiments humides et conservés sous azote sont systématiquement inférieures à celles mesurées à partir de sédiments séchés à l'air libre. La différence entre les teneurs pour une même carotte semble indépendante de l'échantillon considéré. Ainsi, des variations similaires en fonction de la profondeur sont observées entre les deux profils. Nous pouvons voir néanmoins que la différence ne semble pas être la même en fonction du type de sédiment étudié. Pour la baie de Kaštela, les teneurs en méthylmercure particulaire obtenues dans les échantillons humides sont environ 4.0 fois inférieures à celles déterminées à partir des échantillons secs. Concernant la carotte issue de l'estuaire de la Seine, le rapport est significativement moins important et est établi à 2.5 en moyenne.

Si nous considérons les concentrations en méthylmercure particulaire obtenues pour la carotte KB-5 de la baie de Kaštela, les tendances ne sont pas similaires. Les concentrations en MMHg qu'elles soient établies à partir de sédiments humides ou séchés sont significativement peu ou pas différentes les unes des autres. Cette carotte à cause de sa longueur n'a pu être découpée en boîte à gants. Traités à l'air libre, les échantillons ont été congelés humides sous air et les extractions sélectives du MMHg ont été logiquement réalisées en présence d'oxygène. Il apparaît nettement, d'après cette expérience, que la présence d'oxygène pour des sédiments, même conservés humides, entraîne des concentrations en méthylmercure plus importantes.

Pour compléter cette étude, quelques échantillons parmi ceux présentés ci-dessus ont été expédiés pour une comparaison au Département de Chimie Analytique et Environnementale de l'Université Libre de Bruxelles (Belgique), dirigé par le Pr. Willy Baeyens.

Les mesures en méthylmercure y ont été réalisées par le Dr. Martine Leermakers suivant une méthode d'analyse classique (extraction par le dichlorométhane) comprenant une injection par headspace sur la colonne GC puis une détection par CV-AFS (Baeyens *et al.*, 1999). Ces dernières ont été effectuées en respectant les conditions opératoires appliquées lors de cette étude, c'est à dire la conservation de l'anoxie des sédiments humides. Pour certains échantillons humides quand la quantité le permettait, une partie du sédiment a été lyophilisée et analysée conformément à la procédure généralement utilisée pour les sédiments dans ce laboratoire (notés : lyo O<sub>2</sub> - ANCH).

La figure 2.8. présente les résultats obtenus pour trois échantillons de la carotte KB-4 (baie de Kaštela) qui, pour mémoire, a été entièrement traitée sous atmosphère contrôlée (N<sub>2</sub>). Nous pouvons ainsi comparer les différentes teneurs en méthylmercure mesurées dans notre laboratoire (notées : -LCAM) et par le Dr. Martine Leermakers (notées : -ANCH) en fonction du traitement de l'échantillon. L'ensemble des teneurs en méthylmercure est exprimé en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  de sédiment sec. Signalons que nous avons pris soin de considérer pour cette comparaison, des sédiments de la baie de Kaštela pour lesquels les quantités de méthylmercure particulaire sont relativement importantes. Cela permet en effet de mettre clairement en évidence les variations de leurs teneurs lors des différents traitements, tout en s'affranchissant des problèmes de détection liés à l'analyse d'échantillons peu concentrés.



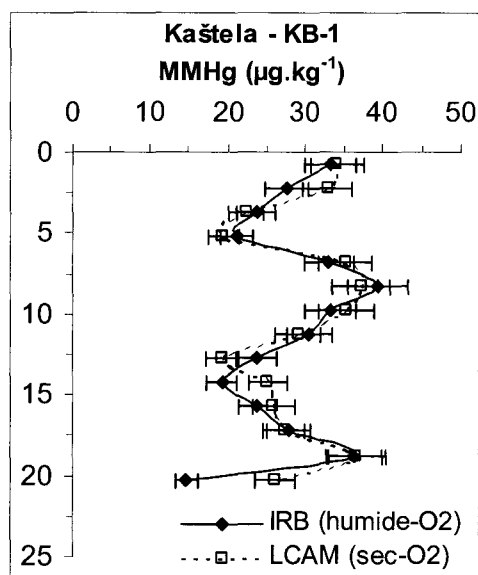
**Figure 2.8.** Concentrations en méthylmercure particulaire ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  de sédiment sec) mesurées à partir de sédiments de la baie de Kaštela en fonction de leur traitement préalable.

Les premiers résultats obtenus (Fig.2.8.) pour les échantillons de la carotte KB-4 viennent confirmer ceux présentés précédemment. Des concentrations similaires sont en effet observées entre les deux laboratoires que ce soient pour les échantillons préservés ou non sous atmosphère inerte. Il est intéressant de voir que pour deux techniques différentes d'analyse du méthylmercure, si les mêmes conditions opératoires sont respectées, les concentrations en MMHg des sédiments séchés à l'air sont beaucoup plus importantes.

Nous remarquerons aussi que les concentrations présentées pour les échantillons lyophilisés sont similaires à celles des sédiments séchés à l'air. La procédure de lyophilisation se fait à partir de sédiments humides et congelés sous atmosphère inerte.

L'extraction au dichlorométhane s'est faite en revanche en présence d'oxygène. Il apparaît ainsi que le séchage à l'air libre du sédiment n'est pas la cause des concentrations plus importantes en méthylmercure observées pour ces sédiments.

Au tout début de ce travail, lors de nos premiers prélèvements dans la baie de Kaštela, une série d'échantillons a été analysée sur place à l'Institut Ruđer Bošković (IRB) à partir de sédiments humides extraits selon une méthode d'isolation du méthylmercure par distillation, suivi d'une purification sur résine échangeuse d'ions et d'une détection par CV-AAS après irradiation UV de la solution résultante (Kwokal *et al.*, 2002). De retour en France des résultats tout à fait similaires en méthylmercure ont été obtenus (Fig.2.9.). Nous pensions notre méthode d'analyse basée sur l'extraction par le dichlorométhane de sédiments préalablement séchés à l'air ainsi validée. Ce n'est qu'à la fin de l'ensemble de ce travail que nous nous sommes penchés sur la question du conditionnement des échantillons sédimentaires.



**Figure 2.9.** Evolution de la concentration en méthylmercure particulaire ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  de sédiment sec) déterminée à partir de sédiments séchés à l'air libre (analysés au LCAM) ou de sédiments humides distillés sous O<sub>2</sub> (analysés à l'IRB) en fonction de la profondeur (cm).

Deux problèmes se posent généralement concernant le dosage de méthylmercure (MMHg) à savoir : (i) la préparation des sédiments (humides, secs ou lyophilisés) ; et (ii) les conditions d'isolation spécifique du MMHg lors des différentes procédures appliquées, que ce soient les extractions par un solvant ou la distillation. Jusqu'à maintenant, les travaux réalisés sur l'effet du conditionnement de l'échantillon ont toujours conclu à une éventuelle méthylation du mercure pendant le séchage des échantillons à l'air et à température ambiante. C'est pourquoi l'utilisation de sédiments humides ou lyophilisés pour les analyses de méthylmercure est préconisée. Les résultats que nous avons obtenus lors de ces expériences tendent cependant à montrer que la préparation de l'échantillon (sec, humide ou lyophilisé) n'a pas d'influence sur les concentrations en méthylmercure finales si les extractions sont réalisées en présence d'oxygène comme elles le sont habituellement.

Concernant les conditions d'extraction du méthylmercure, les études réalisées jusqu'à présent ont toujours discuté de l'effet des fortes températures sur une éventuelle méthylation du mercure pendant les étapes d'isolation, comme c'est le cas pour la distillation (Liang *et al.*, 1996 ; Bloom *et al.*, 1997 ; Hintelmann et Wilken, 1995 ; Horvat *et al.*, 1988). Mais à notre connaissance jamais l'influence de l'oxygène lors de ces mêmes étapes n'a été abordée. Les résultats présentés ici montrent toutefois qu'il s'agit pour l'extraction du méthylmercure contenu dans le sédiment, d'un paramètre très important. C'est la première fois qu'il est montré que la présence ou l'absence d'oxygène pendant les étapes d'extractions influence la mesure du méthylmercure.

D'après les premières expériences comparatives réalisées et présentées ici, nous ne pouvons encore expliquer un tel écart entre les résultats. En effet, les différences observées peuvent être interprétées différemment. Pendant l'étape de distillation, il a été démontré une méthylation abiotique du mercure possible sous l'effet de la chaleur par les substances humiques contenues dans le sédiment (Bloom *et al.*, 1997 ; Hintelmann et Wilken, 1995). Il est cependant également possible que pendant l'extraction sous azote d'un sédiment qui contient beaucoup de sulfures, ces derniers qui ne peuvent s'oxyder interfèrent et limitent la capacité d'extraction par le solvant des espèces organiques du mercure. Nous ne pouvons donc pas spécifiquement attribuer l'écart observé sur les sédiments humides conservés sous azote, à la présence d'oxygène ou à celle de sulfures.

Les résultats proposés ici sont clairement la première étape d'une étude qu'il sera primordial de poursuivre dans le futur. Aussi il sera nécessaire de faire des essais supplémentaires et étudier avec attention l'influence de l'oxygène et des sulfures pendant l'étape d'isolation du méthylmercure avant d'étudier le problème de conditionnement de l'échantillon (séchage à l'air, lyophilisation ou analyse de sédiment humide). En attendant parce que les concentrations que nous avons déterminées sont similaires et du même ordre de grandeur que celles déterminées lors de plusieurs autres études pour le même site et selon différentes méthodes d'analyse du méthylmercure (Mikac *et al.*, 1985 ; Mikac et Picer, 1985 ; Bilinski *et al.*, 2001), nous pouvons considérer corrects l'ensemble des résultats les uns envers les autres.

## 2.3. Méthodes analytiques de spéciation du soufre

Le paragraphe suivant regroupe successivement l'ensemble des analyses effectuées lors de ce travail et liées à la spéciation du soufre dans les eaux interstitielles et dans la phase particulaire du sédiment. Dans les eaux interstitielles, les sulfates ont été systématiquement analysés par néphélométrie et les autres formes envisagées (soufre organique, sulfures et soufre élémentaire) ont été dosées, sur la carotte KB4, par redissolution cathodique sur goutte de mercure pendante. Dans les sédiments, les sulfures ont été séparés et analysés en tant que AVS (Acide Volatile Sulfide) et CRS (Chromium Reducible Sulfur).

### 2.3.1. Spéciation du soufre dissous

#### 2.3.1.1. Analyse des sulfates

Les sulfates ont été analysés conformément à la procédure de la norme AFNOR (AFNOR, 1990). Après leur précipitation avec  $Ba^{2+}$  en présence de monolaurate de polyéthylènesorbitan (commercialisé sous le nom de Tween 20) qui est un tensio-actif assurant la dispersion du précipité  $BaSO_4$  formé, les sulfates sont dosés par spectrophotométrie à 650 nm. La limite de détection de cette méthode en utilisant des cuves de 1 cm de largeur a été déterminée selon la norme à  $5 \text{ mg.l}^{-1}$ .

#### 2.3.1.2. Spéciation du soufre réduit

La spéciation du soufre dissous dans les eaux interstitielles a été réalisée selon la procédure décrite par Ciglenecki et Cosovic (1997) basée sur la redissolution cathodique sur goutte de mercure. Un équipement polarographique Autolab, équipé du module IME 663 Metrohm a été utilisé. L'électrode de travail est une électrode à goutte de mercure pendante (HDME : Hanging Drop Mercury Electrode). Une électrode en carbone ou en platine est utilisée comme électrode auxiliaire et une électrode  $Ag : AgCl$  (KCl 1 M) a été employée comme électrode de référence.

### 2.3.2. Spéciation du soufre particulaire

Le soufre présent à l'état solide est principalement sous forme réduite. En effet, les sulfures formés lors de la réduction des sulfates par les bactéries précipitent avec la plupart des métaux et principalement avec le fer ferreux qui est abondant dans les sédiments anoxiques. Les sulfures métalliques qui se forment dans le sédiment sont regroupés en deux familles : (i) les sulfures peu stables (essentiellement des monosulfures de fer amorphes,  $FeS$ ) et détruits en milieu acide, souvent fraîchement précipités sont regroupés sous la dénomination d'AVS (Acide Volatile Sulfide) et (ii) la pyrite ( $FeS_2$ ), qui est un composé chimiquement plus stable nécessitant une attaque à chaud en milieu acide fortement réducteur par ajout de  $Cr(II)$ , lorsqu'elle est associée au soufre élémentaire ( $S^0$ ) est dénommée CRS (Chromium Reducible Sulfur).



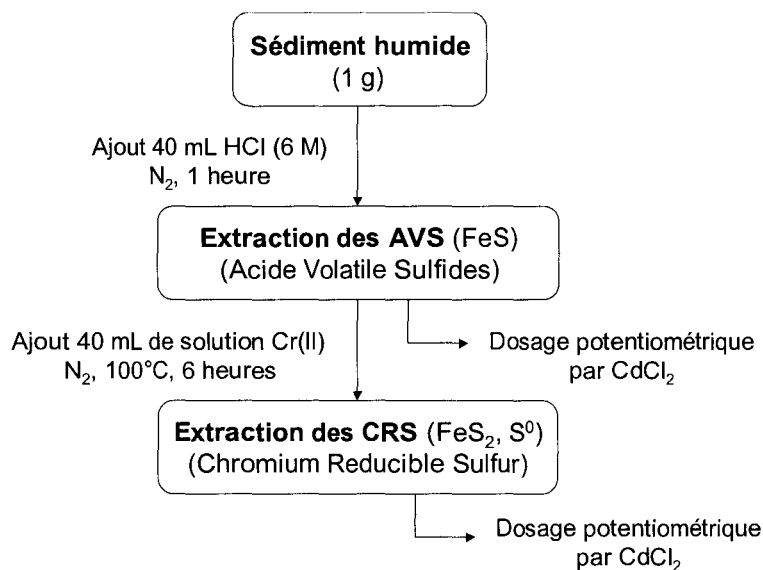
Le protocole d'analyse utilisé lors de ce travail est basé sur celui de Canfield *et al.* (1986). La méthode a été modifiée et mise au point au laboratoire lors du travail de thèse de Billon (2001). Il a entre autres optimisé les différents paramètres de la méthode appliqués lors de cette étude et montré l'intérêt de réaliser l'analyse à partir d'échantillons conservés humides et sous azote (Billon *et al.*, 2001).

### 2.3.2.1. Principe du dosage des sulfures

Le dosage des sulfures présents en solution est effectué par potentiométrie, en utilisant une solution de chlorure de cadmium ( $\text{CdCl}_2$ ) comme solution titrante. L'électrode de mesure est une électrode spécifique des ions sulfures (Orion) et l'électrode de référence est une électrode au sulfate mercurieux.

### 2.3.2.2. Extraction des AVS et CRS

La méthode d'extraction se déroule en deux étapes successives résumées par le diagramme présenté ci-dessous (Fig.2.10.).



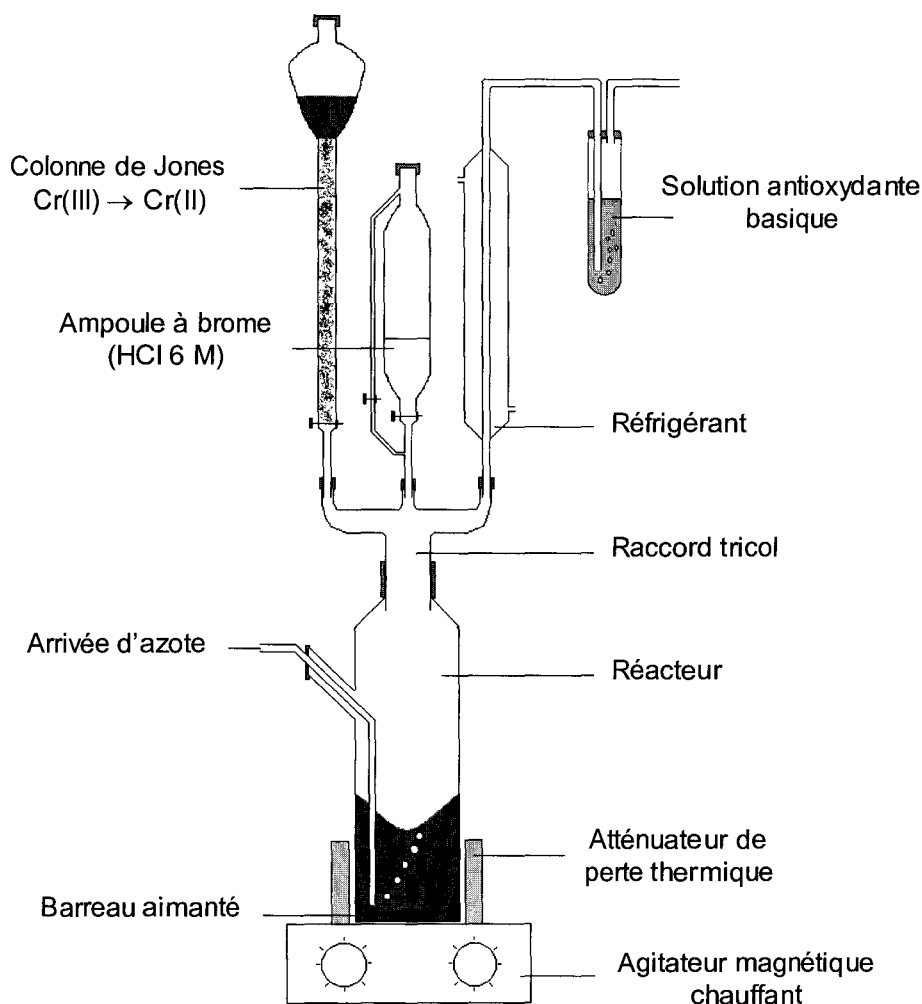
**Figure 2.10.** Protocole d'extraction des AVS et des CRS.

Environ 1 g de sédiment a été prélevé sous atmosphère inerte, puis introduit dans le réacteur du montage d'extraction (Fig.2.11.), préalablement purgé à l'azote afin d'éviter l'oxydation des sulfures.

Une première attaque du sédiment réalisée par ajout d'acide chlorhydrique (HCl) 6 M dans le réacteur permet de libérer les sulfures solubles en milieu acide. La décomposition des AVS dégage du sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) qui est entraîné par un courant d'azote jusqu'à une solution anti-oxydante basique (SAOBI) dans laquelle il est piégé. La réaction est effectuée sous agitation permanente à température ambiante et pendant une heure.

Les CRS ont été ensuite décomposés en attaquant le résidu de la réaction précédente par une solution réductrice de chrome (II). La solution de chrome (II) a été synthétisée dans une colonne de Jones par réduction préférentielle d'une solution de chrome (III) sur un amalgame zinc-mercure en milieu acide. Pour éviter l'oxydation du chrome (II) par l'oxygène de l'air, il a été préparée *in-situ* en connectant la colonne de Jones directement au réacteur (Fig.2.11.). L'attaque est réalisée elle aussi sous agitation permanente mais cette fois à 100°C pendant 6 heures. De la même façon, cette décomposition des CRS entraîne la formation de sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) qui est comme précédemment piégé dans une solution anti-oxydante basique.

Pour valider les mesures, nous avons estimé à six reprises la teneur en AVS d'un même sédiment avec deux montages différents. Nous avons estimé un écart type relatif de 10 % sur les concentrations en soufre dans les AVS. La même incertitude est supposée pour la détermination des concentrations en soufre dans les CRS. Billon (2001) a estimé la limite de détection de cette méthode à 20 mg.kg<sup>-1</sup> de soufre réduit pour 25 mL de solution piège et 1 g d'échantillon de sédiment.



**Figure 2.11.** Schéma du montage d'extraction des sulfures particulaires, AVS et CRS (d'après Billon, 2001).

## **2.4. Autres méthodes analytiques**

### **2.4.1. Détermination du pH et du potentiel d'oxydoréduction**

La détermination du pH et du potentiel d'oxydoréduction (Eh) s'est faite sur le site, à chaque campagne, immédiatement après prélèvement du sédiment. Le tube de la carotte destinée à ces mesures est percé de trous sur toute sa hauteur qui sont obstrués avant le prélèvement par une bande adhésive. L'acquisition de profils de pH et de potentiel (Eh) s'est faite donc directement par l'introduction des électrodes dans le sédiment. Des électrodes combinées de marque Ingold possédant une référence de type Ag / AgCl ont été utilisées pour les mesures.

### **2.4.2. Répartition granulométrique**

Une première séparation granulométrique à partir de sédiments bruts mis en suspension dans de l'eau et permettant d'isoler les particules de taille supérieure à 32  $\mu\text{m}$ , a été réalisée à l'aide d'un set de tamis standard (ASTM sieves, Fritsch). La fraction plus fine (< 32  $\mu\text{m}$ ) a été analysée et caractérisée par un compteur à particules (Coulter Counter, modèle TA-II).

### **2.4.3. Analyse du carbone**

Le carbone organique (Corg.) a été déterminé par un analyseur élémentaire LECO CHNS 932. Une première mesure autorise la détermination du carbone total (organique et minéral) présent dans l'échantillon. Une deuxième mesure après calcination à 400°C pendant 12 heures nous donne la part de carbone minéral (Cmin.). La différence entre les deux mesures a donc permis de calculer le pourcentage en masse de carbone organique (Corg.) par rapport au sédiment sec.

### **2.4.4. Analyse des métaux**

#### ***2.4.4.1. Analyse du fer et du manganèse dissous***

Concernant la détermination des concentrations en métaux dissous (Fe et Mn) dans les eaux interstitielles, l'émission atomique par torche à plasma (ICP-AES, Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy, Varian) a été utilisée.

#### ***2.4.4.2. Analyse des métaux particulaires***

La détermination de la concentration totale des métaux présents dans la phase solide du sédiment s'est faite après minéralisation de 200 mg d'échantillon dans un mélange d'acides (HF, HNO<sub>3</sub> et HCl).

Celle-ci a été réalisée au four à micro-ondes (four MarsX ; CEM Corporation) selon le protocole d'attaque suivant : 0,2 g de sédiment sont introduits dans un réacteur avec 5 mL d'acide fluorhydrique, 5 mL d'acide chlorhydrique et 3 mL d'acide nitrique. Le programme de la minéralisation micro-onde utilisé est résumé dans le tableau 2.4. Ce programme est divisé en quatre étapes : il comprend une phase de minéralisation, une phase d'évaporation des acides, une étape de stabilisation (au cours de laquelle 5 mL d'eau sont ajoutés pour bien homogénéiser la solution) et enfin une étape de nettoyage.

Etape	Puissance (W)	Temps de montée en puissance (min)	Pression maximale (bar)	Température maximale (°C)	Durée de l'étape (min)
attaque 1	600	2	55	200	5
2	1200	5	41,5	240	10
évaporation	1200	3	1	120	4-30
stabilisation	600	2	44	100	10
nettoyage	1200	5	41,5	240	10

**Tableau 2.4.** Protocole de minéralisation des sédiments par four à micro-ondes pour la détermination des concentrations en métaux totaux.

Nous avons validé ce type de minéralisation en utilisant des sédiments standard (MESS - 1 et PACS - 1) commercialisés par le NRCC (Conseil National de Recherches du Canada). Les résultats présentés dans le tableau 2.5. montrent en général une bonne concordance avec la teneur totale en métal certifiée.

Elément	MESS - 1		PACS - 1	
	Valeur trouvée (mg.kg <sup>-1</sup> )	Valeur certifiée (mg.kg <sup>-1</sup> )	Valeur trouvée (mg.kg <sup>-1</sup> )	Valeur certifiée (mg.kg <sup>-1</sup> )
Cr	53 ± 4	71 ± 11	91 ± 3	113 ± 8
Zn	172 ± 11	191 ± 17	827 ± 33	824 ± 22
Mn	477 ± 13	513 ± 25	440 ± 13	470 ± 12
Ni	20 ± 3	29.5 ± 3.0	38 ± 3	44.4 ± 2.0
Cu	26 ± 2	25.1 ± 3.8	442 ± 10	452 ± 56
Pb	28 ± 2	34 ± 6.1	374 ± 22	404 ± 20

**Tableau 2.5.** Résultats comparés des analyses de quelques métaux dans les sédiments standards suivants : MESS - 1, PACS - 1.



## Chapitre 3

# Extractions spécifiques du mercure

---

### 3.1. Introduction

La disponibilité en mercure inorganique est connue comme l'un des facteurs essentiels contrôlant la méthylation du mercure au sein du sédiment. De récentes recherches (Benoit *et al.*, 2001) suggèrent que HgS dissous serait la forme dite disponible à la méthylation et que sa concentration dépendrait des formes de mercure et de leurs répartitions au sein du sédiment. Pour mieux comprendre les conditions de formation du méthylmercure et donc de pouvoir déterminer le potentiel de méthylation d'un sédiment, il apparaît ainsi essentiel de quantifier les associations qui lient le mercure aux différentes phases solides et plus particulièrement aux différents composés soufrés présents dans le sédiment. Il est reconnu en effet que les interactions entre le soufre et de nombreux métaux traces ont pour effet d'influencer leurs formes chimiques et leurs mobilités au sein du système aquatique. La part métallique associée aux sulfures qui sont facilement oxydés lors de phénomènes de remobilisations de sédiments anoxiques est ainsi généralement considérée comme la part métallique dite la plus réactive et la plus disponible (Di Toro *et al.*, 1992). D'un autre côté, toujours dans les environnements anoxiques, la présence de sulfures peut engendrer la formation de cinabre (HgS) qui à cause de sa très faible solubilité dans l'eau est alors considérée comme l'une des séquestrations du mercure les plus importantes et efficaces (Stein *et al.*, 1996). Il apparaît ainsi essentiel de pouvoir distinguer ces deux interactions possibles entre le mercure et le soufre et donc de pouvoir quantifier la part de mercure dite réactive associée aux sulfures et pouvant être disponible à la méthylation de celle plus inerte considérée comme HgS.

Dans cette optique, les procédures d'extractions chimiques séquentielles sont largement utilisées depuis ces dernières années pour étudier la répartition du mercure dans la phase solide sédimentaire. Plusieurs étapes sont ainsi généralement développées dans le but d'isoler, par dissolution sélective, les différentes formes de mercure présentes dans le sédiment. La spéciation est de ce fait abordée d'un point de vue chimique et méthodologique.

La répartition du mercure est en effet réalisée en classes de composés dont le comportement propre est identique vis à vis de l'extractant utilisé. Ces méthodes présentent cependant l'avantage, contrairement à une spéciation solide directe du sédiment par des méthodes de spectroscopies (Kim *et al.*, 1999) d'être assez sensibles pour permettre d'étudier des échantillons naturels selon une grande gamme de concentration.

La littérature reporte une très grande diversité de protocoles. Les plus largement utilisés ont généralement en commun une étape d'extraction par l'eau Milli-Q, par l'acide chlorhydrique dilué ou enfin par des solutions d'acide nitrique concentrées. L'eau Milli-Q utilisée en première étape des extractions séquentielles (Bloom *et al.*, 2000) permet de quantifier les formes de mercure les plus solubles telles que  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  ou  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . L'acide chlorhydrique dilué (HCl, 1 M) est lui fréquemment utilisé et reconnu pour isoler la fraction dite réactive de nombreux métaux (Di Toro *et al.*, 1992) y compris le mercure (Morse, 1994). L'application de ce dernier aux sédiments permet en effet d'attaquer les différentes phases de fer et de manganèse, à savoir les oxydes et les sulfures, et ainsi de libérer simultanément l'ensemble des métaux traces qui y sont associés. Enfin l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) constitue le plus souvent la dernière étape des extractions séquentielles lorsqu'il est utilisé concentré. Il permet de définir indirectement la proportion de mercure présent au sein d'un sédiment sous forme de HgS. Les fortes concentrations (12-14 M), selon certains auteurs (Revis *et al.*, 1989), permettent en effet d'extraire du sédiment tous les composés mercuriels (oxydes, chlorures, amalgames ou formes organiques) excepté le HgS qui est alors récupéré dans la phase résiduelle du sédiment.

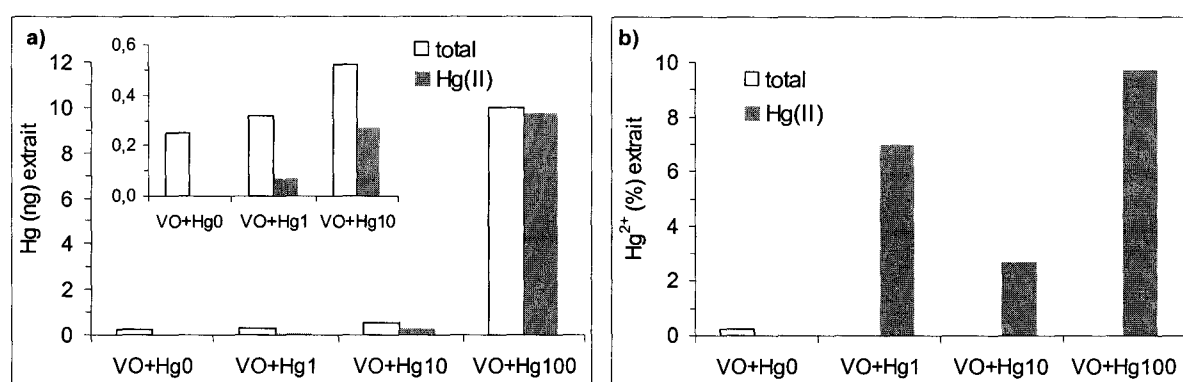
Des auteurs ont cependant mis en évidence des artéfacts méthodologiques lors de l'application de certaines de ces procédures. Mikac *et al.* (2000) ont récemment démontré lors de l'extraction de sédiments anoxiques par HCl 1 M, une précipitation systématique du mercure extrait sous forme de HgS par réaction avec  $\text{H}_2\text{S}$  issu de la dissolution des sulfures de fer (FeS). Aussi le point commun de l'ensemble de ces techniques est basé sur la certitude de l'insolubilité du HgS dans l'acide chlorhydrique ou nitrique quelle que soit leurs concentrations. Il a été proposé récemment que la présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  en solution acide pouvait induire l'oxydation de sulfures métalliques tels que CuS (Simpson *et al.*, 2000b) ou PbS (Simpson *et al.*, 2000a) présents dans des sédiments anoxiques, libérant ainsi les métaux traces associés. L'effet de  $\text{Fe}^{3+}$  n'a néanmoins jamais été étudié sur l'extraction de HgS par des acides minéraux.

Avant d'entreprendre des extractions sur des échantillons de chacun de nos sites de prélèvements, nous avons entrepris une étude sur la validité de chacune des extractions proposées que ce soit pour l'eau Milli-Q, l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique. Nous avons pour cela observé le comportement du mercure ( $\text{Hg}^{2+}$ ) par la méthode d'ajouts dosés dans chacun de ces trois extractants. Nous avons parallèlement étudié le comportement de HgS dans l'acide chlorhydrique dilué et l'acide nitrique de concentrations variables (1-14 M). Les paragraphes suivants présentent successivement les résultats obtenus lors des essais modèles d'ajouts dosés de  $\text{Hg}^{2+}$ , suivis de ceux sur le comportement de HgS dans HCl puis dans  $\text{HNO}_3$ . L'ensemble de ces expériences nous a permis d'établir une séquence d'extractions permettant de déterminer la présence ou non de HgS au sein de nos échantillons.

## 3.2. Comportement d'ajouts dosés de $\text{Hg}^{2+}$ dans l'eau, HCl et $\text{HNO}_3$

### 3.2.1. Extraction dans l'eau Milli-Q

Dans le but de voir si des phénomènes de réadsorption du mercure interviennent lors des extractions de sédiments par l'eau Milli-Q, nous avons entrepris d'étudier son comportement par la méthode d'ajouts dosés de  $\text{Hg}^{2+}$ . L'ensemble des essais présentés dans ce paragraphe a été réalisé à partir d'un sédiment d'eaux douces en provenance de la vasière de Oissel (estuaire de la Seine, VO) dont la teneur en mercure total particulaire est d'environ  $0.5 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Les ajouts de  $\text{Hg}^{2+}$ , c'est à dire les quantités de mercure additionnées au sédiment en début d'expérience, ont été de 1 ng (VO+Hg1), 10 ng (VO+Hg10) et enfin 100 ng (VO+Hg100) de façon à correspondre respectivement à 1, 10 puis 100 % du mercure total particulaire présent initialement dans 0.2 g de sédiment sec. L'ensemble des résultats obtenus est présenté figure 3.1. Notons que ceux présentés pour (VO+Hg0) correspondent aux essais réalisés à partir de sédiment seul sans ajout de mercure.



**Figure 3.1.** Extraction dans l'eau Milli-Q de sédiment de la vasière de Oissel seul ou en présence d'ajouts dosés de  $\text{Hg}^{2+}$ . Les résultats sont exprimés en a) quantités absolues (ng) et en b) pourcentages de mercure extrait. Conditions d'extraction : 0.2 g de sédiment sec extrait dans 20 mL d'eau Milli-Q pendant 24 heures.

Pour le premier graphique (Fig.3.1a.) et de façon générale pour l'ensemble des graphiques présentés dans ce paragraphe, les quantités totales de mercure représentées correspondent à la quantité totale absolue de mercure récupérée en solution en fin d'extraction quel que soit l'essai considéré. Pour ceux où nous avons procédé à des additions de mercure, les quantités de Hg(II) extraites et présentées sur le même graphique correspondent aux quantités de mercure issues des ajouts dosés de  $\text{Hg}^{2+}$  et récupérées en solution après extraction. Elles correspondent ainsi à la quantité totale de mercure récupérée en solution à la fin de l'extraction à laquelle nous avons soustrait la quantité de mercure extrait à partir du sédiment seul (VO+Hg0).

Pour le deuxième graphique (Fig3.1b.), les pourcentages de  $\text{Hg}^{2+}$  total représentent la part de mercure total récupérée dans l'eau Milli-Q par rapport à la quantité totale de mercure présente en début d'extraction (Hg du sédiment + Hg des ajouts). Enfin, les pourcentages de Hg(II) représentent, quant à eux, la part de  $\text{Hg}^{2+}$  issue des ajouts et restée en solution à la fin de l'expérience.



Pour évaluer la quantité de mercure libérée pendant l'extraction par l'eau Milli-Q et qui peut être éventuellement réadsorbée sur le sédiment, nous avons réalisé un certain nombre d'essais d'ajouts dosés de  $\text{Hg}^{2+}$  de quantités variables. De façon générale lors de l'utilisation de telles méthodes, lorsque la quantité totale de mercure qui reste en solution est plus importante que celle extraite à partir de sédiments naturels seuls, nous pouvons supposer qu'une quantité inférieure à celle-ci, est susceptible de se réadsorber sur la phase solide du sédiment pendant la procédure d'extraction.

D'après la première figure (Fig.3.1a.) concernant la quantité totale de mercure extraite, il apparaît de façon évidente que pour 1 ng d'ajout de  $\text{Hg}^{2+}$ , la quantité de mercure total extraite (VO+Hg1) est un peu plus importante que celle extraite à partir du sédiment seul (VO+Hg0). Ainsi pour les sédiments étudiés, au maximum 1 ng (soit 1 % de la quantité totale présente initialement dans le sédiment) de mercure libéré du sédiment par l'eau Milli-Q serait susceptible de se réadsorber. Les problèmes de réadsorption pourraient donc être considérés comme négligeables. Cependant si nous considérons les pourcentages de  $\text{Hg}^{2+}$  ajoutés en début d'expérience et récupérés en solution en fin d'extraction (Fig.3.1b.), nous notons que ces derniers sont de façon générale assez faibles (3 à 10 %). Ces résultats indiquent ainsi qu'en réalité la majorité de  $\text{Hg}^{2+}$  ajoutée (90 à 97 %) est en fait adsorbée sur le sédiment pendant la procédure d'extraction.

Parce que le pourcentage de mercure Hg(II) récupéré est systématiquement très faible quelles que soient les quantités de  $\text{Hg}^{2+}$  additionnées (1, 10 et 100 ng), le nombre de sites d'adsorption actifs présents dans le sédiment n'apparaît pas comme un facteur limitant pour l'adsorption des ajouts de  $\text{Hg}^{2+}$ . Nous serions plutôt en présence d'un équilibre qui s'établit entre la quantité de  $\text{Hg}^{2+}$  adsorbée sur les particules solides du sédiment et la quantité qui reste en solution. Ainsi, si le pourcentage de  $\text{Hg}^{2+}$  ajouté qui reste en solution après l'extraction est faible, cela nous donne juste une indication de la présence de phénomènes de réadsorption du mercure pendant l'extraction. La quantité de mercure réadsorbée pendant l'extraction de sédiment naturel ne peut être ainsi évaluée précisément par l'eau Milli-Q.

### **3.2.2. Extraction dans HCl**

#### **3.2.2.1. Extraction dans HCl 1 M**

Des études précédentes ont montré (Mikac *et al.*, 2000) que seul un faible pourcentage de  $\text{Hg}^{2+}$  additionné (10 à 20 %) est généralement récupéré en solution après extraction de sédiments dans HCl 1 M. A cause des phénomènes très importants de réadsorption ainsi mis en évidence, les auteurs ont conclu que les résultats obtenus suite à l'extraction de sédiments dans HCl 1 M ne pouvaient être fiables et que les pourcentages de mercure extraits dans HCl 1 M étaient tous probablement largement sous-estimés.

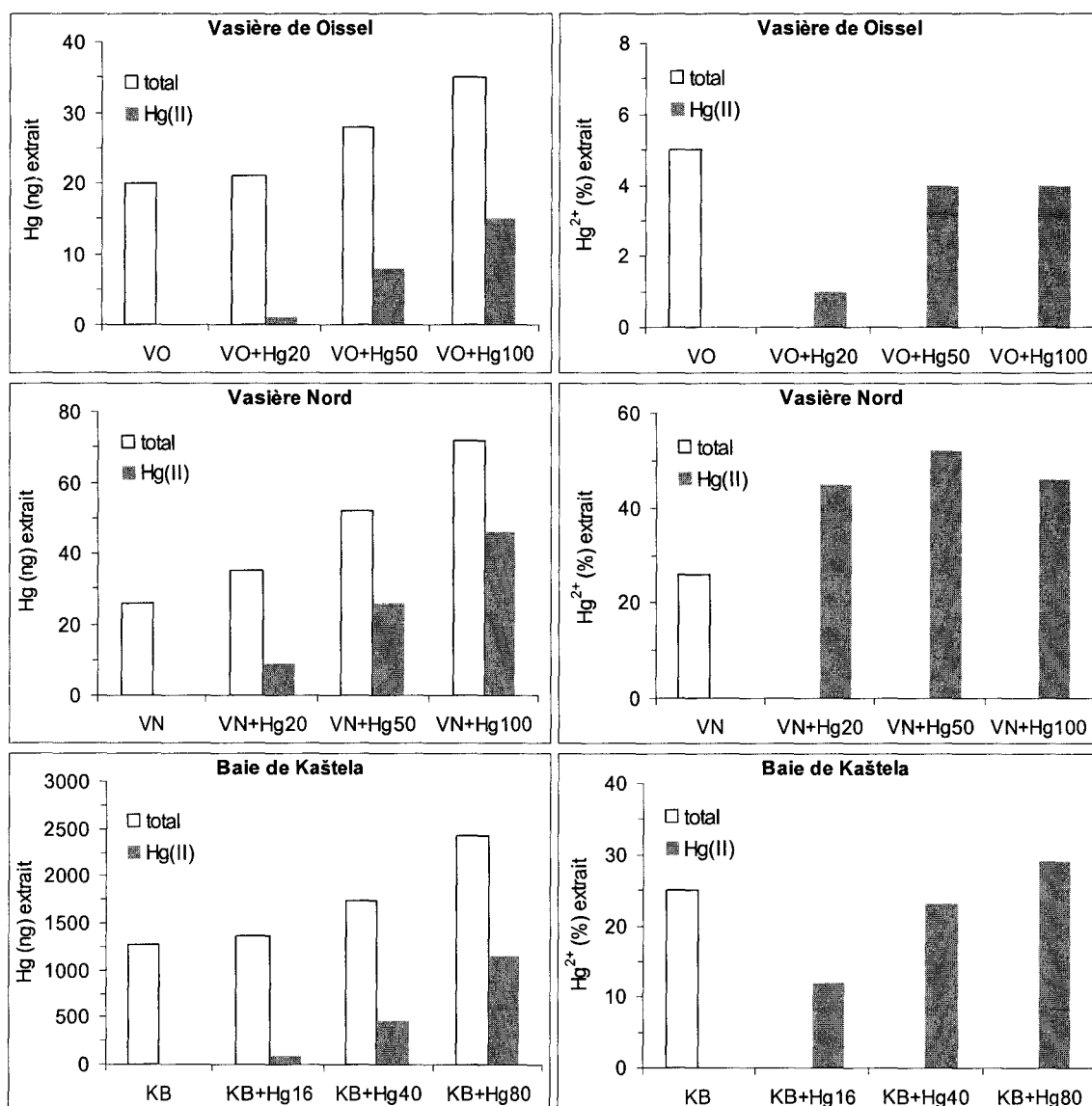
L'ensemble de ces expériences a été cependant réalisé avec des ajouts de  $\text{Hg}^{2+}$  assez importants et correspondants à environ 100 à 500 % du niveau de concentration en mercure total présent dans le sédiment considéré. Afin de voir si le comportement du mercure dans  $\text{HCl}$  1 M est le même pour des concentrations plus proches de celles rapportées pour les sédiments, nous avons voulu entreprendre une série d'essais similaires avec des quantités additionnées de mercure beaucoup plus faibles. Des ajouts de 20, 50 et 100 % au maximum du mercure total particulaire initialement présent dans l'échantillon ont donc été réalisés à partir de trois sédiments de type différents : un sédiment d'eaux douces en provenance de la vasière de Oissel (VO), un sédiment estuarien originaire de la vasière Nord (VN) et enfin un sédiment marin de la baie de Kaštela (KB). Leurs caractéristiques, ainsi que les ajouts effectués, sont détaillés et regroupés dans le tableau suivant (Tab.3.1.). Nous noterons que les ajouts apportés aux sédiments de la baie de Kaštela sont légèrement moins importants que ceux utilisés pour les sédiments des vasières de l'estuaire de la Seine. Ils représentent ainsi respectivement 16 (KB+Hg16), 40 (KB+Hg40) et enfin 80 % (KB+Hg80) du mercure total particulaire contenu dans 0.2 gr de sédiment sec.

	Vasière de Oissel (VO)	Vasière Nord (VN)	Baie de Kaštela (KB)
$(\text{HgT})_P$ en $\text{mg.kg}^{-1}$ (quantité de Hg dans 0.2 gr)	2.0 (400 ng)	0.5 (100 ng)	25.0 (5000 ng)
Sans ajout (Hg0)	-	-	-
Ajouts de 20 % (Hg20)	80 ng	20 ng	800 ng (soit 16%)
Ajouts de 50 % (Hg50)	200 ng	50 ng	2000 ng (soit 40%)
Ajouts de 100% (Hg100)	400 ng	100 ng	4000 ng (soit 80%)

**Tableau 3.1.** Quantités de mercure (en ng) sous forme de  $\text{Hg}^{2+}$  additionnées aux sédiments lors des essais d'extraction dans  $\text{HCl}$  1 M.

Les résultats (Fig.3.2.) montrent que les pourcentages de  $\text{Hg(II)}$  récupérés dans  $\text{HCl}$  1 M en fin d'extraction sont très différents en fonction du sédiment considéré : 1 à 5 % pour les sédiments d'eaux douces de la vasière de Oissel (VO), 40 à 50 % pour les sédiments estuariens de la vasière Nord (VN) et enfin 15 à 25 % pour les sédiments marins de la baie de Kaštela (KB).

Aussi même si ces pourcentages sont différents les uns des autres, nous sommes loin de récupérer en solution pour chacun de ces sédiments la totalité du mercure additionné en début d'expérience sous forme de  $\text{Hg}^{2+}$ . Nous observons donc dans tous les essais réalisés une réadsorption du mercure sur la phase solide du sédiment pendant l'étape d'extraction par  $\text{HCl}$  1 M. Ce phénomène semble particulièrement important dans le cas des échantillons sédimentaires de la vasière de Oissel, pour lesquels 95 à 99 % du  $\text{Hg}^{2+}$  additionné en début d'expérience est adsorbé. Le phénomène est moins marqué dans le cas de la baie de Kaštela avec 70 à 90 %. Enfin, c'est dans les échantillons de la vasière Nord que le mercure additionné a été le moins adsorbé (de 50 à 65 %).



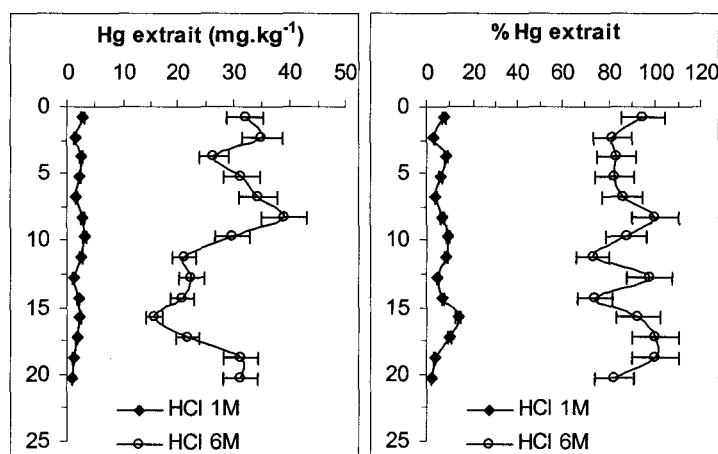
**Figure 3.2.** Extraction dans HCl 1 M de différents sédiments (VO, vasière de Oissel ; VN, vasière Nord et KB, baie de Kaštela) seuls ou en présence d'ajouts dosés de Hg<sup>2+</sup>. Les résultats sont exprimés en quantités absolues (ng) et en pourcentages de mercure extrait. Conditions d'extraction : 0.2 g de sédiment sec extrait dans 20 mL de HCl 1 M pendant 24 heures.

Dans un même sédiment, quelle que soit la quantité d'ajouts de Hg<sup>2+</sup> (environ 10, 20 ou 50 %), le pourcentage de mercure Hg(II) extrait par HCl 1 M est plutôt uniforme. De la même façon lors des extractions par l'eau Milli-Q, le pourcentage de mercure récupéré en solution à la fin de l'extraction, et donc le pourcentage de mercure réadsorbé, ne dépend pas significativement de la quantité de Hg<sup>2+</sup> ajoutée mais plutôt des caractéristiques du sédiment. Aussi la capacité du sédiment à adsorber le Hg<sup>2+</sup> n'apparaît pas comme un facteur limitant pour isoler le mercure extrait de la phase dissoute.

Lors de cette série d'essais, nous avons nettement observé des artéfacts méthodologiques liés à la procédure d'extraction du sédiments par HCl 1 M et mis en évidence par Mikac *et al.* (2000). Aussi les conclusions générales établies par ces mêmes auteurs sont confirmées par ces essais au cours desquels les ajouts dosés de  $Hg^{2+}$  ont été plus faibles. Quelle que soit la quantité de mercure dissoute pendant les extractions par HCl 1 M, des phénomènes de réprécipitation et /ou réadsorption très importants sont observés. Nous sous-estimons donc les quantités de mercure extraites après 24h lors de ces expériences (HCl 1M).

### 3.2.2.2. Extraction comparée dans HCl 1 et 6 M

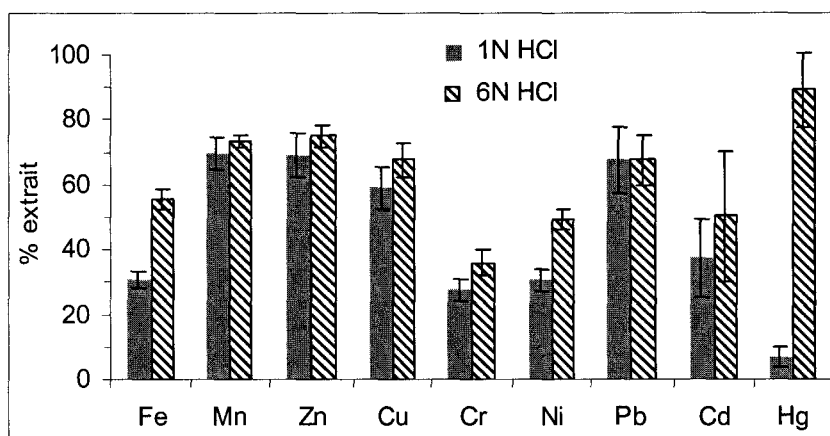
Mikac *et al.* (2000) lors d'essais complémentaires ont montré que l'utilisation de HCl 6 M pouvait permettre d'éviter les phénomènes d'adsorption du mercure observés pendant les extractions par l'acide chlorhydrique plus dilué. Les auteurs ont ainsi suggéré que HCl 6 M pourrait probablement remplacer HCl 1 M pour extraire les formes réactives de mercure à partir de sédiments anoxiques. Afin de vérifier si cette alternative pouvait s'appliquer aux sédiments de la baie de Kaštela, deux séries d'essais ont été entreprises. La première a consisté en une étude comparative des quantités de mercure extraites par HCl 1 M puis par HCl 6 M (Fig.3.3.) pour toute une carotte sédimentaire prélevée sur ce site en juin 2000 (KB-1). La deuxième série d'essais, quant à elle, avait pour but d'étudier le comportement des ajouts dosés de  $Hg^{2+}$  dans HCl 6 M (Fig.3.5.).



**Figure 3.3.** Mercure extrait (en  $mg.kg^{-1}$  ou en % de mercure total présent initialement dans le sédiment) par HCl 1 ou 6 M pour la carotte KB-1 (juin 2000) de la baie de Kaštela en fonction de la profondeur (cm) (valeurs disponibles en Annexe n°3).

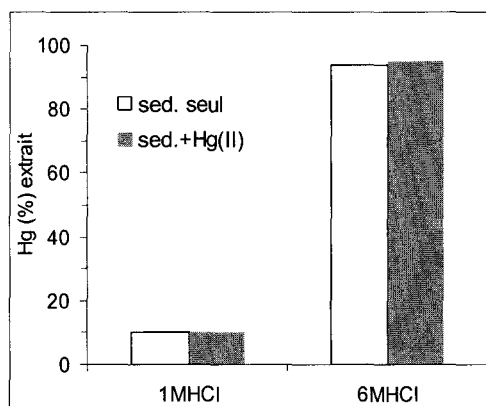
Tout le long de la colonne sédimentaire, il apparaît que très peu de mercure est extrait par HCl 1 M (Fig.3.3.). En effet, moins de 10 % ( $6.7 \pm 3.0$  %) du mercure total présent initialement dans le sédiment est extrait par HCl 1 M, alors que la quasi-totalité ( $75-100$  %,  $89.0 \pm 11.0$  %) est récupérée dans HCl 6 M.

Un certain nombre d'autres métaux ont été analysés dans les phases HCl 1 M et 6 M (Fig.3.4.). A l'inverse du mercure, la différence entre la quantité extraite par HCl 1 M ou par HCl 6 M, pour les autres métaux, excepté peut être pour le fer (Fe), n'est pas significative (< 10 %). Des concentrations comparables, extraites par les deux concentrations d'acide chlorhydrique, laissent supposer que dans les deux cas les mêmes phases sédimentaires sont extraites. Il semblerait que nous avons donc bien un artéfact méthodologique concernant l'utilisation de HCl 1 M pour extraire le mercure.



**Figure 3.4.** Métaux extraits (en % de la teneur total particulaire présente initialement dans le sédiment) par HCl 1 M ou 6 M pour la carotte KB-1 (juin 2000) de la baie de Kaštela (valeurs disponibles en Annexe n°3).

Ces résultats pour les sédiments de la baie de Kaštela sont en accord avec ceux obtenus à partir de sédiments prélevés dans l'estuaire de la Seine (Mikac *et al.*, 2000). Aussi malgré les teneurs en mercure total et le type de sédiment largement différents, il est intéressant de noter que les pourcentages de mercure extraits sont tout à fait similaires.



**Figure 3.5.** Extraction dans HCl de concentrations variables (1 et 6 M) de sédiments de la baie de Kaštela seuls (sed. seul) ou en présence d'ajouts dosés de Hg<sup>2+</sup> (80 µg ; sed. + Hg(II)). Les résultats sont exprimés en pourcentages de mercure extrait. Conditions d'extraction : 0.2 g de sédiment sec extrait dans 20 mL de HCl pendant 24 heures.

Enfin, lorsque des ajouts dosés de  $\text{Hg}^{2+}$  sont réalisés dans HCl 6 M, nous remarquons que la totalité du mercure (90 – 100 %) additionné au sédiment en début d'extraction est récupérée en fin d'expérience dans l'acide chlorhydrique 6 M (Fig.3.5.). Contrairement aux essais d'extraction réalisés dans HCl 1 M, nous pouvons donc supposer que nous n'avons pas ou peu de phénomènes de reprécipitation de  $\text{Hg}^{2+}$  dans HCl 6 M. Considérant cet essai, l'utilisation de cette concentration d'acide chlorhydrique peut donc, en effet, être une solution permettant d'extraire le mercure associé aux phases les plus réactives présentes dans le sédiment.

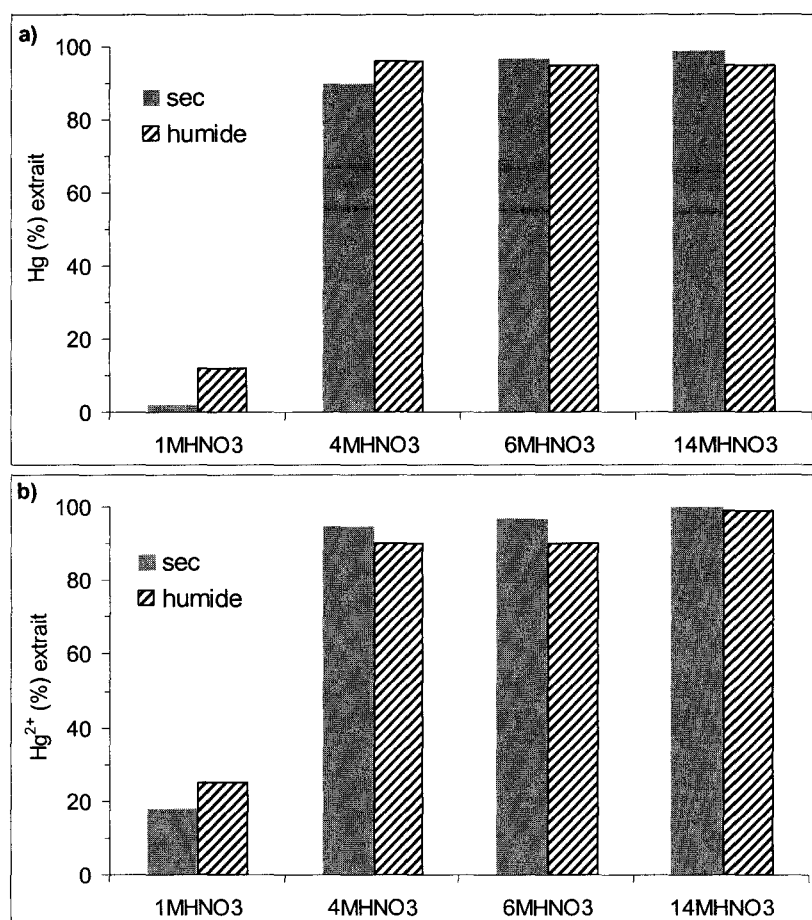
### 3.2.3. Extraction dans $\text{HNO}_3$

Beaucoup de procédures d'extractions séquentielles sont rapportées dans la littérature, et nombreuses sont celles qui comptent au moins une étape utilisant l'acide nitrique dans le but d'extraire simultanément différentes phases sédimentaires et le mercure qui y est associé. La gamme de concentration de  $\text{HNO}_3$  lors de telles extractions est très variée et s'étend de 0.01 à 14 M. Les concentrations les plus diluées (0.01 M) ont été utilisées pour extraire de sédiments de rivière, le mercure dit soluble dans l'acide (Wallschläger *et al.*, 1998a) et  $\text{HNO}_3$  4 M a été employé par d'autres auteurs (Fabbri *et al.*, 2001b ; Fabbri *et al.*, 2001c) pour isoler la part de mercure dite mobile (le mercure élémentaire ainsi que celui associé aux phases carbonatées du sédiment) présente dans des sédiments marins côtiers. Les concentrations les plus fortes d'acide nitrique (12-14 M) sont généralement adoptées pour extraire du sédiment toutes les formes mercurielles présentes (oxydes, chlorures, formes organiques réfractaires) excepté le mercure sous forme de  $\text{HgS}$  qui est récupéré dans la phase solide résiduelle (Revis *et al.*, 1989 ; Bloom *et al.*, 2000).

De nombreuses concentrations d'acides étant rapportées dans la littérature, des expériences d'extractions sur des sédiments marins de la baie de Kaštela ont été répétées pour différentes solutions acides allant de 1 jusqu'à 14 M. Aussi, de façon à vérifier la précipitation de mercure dissous pendant de telles procédures des essais d'ajouts dosés de  $\text{Hg}^{2+}$  ont été réalisés parallèlement. Les résultats obtenus sont présentés figure 3.6.

Les résultats (Fig.3.6a.) montrent que pour des concentrations d'acide nitrique concentrées (> 4 M), la quasi-totalité (90 – 100 %) du mercure présent initialement dans le sédiment est extraite. Aussi seule la concentration la plus diluée montre une certaine sélectivité du mercure dans le sens où seulement 2 à 15 % du mercure total est récupéré dans  $\text{HNO}_3$  1 M en fin d'extraction.

D'après les résultats obtenus avec les ajouts dosés de  $\text{Hg}^{2+}$  (Fig.3.6b.), nous remarquons que la totalité du mercure (90 – 100 %) additionné au sédiment en début d'extraction est récupéré lors des essais réalisés dans l'acide nitrique de concentration supérieure ou au moins égale à 4 M. Nous pouvons donc supposer que nous n'avons pas ou peu de phénomènes de reprécipitation de  $\text{Hg}^{2+}$  pendant ces extractions. En revanche, pour les essais effectués dans l'acide nitrique plus dilué (1 M), moins de 20 % du  $\text{Hg}^{2+}$  ajouté est retrouvé en solution à la fin de l'extraction.



**Figure 3.6.** Extraction dans HNO<sub>3</sub> de concentrations variables (1-14 M) de sédiments de la baie de Kaštela a) seuls ou b) en présence d'ajouts dosés de Hg<sup>2+</sup> (80 µg). Les résultats sont exprimés en pourcentages de mercure extrait. Conditions d'extraction : 0.2 g de sédiment sec ou 0.4 g de sédiment humide extrait dans 20 mL de HNO<sub>3</sub> pendant 24 heures.

Il s'avère ainsi que les extractions réalisées dans HNO<sub>3</sub> 1 M impliquent en fait des phénomènes de réadsorption du mercure. Les quantités de mercure extraites obtenues par l'extraction de sédiment dans HNO<sub>3</sub> dilué (1 M) sont donc très probablement sous-estimées.

L'ensemble des essais dans l'acide nitrique a été effectué en parallèle à partir de sédiments séchés à l'air et de sédiments congelés humides et sous atmosphère contrôlée (N<sub>2</sub>). Nous noterons que le conditionnement de l'échantillon ne semble avoir aucun effet sur les résultats d'extraction que ce soit pour des sédiments seuls ou additionnés de Hg<sup>2+</sup>. Les artefacts méthodologiques mis en évidence pour la solution de HNO<sub>3</sub> la plus diluée sont tout à fait similaires pour les deux types d'échantillons.

### 3.2.4. Conclusions

L'ensemble des essais réalisés avait pour but de déterminer le comportement du mercure pendant les extractions séquentielles de sédiments de différents types par l'eau Milli-Q, l'acide chlorhydrique (HCl) ou bien l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>).

Grâce à la méthode des ajouts dosés, des artéfacts méthodologiques mis en évidence par certains auteurs (Mikac *et al.*, 2000) ont été confirmés lors de ce travail. Les procédures d'extraction de sédiment par l'eau Milli-Q ainsi que par HCl ou HNO<sub>3</sub>, s'ils sont utilisés dilués (1 M), génèrent des phénomènes de réprécipitation et/ou réadsorption du mercure. Ainsi, les quantités extraites de mercure à partir de sédiments par de tels extractants sont de façon générale certainement sous-estimées. Des résultats ont montré en revanche que si HCl et HNO<sub>3</sub> sont utilisés plus concentrés (HCl 6M et HNO<sub>3</sub> > 4 M), la réadsorption du mercure pendant la période d'extraction peut être évitée. Ceci confirme la proposition de Mikac *et al.* (2000) quant au remplacement de HCl 1 M par HCl 6 M dans le but d'isoler la part de mercure dite réactive présente dans un sédiment.



### 3.3. Comportement de HgS dans l'acide chlorhydrique (HCl)

Suite aux différents artefacts méthodologiques mis en évidence dans le paragraphe précédent grâce aux ajouts dosés de  $\text{Hg}^{2+}$ , nous avons entrepris une série d'essais d'extractions de HgS dans HCl dilué dans le but d'établir et comprendre son comportement pendant les extractions par l'acide chlorhydrique. L'ensemble de ce travail a été présenté à la conférence internationale « Mercury as a global Pollutant » en octobre 2001 à Minamata (Japon) et a été publié au journal « Analytical and Bioanalytical Chemistry » en 2002 sous le titre « Extractability of HgS (cinnabar and metacinnabar) by hydrochloric acid », N. Mikac, D. Foucher, S. Niessen et J.C. Fischer. Nous présentons cet article ci-après, précédé d'un résumé en français.

#### Résumé

Afin d'établir et comprendre le comportement du cinabre pendant les extractions par l'acide chlorhydrique, nous avons entrepris une série d'essais de solubilité de HgS dans HCl dilué (1 et 6 M). Nous avons tenu à ce que nos essais reflètent au mieux les conditions éventuellement retrouvées lors des extractions d'échantillons sédimentaires. Nous avons pour cela réalisé l'ensemble de ces travaux avec des concentrations en cinabre proches des niveaux rencontrés naturellement dans les sols et sédiments.

Les premiers résultats obtenus ont montré que ni le cinabre, ni le métacinabre n'étaient solubles dans HCl 1 M. Cependant, il est rapidement apparu que tous deux étaient partiellement extraits lors de l'utilisation d'acide chlorhydrique plus concentré (HCl 6 M). Aussi les différentes formes de HgS étudiées dans ce travail ont présenté un comportement distinct lors des essais d'extractions. Nous avons en effet pu observé que le métacinabre préparé au laboratoire a été sujet à une dissolution dans HCl 6 M plus importante (jusqu'à 90 %) que celle du métacinabre commercial (jusqu'à 70 %) ou celle du cinabre également commercial (jusqu'à 15 %). Il apparaît que la solubilité de HgS dans HCl 6 M, si elle dépend de la forme cristallographique du minerai, dépend également de sa concentration initiale. Nous avons ainsi établi une relation très nette entre la quantité de HgS additionnée (entre 0.1 et 10.0 mg) en début d'extraction à 20 mL d'acide et sa solubilité dans HCl 6 M. Conformément à la solubilité généralement rapportée dans la littérature, pour les plus fortes concentrations en (méta)cinabre (10.0 mg dans 20 mL d'acide), une très faible quantité de HgS a été dissoute pendant la procédure d'extraction. En revanche pour les plus faibles quantités de HgS additionnées à l'acide, il ressort que près de 80 % du métacinabre et une part conséquente (jusqu'à 20 %) de cinabre sont solubilisés dans HCl 6 M. Une étude sur la cinétique de dissolution de HgS dans ce même acide a prouvé qu'il s'agit d'un processus relativement lent.

Lors d'une autre série d'essais, nous avons remarqué une oxydation de HgS dans l'eau Milli-Q ou HCl 1 M que nous n'avions auparavant pas observée. Cette dissolution inattendue du cinabre a été constatée systématiquement lors d'extractions réalisées dans une vaisselle en Teflon préalablement utilisée pour la minéralisation par un mélange d'eau régale (HCl :  $\text{HNO}_3$ ) de HgS sous forme solide.

Nous supposons que le matériel en Teflon que nous avons l'habitude d'utiliser au laboratoire pour ce type d'expériences, pourrait retenir, même après lavage, des gaz oxydants (vraisemblablement  $\text{Cl}_2$ ) formés pendant l'étape de minéralisation avec l'eau régale qui provoqueraient par la suite la dissolution de  $\text{HgS}$  pendant l'étape d'extraction par de l'eau Milli-Q ou  $\text{HCl}$  1 M.

Pour des sédiments contenant initialement du mercure sous forme de (méta)cinabre, nous concluons donc que  $\text{HCl}$  6 M ne peut être utilisé comme extractant spécifique du mercure dit réactif et considéré comme disponible à la méthylation. Nous noterons également, d'après les résultats obtenus que les expériences modèles réalisées en laboratoire doivent être obligatoirement réalisées en respectant l'ordre de grandeur des concentrations rencontrées naturellement dans les échantillons de sols et/ou sédiments. Des essais réalisés avec des concentrations trop éloignées des valeurs naturelles peuvent aboutir à des conclusions erronées. Ce fût le cas lors de l'étude réalisée sur la solubilité du (méta)cinabre dans  $\text{HCl}$ .

## Extractability of HgS (cinnabar and metacinnabar) by hydrochloric acid.

Nevenka Mikac<sup>1</sup>, Delphine Foucher<sup>2</sup>, Sylvie Niessen<sup>2</sup> and Jean-Claude Fischer<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Center for Marine and Environmental Research, Rudjer Bošković Institute  
P.O.Box 180, 10002 Zagreb, Croatia.*

<sup>2</sup>*Laboratory for Analytical and Marine Chemistry, UMR 8013 CNRS  
University of Science and Technology of Lille, Bat. C8, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France.*

### Abstract

In this work we investigated the behaviour of pure HgS during extraction with dilute HCl to establish its extractability by 1 and 6 M HCl at the concentration level close to those occurring in natural sediments and soils. We found that neither cinnabar nor metacinnabar were soluble in 1 M HCl, whereas both were partially extracted by 6 M HCl. Metacinnabar precipitated in the laboratory was most prone to dissolution in 6 M HCl (up to 90 %), followed by crystalline (commercial) metacinnabar (up to 70 %) and cinnabar (up to 15 %). Solubility of HgS in 6 M HCl was found to be dependant on its concentration, and an exponential relationship between quantity of HgS added to 20 mL of 6 M HCl (the range of 0.1 – 10 mg was used) and the solubility in 6 M HCl was established. For higher concentrations of HgS (10 mg in 20 mL of acid), a similarly low solubility of cinnabar was obtained as found in the literature. A study of dissolution kinetics of HgS in 6 M HCl indicated that it was a fairly slow process. Unexpected oxidation of HgS in water or 1 M HCl was found for extractions performed in Teflon vials previously used for the digestion of residual undissolved HgS by aqua regia. We presumed that the Teflon material could preserve some oxidizing gasses (presumably Cl<sub>2</sub>) developed during digestion with aqua regia which can then oxidize HgS during extraction with water or 1 M HCl. Regarding the extraction of Hg from natural sediments, we concluded that 6 M HCl could not be used to extract reactive Hg and predict bioavailability of mercury in sediments containing HgS and that experiments with model compounds should not be done at a concentration level several orders of magnitude higher than in natural samples.

**Keywords.** Extraction - Cinnabar - Hydrochloric acid - Mercury - Sediment.

## Introduction

The form of mercury present in sediment is of particular concern, since the availability of inorganic Hg is one of the main factors controlling the methylation of Hg in sediment. Methylmercury (MMHg) is the most toxic Hg species that bioaccumulates most efficiently, resulting in Hg biomagnification in the aquatic food chain (1-2). Recent research suggested that the chemical speciation of Hg in sediment, both in the solid phase and in porewater, affect methylation rates by controlling uptake into bacterial cells via passive diffusion (3-4).

Wet chemical selective leaching methods are generally used to distinguish between mercury forms in solid phase by selective dissolution, assuming that all of the available mercury released in a particular step is associated with the target phase (5). A frequently used extractant for obtaining the reactive metal fraction is dilute HCl, which dissolves different iron and manganese phases (oxides and sulfides) from the sediment together with trace metals associated with these phases. An extraction technique with cold HCl has been used for a number of purposes : determination of Hg association with Fe and Mn phases (6), determination of the degree of trace metal pyritization (7), study of remobilisation of Hg after exposing anoxic sediment to oxidized seawater (8) and to predict the potential sediment toxicity (9). However, other authors have already demonstrated that when determining the degree of sulfide mineral association in anoxic sediments by HCl extraction, the solubility of metal sulfides in HCl should be taken into account (10). For those metals whose sulfides are not readily soluble in HCl such digestion cannot be used to predict the potential bioavailability. It was also demonstrated that different artefacts could appear during extraction with HCl which can lead to a misinterpretation of the obtained results. Simpson *et al.* (11) have shown that the increase in HCl-extracted Cu from sediment was an artefact of the analytical procedure (CuS which is insoluble in 1 M HCl was oxidized by Fe<sup>3+</sup> formed through the oxidation of FeS). We recently demonstrated (12) that precipitation of HgS by reaction of dissolved Hg with H<sub>2</sub>S developed upon FeS dissolution is possible during extraction of anoxic sediments with 1 M HCl. Therefore, behaviour of both dissolved metal and metal sulfides during such extraction should be verified by model experiments with pure compounds.

In our previous publication (12), we studied the behaviour of dissolved Hg (Hg spikes) during extraction of sediment with dilute HCl. We showed that 6 M HCl was required to avoid the precipitation of Hg spikes during extraction and it was suggested that 6 M HCl could probably be used to replace 1 M HCl in extracting reactive Hg from sulfidic sediments. In this work, we investigated the behaviour of pure HgS during extraction with dilute HCl to establish their extractability in 1 and 6 M HCl at a concentration level close to those occurring in natural sediments and soils. Two different forms of Hg exist in nature : cubic metacinnabar and trigonal cinnabar. Cinnabar is the only thermodynamically stable form of HgS at temperatures lower than 350°C (13), whereas metacinnabar is the metastable form of HgS stabilised at ambient temperature by impurities such as Fe and Zn (14-15). This is why HgS precipitated in the laboratory or formed by diagenetic processes in soil and sediments are primarily in the form of metacinnabar (16). As both HgS forms could be present in soils and sediments, sometime in the mixture (17), we have studied the extractability of both forms to establish if they behave equally during extraction with HCl.

## Experimental

### ***Chemicals and sediment***

Three forms of HgS were used in extraction experiments : HgS synthesised in the laboratory by spiking Na<sub>2</sub>S with Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution in deoxygenated Milli-Q water in a N<sub>2</sub>-filled glove-bag (assigned as HgS<sub>p</sub>), black metacinnabar HgS (99 %) purchased from Strem Chemicals (assigned as HgS<sub>b</sub>) and red cinnabar (99.5 %) purchased from ACROS Organics (assigned as HgS<sub>r</sub>). X-ray analysis confirmed that HgS precipitated in the laboratory was metacinnabar. Specific surface area was determined for commercial HgS compounds and it was found to be 1.68 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> for HgS<sub>b</sub> and 0.35 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> for HgS<sub>r</sub>.

Sediment used in the extraction study was a mercury-contaminated coastal sediment taken from the Kaštela Bay located in the central part of the Eastern Adriatic coast (Croatia). This is anoxic sediment rich with organic matter (5-10 % of Corg.) and characterized by a relatively high content (40-80 mmol S.kg<sup>-1</sup>) of AVS (Acid Volatile Sulfides). It contains about 40 mg.kg<sup>-1</sup> of mercury which was introduced to the sediment mainly in the form of elemental mercury originating from the chlor-alkali plant located on the coast. The chemical form of mercury buried nowadays in the sediment is unknown.

### ***Extraction of HgS***

Different types of extraction experiments were performed. When the extractability of pure HgS compounds was investigated, various quantities (0.1-10 mg) of different HgS forms were extracted with 20 mL of 1 or 6 M HCl in the open atmosphere. When the influence of solid-to-liquid ratio or the presence of sediment matrix on the HgS extractability was investigated, small amounts of HgS (0.2-0.3 mg) were added to 0.2 g of dry or 0.4 g of wet sediment (containing about 50 % of water) and extracted with diluted HCl. Experiments with dry sediment were performed in the open atmosphere, whereas experiments with wet sediment were performed in the glove-box under a N<sub>2</sub> atmosphere. Sediment was stored frozen under N<sub>2</sub> and used untreated (wet sediment) or air-dried under clean-bench conditions and homogenized to obtain uniform fine particles (dry sediment).

All experiments were duplicated to verify the reproducibility of the results obtained. Two types of extraction conditions were used. The extraction of HgS and digestion of residual, undissolved HgS were performed in the same Teflon vials, or the extraction was performed in glass vials and digestion of residual HgS in Teflon vials. The reasons for performing these two different types of extraction are explained below.

### ***Extraction in Teflon vials***

A weighed quantity of commercial or freshly precipitated HgS was placed into a 25 mL Teflon vial and 20 mL of 1 or 6 M HCl was added. Extractions were performed on a mechanical shaker for periods of 1, 6 or 24 h, depending on the experiment design.

At the completion of the extraction time the sample was filtered through a 0.45 µm filter (cellulose acetate membrane) by using plastic syringe. The remaining filter containing undissolved HgS was quantitatively transferred back into the same Teflon vial where extraction was performed and 10 mL of aqua regia was added. The used Teflon vials were washed by heating in a mixture of HNO<sub>3</sub> - HCl (9 - 1) for several hours, rinsed several times with Milli-Q water and then air-dried before the next utilisation.

### ***Extraction in glass vials***

Extraction was performed in 30 mL glass bottles as described before. After filtration, the remaining filter containing undissolved HgS was transferred into the Teflon vial. The glass bottles used for the extraction were rinsed with 2-5 mL of aqua regia that was analysed separately (to establish the quantity of HgS adsorbed onto container walls) or added to the filters and analysed together with undissolved HgS. The percentage of undissolved HgS was calculated as the sum of Hg adsorbed on the glass container walls and found on the filters. When the extraction of the exactly weighed amount (10 mg) of HgS was performed, the sum of dissolved and undissolved HgS served to verify recovery of the whole extraction procedure (which was normally 90-100 %). When the extraction of smaller quantities (0.1-0.3 mg) of commercial HgS was performed, which could not be weighed with sufficient precision by the analytical balance, the added HgS quantity was calculated as the sum of dissolved and undissolved HgS. Results are expressed in terms of Hg and not HgS ; thus, the percentage of extracted HgS was calculated by dividing the Hg quantity found in the solution after extraction by the quantity of Hg added as HgS before extraction.

### ***Analyses***

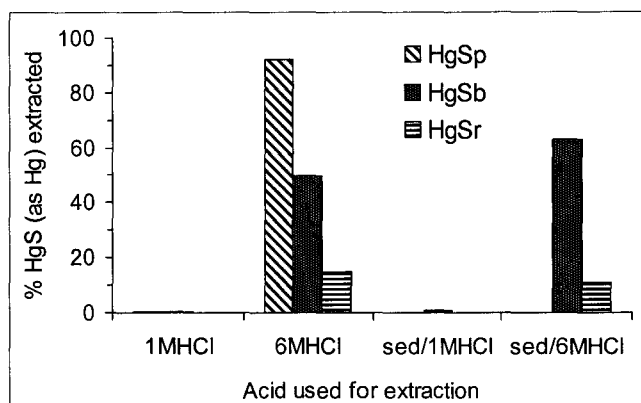
For determination of residual, undissolved HgS, filters were digested in 10 mL of aqua regia for 4 h at 120°C. For the total Hg determination in the HCl extracts, samples were treated with 0.5 % BrCl for several hours to oxidize the residual sulphide in solution (if present) and to decompose non-labile Hg complexes. Mercury was detected by cold vapour atomic fluorescence spectroscopy (CV-AFS) after SnCl<sub>2</sub> reduction. The configuration includes a vapour generator (PSA 10.003), a gold platinum trap (PSA 10.501 Galahad) and fluorescence detector (PSA 10.023 Merlin) and is described in detail elsewhere (18-19).

The accuracy of the method used was verified by the analysis of the certified reference materials PACS-1 (marine sediment, National Research Council Canada) and IAEA-405 (estuarine sediment, International Atomic Energy Agency). The precision of mercury measurements was within 10 %.

## Results and discussion

### *Influence of the HgS form and quantity on its extractability by HCl*

Low amounts of HgS (0.1 mg of HgS<sub>p</sub> and approximately 0.2 mg of HgS<sub>b</sub> and HgS<sub>r</sub>) were extracted for 24 h with 20 mL of 1 and 6 M HCl in the absence and in the presence of sediment (*Fig. 1.*). Extraction of HgS<sub>b</sub> and HgS<sub>r</sub> as pure compounds without sediment was performed in the open atmosphere (i.e. in the presence of O<sub>2</sub>). Addition of HgS<sub>b</sub> and HgS<sub>r</sub> to wet sediment was performed in the glove-box under a N<sub>2</sub> atmosphere ; thus, these extractions were done in the absence of O<sub>2</sub>.



**Figure 1.** Extractability of different forms of HgS (HgS<sub>p</sub> metacinnabar precipitated in the laboratory, HgS<sub>b</sub> commercial metacinnabar, HgS<sub>r</sub> commercial cinnabar) by 1 and 6 M in the presence of sediment matrix. Extraction conditions : 0.1 mg of HgS<sub>p</sub> or 0.2-0.3 mg of HgS<sub>b</sub> and HgS<sub>r</sub>, extracted with 20 mL of acid for 24 h, alone or added to 0.4 g of wet sediment.

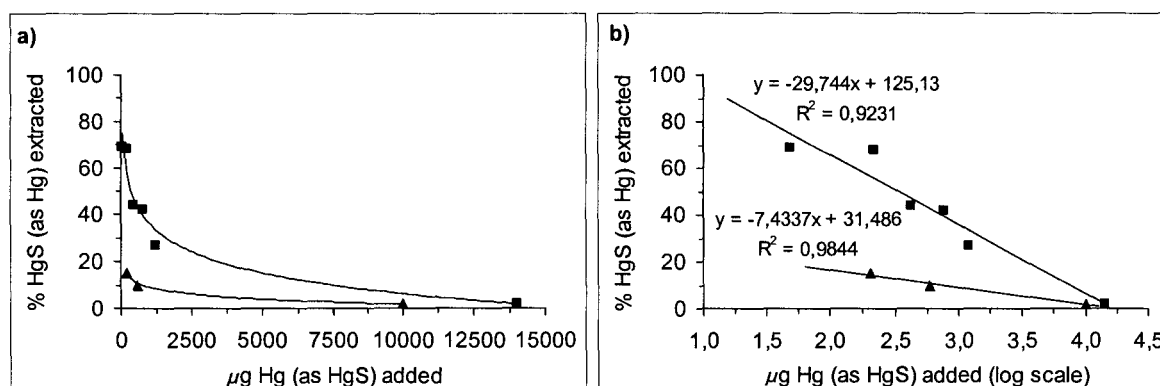
It is evident that none of the investigated forms of HgS were soluble in 1 M HCl (less than 1 % are extracted), both in the absence and in the presence of sediment, whereas all of them are partially extracted by 6 M HCl. Metacinnabar precipitated in the laboratory is the most prone to dissolution in 6 M HCl (90 %), followed by commercial metacinnabar (50 %) and cinnabar (15 %). A decreasing order of HgS solubility in 6 M HCl in the order HgS<sub>p</sub> > HgS<sub>b</sub> > HgS<sub>r</sub> could be explained by considering the structure and chemical characteristics of these HgS forms.

Metacinnabar precipitated in the laboratory is amorphous, whereas commercial HgS<sub>b</sub> and HgS<sub>r</sub> are crystalline. Cinnabar is a stable, whereas metacinnabar is a metastable modification of HgS at room temperature (13). The fact that amorphous forms of the same chemical substance are more soluble than crystalline ones and also that the metastable modifications are more soluble than the stable one (20), explains well the obtained order of solubility of these HgS forms. A greater solubility of HgS<sub>b</sub> than HgS<sub>r</sub> in 6 M HCl could also be partly a consequence of a larger specific surface area of HgS<sub>b</sub> than HgS<sub>r</sub> (1.68 and 0.35 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectively), but the importance of this factor could not be quantified, as a relationship between the specific surface area of HgS and its solubility in 6 M HCl was not investigated.

The comparable results obtained in the absence and presence of sediment suggest that neither sediment matrix nor the presence of oxygen during extraction have a significant influence on the extractability of  $\text{HgS}_b$  and  $\text{HgS}_r$  by 1 or 6 M HCl. The slightly greater extractability of  $\text{HgS}_b$  in the presence of sediment indicates that sediment matrix could slightly increase HgS solubility. Simpson *et al.* (11) have shown that during extraction of sediment by 1 M HCl, CuS could be oxidized by  $\text{Fe}^{3+}$  formed through the oxidation of FeS or dissolution of  $\text{FeOOH}$ . A similar effect, oxidation of HgS by  $\text{Fe}^{3+}$  formed upon addition of HCl into sediment, could explain higher extractability of HgS in the presence of sediment.

In the experiments investigating the extraction behaviour of model compounds, rather high quantities of these compounds are usually used to facilitate manipulations and analyses. For example, in the study on the extractability of HgS by HCl, 100 mg of HgS was extracted with 250 mL of acid (10). In our experiment, we used 10 or 20 mL of acid for the extraction, corresponding to 10-20 mg of HgS (which is also a minimum that can be precisely weighed). The solid-to-liquid ratio typically used in extractions of sediments and soils varies from 1:100 to 1:10 (6-7, 21). The highest ratio of 1:100 corresponds to 0.2 g of sample in 20 mL of acid (we used this ratio in our experiments with sediments). Therefore, if 10 mg of HgS is added to 0.2 g of sediment this gives a mercury concentration of  $50 \text{ mg Hg.g}^{-1}$  of sediment. The calculated concentration is extremely high compared to those found in natural, mercury-contaminated sediments or soils. This raises the question : can model extraction experiments using several orders of magnitude higher concentrations than those appearing in natural samples be representative and allow one to draw conclusions on the extractability of mercury compounds from natural samples ?

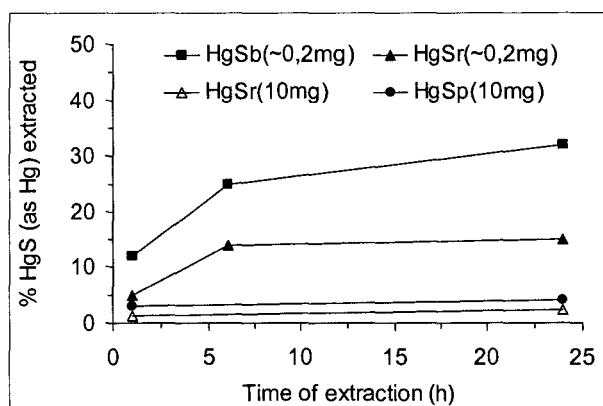
Other authors have found that, at the concentration level of 100 mg of cinnabar in 250 mL of 1 and 6 M HCl, cinnabar was practically insoluble in 1 and 6 M HCl (10). These results are in disagreement with results presented in Fig.1. for the extraction of HgS by 6 M HCl. To verify whether the extractability of HgS with 6 M HCl depends on its concentration we performed extractions of various quantities of  $\text{HgS}_b$  and  $\text{HgS}_r$  by 6 M HCl (Fig.2.).



**Figure 2.** Dependence of metacinnabar (squares) and cinnabar (triangles) extractability by 6 M HCl on the added amount of HgS : **a)** linear scale ; **b)** log scale. Extraction conditions : given amounts of HgS extracted with 20 mL of acid for 24 h.



Results showed that an exponential relationship (which becomes linear if quantities of added HgS are expressed on the log scale, *Fig.2b.*) exists between the quantity of HgS added to 20 mL of 6 M HCl and its solubility. Extractability by 6 M HCl increased more significantly with lowering the HgS amount for metacinnabar (up to 70 % is extracted for less than 0.2 mg of HgS) than for cinnabar (up to 15 %), confirming that metacinnabar is more susceptible to dissolution in 6 M HCl than cinnabar. For higher concentrations of HgS (10 mg in 20 mL of acid), which is comparable to the extraction conditions used by Cooper and Morse (10), similarly low solubility of cinnabar was obtained, confirming that both procedures give similar results for similar HgS / acid ratios.



**Figure 3.** Dependence of HgS extractability by 6 M HCl on the extraction time. Extraction conditions : given amounts of HgS extracted with 20 mL of acid for 1, 6 and 24 h.

A study of dissolution kinetics of HgS in 6 M HCl (*Fig.3.*) showed that for higher concentrations of HgS (10 mg) the extractability does not increase with time, as practically the same amounts were extracted after 1 and 24 h (1 and 2 % for HgS<sub>r</sub> and 3 and 4 % for HgS<sub>b</sub>, respectively). However, for lower HgS concentrations, a significant difference was found after 1, 6 and 24 h of extraction (5, 15 and 15 % for HgS<sub>r</sub> and 12, 27 and 34 % for HgS<sub>b</sub>, respectively). Solubility of HgS is obviously a fairly slow process, as significantly more mercury was found in the solution after 6 h than after 1 h of extraction. However, a further increase in the HgS solubility is much slower than in the first few hours, particularly for cinnabar.

It is generally considered that cinnabar is not soluble in HCl (13). The resistance of HgS to dissolution by HCl is explained by stabilisation of HgS due to existence of S-S interactions in the cinnabar crystal (22). It was recently shown that metacinnabar is susceptible to oxidation by dissolved O<sub>2</sub>; however, this is a very slow process at near neutral pH conditions (23). A lower extractability of HgS<sub>r</sub> and HgS<sub>b</sub> obtained in the presence of oxygen than of HgS<sub>p</sub> in the absence of oxygen (*Fig.1.*) indicates that the solubility of HgS in 6 M HCl is not due to HgS oxidation by O<sub>2</sub>. The experiment in which HgS was added to the wet sediment (*Fig.1.*) was also performed under a N<sub>2</sub> atmosphere. The similar percentage of HgS<sub>r</sub> and HgS<sub>b</sub> extracted under such conditions confirms the previous conclusion. For the experiment presented in *Fig.2.* we calculated concentrations of dissolved Hg in 6 M HCl after extracting different amounts of metacinnabar and we obtained a very similar Hg concentration (about 6x10<sup>-5</sup> mol.l<sup>-1</sup>) for all extracted HgS amounts.

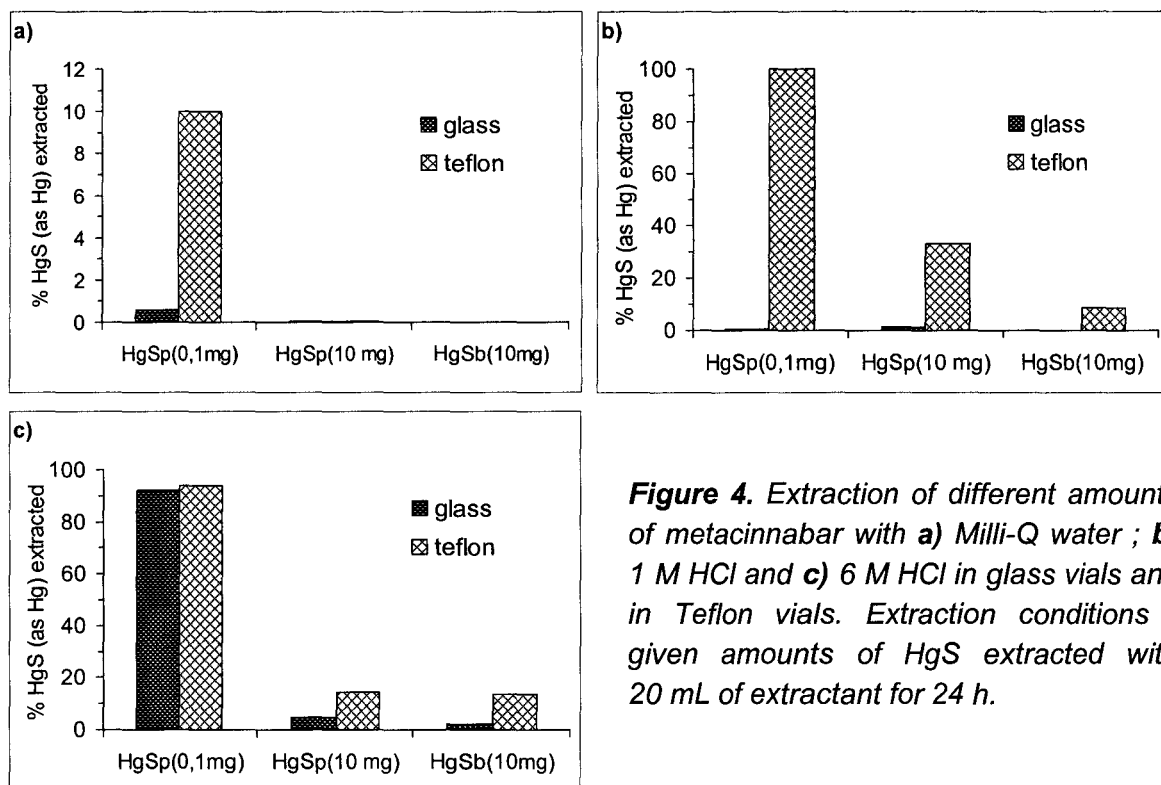
From these data we cannot determine the solubility product of metacinnabar in 6 M HCl and more detailed experiments are needed to quantify HgS solubility in 6 M HCl and to explain the mechanism of this reaction. However, in the light of the extraction of HgS from natural sediments, it is obvious that prolonged extraction (for more than 1 h) with 6 M HCl could result in the dissolution of the major part of HgS, as diagenetically formed HgS in both sediments and soils is primarily metacinnabar (16). Cinnabar should not be so much affected by the 6 M HCl extraction, so we can expect that in soils and sediments containing HgS originating from the mercury ores (which is principally in the form of cinnabar) 6 M HCl will not extract a significant part of HgS.

### ***Influence of extraction conditions on the HgS extractability by HCl***

One problem was encountered during extraction experiments with HgS. The routine procedure for the extraction of Hg from sediments by acids (12, 24) was to perform both extraction (by 1 and 6 M HCl) and, after separation of the extract by filtration, the digestion of the residue (by concentrated HNO<sub>3</sub>) in the same Teflon vials.

The use of the same vial for both extraction and digestion of residual solid minimises manipulations with the sample and helps to avoid losses due to adsorption of HgS onto container walls (which are washed out during digestion). However, after several weeks of the regular use of the same Teflon vials for the extraction of HgS and in which aqua regia was used for the digestion of residual HgS, we started to observe an unexpectedly high solubility of HgS in extractants in which HgS was normally not soluble (as are Milli-Q water or 1 M HCl). To find out the causes for such unexpected results we performed HgS extraction in such a way that the extraction of HgS and digestion of residual solid were performed in separate vials (extraction in glass vials and digestion in Teflon vials). The comparison of these two extraction procedures (in Teflon vials where extraction and digestion were performed in the same vial and in glass vials which served only for the extraction, whereas digestion of the residue was performed in Teflon vials) is presented on *Fig.4*.

It is evident that much more HgS was extracted by all extractants (Milli-Q water, 1 and 6 M HCl) in the Teflon than in the glass vials. This difference is more clearly visible when a lower amount of HgS (0.1 mg of HgS<sub>p</sub>) was extracted than when 10 mg of HgS was extracted with the same volume of extractant. Even in Milli-Q water, which normally does not extract HgS at all, almost 10 % of 0.1 mg of HgS<sub>p</sub> was dissolved, whereas practically the complete amount (0.1 mg of HgS<sub>p</sub>) was dissolved in 1 M HCl.

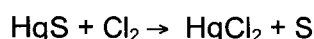


**Figure 4.** Extraction of different amounts of metacinnabar with a) Milli-Q water ; b) 1 M HCl and c) 6 M HCl in glass vials and in Teflon vials. Extraction conditions : given amounts of HgS extracted with 20 mL of extractant for 24 h.

A possible explanation of the effect of Teflon vials on the extractability of HgS could be that the Teflon material preserves some oxidizing gasses developed during digestion with aqua regia and / or cleaning procedure with HNO<sub>3</sub> / HCl mixture. Such an oxidant can oxidize HgS during extraction with extractants in which HgS is normally insoluble. It is known that in aqua regia HNO<sub>3</sub> oxidizes HCl :

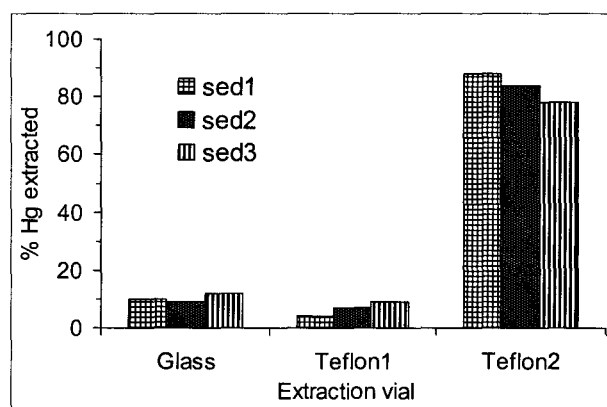


and oxidizing gasses such as Cl<sub>2</sub>, which are capable of oxidizing HgS (13) :



are developed. Obviously, the oxidation capacity of the oxidant, which remains in the Teflon material, is limited (as 10 mg of HgS is only slightly affected), but sufficient to oxidize the low amounts of HgS in natural samples.

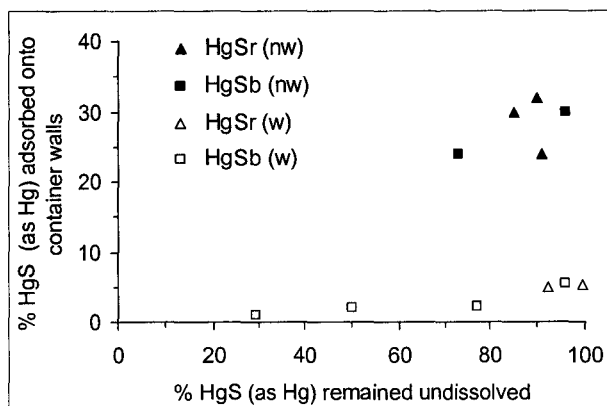
The same problem with Teflon vials was not noticed during the extraction of mercury from natural sediments, which was performed in the same way as described for the HgS extraction, except that only HNO<sub>3</sub> was used for the digestion of the residue after extraction with 1 or 6 M HCl (12). When this method was used for the extraction of mercury contaminated (40 mg Hg.kg<sup>-1</sup>) coastal sediments, typically less than 10 % of the total sediment Hg was extracted by 1 M HCl (24). To verify if replacement of HNO<sub>3</sub> by HNO<sub>3</sub> / HCl mixture influences the extraction of naturally present Hg, several sediments (sed1, sed2 and sed3) were extracted with 1 M HCl in a) glass vials (assigned as Glass), b) Teflon vials when using HNO<sub>3</sub> for digestion (assigned as Teflon1) and c) Teflon vials when using aqua regia for the digestion (assigned as Teflon2) (Fig.5.).



**Figure 5.** Extraction of natural Hg from the mercury-contaminated coastal sediment by 1 M HCl in different extraction vials. Extraction conditions : 0.2 g of dry sediment extracted with 20 mL of acid for 24 h in glass or Teflon vials (Teflon 1 when using  $\text{HNO}_3$  for digestion of residue, Teflon 2 when using  $\text{HNO}_3$  / HCl mixture for digestion of residue).

The much lower Hg percentage extracted in experiments a) and b) (< 10 %) than in c) (> 80 %) indicates that the use of aqua regia for the digestion increases extraction of natural Hg from sediment by 1 M HCl. Such an effect could also be explained by the presence of an oxidant in the Teflon material of the extraction vial. Namely, in our previous publication (12) we suggested that during extraction of anoxic sediments by dilute HCl (1-3 M HCl) acid-soluble mercury might react with  $\text{H}_2\text{S}$  released from AVS phases (e.g. FeS, MnS) and precipitate in the form of HgS. However, if some oxidant capable of oxidizing  $\text{H}_2\text{S}$  is present in the solution, the precipitation of HgS will not take place. In addition, HgS naturally present in sediment and HgS eventually precipitated during extraction with 1 M HCl could also be oxidized if  $\text{Cl}_2$  was present in the solution. However, when digestion of the residue is not performed in the same vial in which the extraction was performed, losses of undissolved HgS by adsorption onto container walls of the extraction vial must be evaluated. A strong adsorption of fine hydrophobic particles of solid HgS can be expected.

It can be seen in Fig.6. that when more than 80 % of HgS remains undissolved, 25 to 35 % of the added HgS adsorb onto walls of the glass vials. The percentage of the adsorbed HgS does not depend significantly on the concentration of HCl used for the extraction (not presented), but chiefly on the extent of dissolution of HgS, indicating that even in 6 M HCl adsorption of HgS particles is taking place. To recover whole undissolved HgS and avoid losses of HgS caused by adsorption, the empty glass vial must be rinsed with a few (2-5 mL) of aqua regia (after the filtration step), which is then digested together with filters containing solid HgS. Even after such a wash-out, a small amount of HgS could remain in the glass vial, from where it can be recovered by addition of 1 % BrCl. However, this amount did not exceed 5 % of added HgS for the case when 90-100 % of HgS remained undissolved (Fig.6.), proving that rinsing with a few mL of aqua regia is an efficient method for the quantitative recuperation of adsorbed HgS.



**Figure 6.** Adsorption of undissolved HgS on the container walls of glass vials during extraction with 1 and 6 M HCl (nw, vials not washed ; w, vials washed with 5 mL of aqua regia after extraction).

The results presented indicate that when extractability of HgS is studied (where digestion of solid HgS must be performed with aqua regia), extraction and digestion cannot be performed in the same vials if they are made of Teflon material. The same conclusion is also valuable for the extraction of natural sediments, if digestion is performed with aqua regia. In such a case it is even more difficult to establish oxidation of HgS, as the extracted percentage of Hg cannot be easily presumed for natural samples containing an unknown quantity of Hg in the form of HgS. Since glass is not a convenient material for digestion, it is advisable to perform extraction and digestion in separate vials. However, for such extraction procedure a careful examination of the overall recovery of solid HgS during extraction procedure should be done.

## Conclusions

In our previous publication, we suggested that 6 M HCl could replace 1 M HCl for extracting Hg in the presence of AVS and that extraction with 6 M HCl could possibly be used to predict the bioavailability of mercury in aquatic sediments (12). However, as it was found that metacinnabar at a concentration level present in natural sediments is partially soluble in 6 M HCl, this extraction cannot be used for such purposes. A more general conclusion would be that extraction with both dilute and more concentrated HCl is not applicable for the determination of solid speciation of mercury in sulfidic sediments. A further conclusion regarding the development of the extraction methods would be that experiments with model compounds should be performed at the concentration level corresponding to metal concentration in natural samples, as results obtained from experiments done with several orders of magnitude higher concentrations of such compounds may not be necessarily relevant to assess the behaviour of these compounds in natural samples.

**Acknowledgements.** This work was supported by the Seine Normandie Region (Seine Aval Program) and by the Ministry of Science and Technology of the Republic of Croatia. N.M. has benefited grant from the French Government. Additional funding was from the PICS Program.

**References**

1. Fitzgerald W. F. and Clarkson T. W. (1991). *Environ. Health Perspect.* 96, 159-166.
2. Clarkson T. W. (1992). *Environ. Health Perspect.* 100, 31-38.
3. Benoit J. M., Gilmour C. C., Mason R. P. and Heyes A. (1999). *Environ. Sci. Technol.* 33, 951-957.
4. Benoit J. M., Gilmour C. C. and Mason R. P. (2001). *Environ. Sci. Technol.* 35, 127-132.
5. Davis A., Bloom N. S. and Que Hee S. S. Q. (1997). *Risk Analysis.* 17, 557-569.
6. Gagnon C., Pelletier E. and Mucci A. (1997). *Mar. Chem.* 59, 159-176.
7. Huerta-Diaz M. A. and Morse J. W. (1992). *Geochim. Cosmochim. Acta.* 56, 2681-2702.
8. Morse J. W. (1994). *Mar. Chem.* 46, 1-6.
9. Di Toro D. M., Mahony J. D., Hansen D. J., Scott K. J., Carlson A. R. and Ankley G. T. (1992). *Environ. Sci. Technol.* 26, 96-101.
10. Cooper D. C. and Morse J. W. (1998). *Environ. Sci. Technol.* 32, 1076-1078.
11. Simpson S. L., Apte S. C. and Batley G. E. (1998). *Environ. Sci. Technol.* 32, 620-625.
12. Mikac N., Niessen S., Ouddane B. and Fischer J. C. (2000). *Environ. Sci. Technol.* 34, 1871-1876.
13. Lamure J. and Brusett H. (1962). In *Nouveau Traité de Chimie Minérale* (Pascal ed.), Masson, Paris.
14. Wells A. F. (1975). *Structural inorganic chemistry* (4<sup>th</sup>. ed.) Clarendon Pr., Oxford.
15. Tauson V. L. and Akimov V. V. (1997). *Geochim. Cosmochim. Acta.* 61, 4935-4943.
16. Barnett M. O., Harris L. A., Turner R. R., Stevenson R. J., Henson T. J., Melton R. C. and Hoffman D. P. (1997). *Environ. Sci. Technol.* 31, 3037-3043.
17. Kim C. S., Brown G. E. Jr. and Rytuba J. J. (2000). *Sci. Total Environ.* 261, 157-168.
18. Mikac N., Niessen S., Ouddane B. and Wartel M. (1999). *Appl. Organomet. Chem.* 13, 715-725.
19. Niessen S., Mikac N. and Fischer J. C. (1999). *Analisis.* 27, 870-874.
20. Stumm W. and Morgan J. J. (1995). *Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters*, 1040pp. Wiley-Interscience, 3<sup>rd</sup>. edition, New York.

21. Wallschlager D., Desai M. V. M., Spengler M. and Wilken R. D. (1998). *J. Environ. Qual.* 27, 1034-1044.
22. Morse J. W. and Luther-III G. W. (1999). *Geochim. Cosmochim. Acta.* 63, 3373-3378.
23. Barnett M. O., Turner R. R. and Singer P. C. (2001). *Appl. Geochem.* 16, 1499-1512.
24. Foucher D., Niessen S., Fischer J.-C., Kwokal Z. and Mikac N. (2000). *The use of hydrochloric acid for determining solid-phase association of mercury in anoxic sediments.* Presented at the international conference on impact of metal speciation on water technology, Albufeira, Portugal.

### 3.4. Comportement de HgS dans l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>)

Nous avons également entrepris d'étudier le comportement de HgS dans des solutions d'acide nitrique de concentrations variables (1-14 M). L'ensemble de ce travail a été rédigé sous la forme d'un article intitulé « Influence of chloride and sediment matrix on the extractability of HgS (cinnabar and metacinnabar) by nitric acid », N. Mikac, D. Foucher, S. Niessen, S. Lojen et J.C. Fischer (soumis).

#### Résumé

L'extraction de HgS par différentes concentrations d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>, 1-14 M) en présence ou non de certains composés contenus dans la matrice sédimentaire (Fe<sup>3+</sup>, Cl<sup>-</sup>) a été étudiée. Les premiers essais, réalisés à partir de HgS seul, ont montré que les deux formes de HgS, cinabre et métacinabre, sont insolubles dans l'acide nitrique quelle que soit sa concentration. Des ajouts de FeCl<sub>3</sub> à la solution ont en revanche engendré une dissolution partielle voire quasi-totale des deux formes et ce particulièrement pour les plus fortes concentrations d'acide nitrique (6-14 M). Aussi, le même effet n'ayant pas été observé lors de la présence de Fe<sup>3+</sup> sous forme de FeOOH, nous avons conclu que les chlorures (Cl<sup>-</sup>) et non le Fe(III) étaient responsables de la dissolution de HgS pendant les extractions dans HNO<sub>3</sub>. Des essais ont été réalisés dans l'acide nitrique concentré (14 M) en présence de quantités variables de chlorures. Il s'avère qu'une concentration supérieure à 10<sup>-4</sup> M entraîne une solubilisation partielle de HgS (10-50 %) et qu'au delà d'une concentration de 10<sup>-2</sup> M, la totalité du (méta)cinabre ajouté en début d'extraction est dissout indépendamment de sa forme. Par contre pour des concentrations plus faibles d'acide nitrique (4-6 M), il apparaît que le cinabre est moins affecté que le métacinabre par la présence de chlorures.

Des essais supplémentaires, en présence de sédiments de salinités variables (sédiments d'eaux douces, estuariens et enfin marins), démontrent que la quantité de HgS dissoute dans l'acide nitrique concentré (14 M) augmente avec la salinité de l'échantillon confirmant ainsi l'effet des chlorures sur la dissolution de HgS dans HNO<sub>3</sub>. Aussi nous avons pu observer après des lavages successifs de sédiments à l'eau Milli-Q (qui ont pour effet d'éliminer de la matrice sédimentaire les chlorures présents initialement), une réduction significative de la quantité de HgS dissoute dans HNO<sub>3</sub>.

L'ensemble de ces résultats tend à prouver que toute conclusion, basée sur des schémas d'extractions utilisant l'acide nitrique en première ou unique étape, peut être remise en question. Nous recommandons de vérifier au préalable en fonction de l'échantillon sédimentaire considéré, l'oxydation éventuelle de HgS lors de l'utilisation de l'acide nitrique. Cependant, il apparaît d'après les derniers essais que si le sédiment est extrait lors d'une première étape par de l'eau Milli-Q ou par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de façon à éliminer les chlorures qui sont solubles dans l'eau, l'extraction par HNO<sub>3</sub> pourra être appliquée sans induire l'un des artéfacts méthodologiques mis en évidence lors de ce travail.



## Influence of chloride and sediment matrix on the extractability of HgS (cinnabar and metacinnabar) by nitric acid.

Nevenka Mikac<sup>1</sup>, Delphine Foucher<sup>2</sup>, Sylvie Niessen<sup>2</sup>, Sonja Lojen<sup>3</sup> et Jean-Claude Fischer<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Center for Marine and Environmental Research, Rudjer Bošković Institute  
P.O.Box 180, 10002 Zagreb, Croatia.*

<sup>2</sup>*Laboratory for Analytical and Marine Chemistry, UMR 8013 CNRS  
University of Science and Technology of Lille, Bat. C8, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France.*

<sup>3</sup>*Department of Environmental Sciences, Jozef Stefan Institute  
Jamova 39, Ljubljana, Slovenia.*

### Abstract

Extractability of metacinnabar and cinnabar, alone or in the presence of some sediment components, with various concentrations of HNO<sub>3</sub> (1, 4, 6 and 14 M) was studied. It was found that both HgS forms as pure compounds were insoluble in all used HNO<sub>3</sub> concentrations. The presence of FeCl<sub>3</sub> promoted solubility of both cinnabar and metacinnabar, especially when concentrated HNO<sub>3</sub> was used for the extraction. As the same effect was not obtained in the presence of FeOOH, it was concluded that chloride and not Fe<sup>3+</sup> was responsible for HgS dissolution. In fact, chloride concentration higher than 10<sup>-4</sup> M provoked partial and higher than 10<sup>-2</sup> M provoked total dissolution of HgS in concentrated HNO<sub>3</sub>. In diluted HNO<sub>3</sub> (4-6 M) cinnabar was much less affected by chloride addition than metacinnabar. Extraction of HgS by concentrated HNO<sub>3</sub> in the presence of sediment of various salinities demonstrated that the amount of dissolved HgS increased with the increase of the sediment salinity (from freshwater to estuarine and marine sediment) confirming that chloride promotes dissolution of HgS. Removing of chloride from sediment by washing with Milli-Q water significantly reduced artifactual dissolution of HgS in HNO<sub>3</sub>. These results demonstrated that conclusions based on the extraction schemes using in the first (or only) step concentrated HNO<sub>3</sub> can be questionable. It is advised to make a verification of artifactual oxidation of HgS when using more concentrated HNO<sub>3</sub> as extractant.

**Keywords.** Cinnabar – Metacinnabar – Nitric acid.

## Introduction

Interactions of trace metals with sulfide in anoxic environments are important in determining their chemical form and mobility in aquatic sediments. The formation of HgS in sulfidic waters, sediments, and soils has been postulated as one of the largest sinks for Hg in the environment (1). Mercury sulfide is very insoluble and is much less leachable and volatile than other pure solid Hg forms (2). Because of its low solubility, it has been suggested that the formation of HgS in the environment, either by natural means (diagenesis), or as results of engineering processes (mining), may limit Hg cycling through the biosphere. Therefore, for the assessment of Hg mobility in sediments and soils it is important to determine portion of Hg present in the form of HgS.

Directs confirmation and determination of HgS in sediments is possible only for heavily polluted samples containing more than 100 mg Hg.kg<sup>-1</sup> and by sophisticated methods such as X-ray absorption spectroscopy (3). In the less contaminated samples, where the presence of HgS can not be identify by direct methods, sequential chemical extraction has been used to indirectly establish the proportion of Hg in the form of HgS (4-7). In such extractions various concentrations of HNO<sub>3</sub> (from 0.01 to 14 M) are used to extract different sediment phases and Hg bound to these phases. Very diluted HNO<sub>3</sub> (0.01 M) was used to extract "acid soluble" mercury (8) from river sediments and 4 M HNO<sub>3</sub> to determine "mobile" mercury (elemental, labile and carbonate associated Hg) in coastal sediments (5, 9). Revis *et al.* (4) used 12 M HNO<sub>3</sub> to remove from soil all Hg compounds (Hg oxides, chlorides, amalgams and organic forms) except HgS, which was then extracted by saturated solution of sodium sulfide. Concentrated HNO<sub>3</sub> was used to extract Hg bound to refractory organic matter in stream sediments (7), after the removal of exchangeable Hg and Hg bound to humic substances, by extracting them with NH<sub>4</sub>Ac and HN<sub>4</sub>OH, respectively. A similar selective extraction scheme was used by Bloom *et al.* (6) where, after few steps aiming to extract water soluble, "stomach acid" soluble and humic associated Hg, 12 M HNO<sub>3</sub> was used to remove remainder of non-cinnabar Hg. Common to all these techniques is that it is presumed that HgS is not affected by the extraction with HNO<sub>3</sub> as HgS should not be soluble in any concentration of this acid.

Some authors demonstrated (10-11) that during determination of AVS (Acid Volatile Sulfides) and SEM (Simultaneously Extracted Metals), by attacking sediment with 1 M HCl, Fe<sup>3+</sup> can oxidize acid-insoluble copper sulfide (CuS) mineral phases in the sediment. Such oxidation is demonstrated both on the model CuS compound and on natural SEM-Cu extracted from sediments. It was proposed that free Fe<sup>3+</sup> in the acidic solution induce oxidation of the sulfide to S<sup>0</sup> or SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> liberating the Me<sup>2+</sup> from MeS. The same authors demonstrated (11) that such artifactual oxidation during extraction of sediment by 1 M HCl is appearing also for PbS which slowly dissolves in 1 M HCl. Obviously, it is possible that, otherwise acid-insoluble metal sulfides, become soluble by the interaction with components of the sediment or soil matrix.

The effect of Fe<sup>3+</sup> was never studied during the extraction of HgS by mineral acids, although it is known that cinnabar is also susceptible to the oxidation by Fe<sup>3+</sup> under acidic conditions.

Namely, already 1975, Burkstaller *et al.* (12) demonstrated that  $\text{Fe}^{3+}$  at concentrations occurring in acid mine drainage water, oxidize cinnabar at a significant extent. The observed oxidation of HgS was important regarding the production of dissolved Hg and environmental significance of this process, but only a minor percentage ( $< 1\%$ ) of HgS was actually oxidized.

The aim of this work was to establish the extractability of two forms of HgS which appear in natural samples (metacinnabar and cinnabar), with various concentrations of  $\text{HNO}_3$  in the presence of  $\text{Fe}^{3+}$  and sediment of various salinity. Extractions were investigated in order to establish if during such extractions HgS is also affected due to synergistic effect of the components of the sediment matrix and acid used for the extraction. Extraction of HgS was also investigated in natural samples (soil and mercury ores) containing naturally formed HgS.

## Experimental

### *Chemicals and sediments*

Two forms of HgS were used in extraction experiments : black metacinnabar (99 %) purchased from Strem Chemicals (assigned as  $\text{HgS}_b$ ) and red cinnabar (99.5 %) purchased from ACROS Organics (assigned as  $\text{HgS}_r$ ). Extraction of HgS was also investigated in two samples of mercury ores from the Idrija mine (Slovenia) and one mercury contaminated soil obtained from Dr. Milena Horvat. Mercury ores were grounded to obtain fine powder which was then used in extraction studies. One ore was black-gray and contained  $10 \text{ g.kg}^{-1}$  of Hg (assigned as BO-black ore) and the other ore was red and contained  $600 \text{ g.kg}^{-1}$  of Hg (assigned as RO-red ore). Soil (assigned as S) contained  $80 \text{ mg.kg}^{-1}$  of Hg and sequential extraction study (13) demonstrated that Hg was mostly ( $> 80\%$ ) in the form of HgS.

Sediments of different salinity were used in the extraction study : freshwater and estuarine (salinity about 20) sediment from the Seine estuary (France) and marine sediment from the central part of the eastern Adriatic coast (Croatia). Freshwater sediment was from "Vasière de Oissel" (assigned as VO) and contained  $0.5\text{-}2.0 \text{ mg Hg.kg}^{-1}$  and estuarine sediment was from "Vasière Nord" (assigned as VN) and contained between  $0.5\text{-}1.0 \text{ mg Hg.kg}^{-1}$ . Marine sediment was from the Kaštela bay (assigned as KB) and was contaminated by mercury ( $20\text{-}60 \text{ mg Hg.kg}^{-1}$ ) originating from the chlor-alkali plant.

### *Extraction*

A weighed quantity of commercial or freshly precipitated HgS was placed into a 30 mL glass vial and 10 or 20 mL of acid was added. When the effect of  $\text{Fe}^{3+}$ , chloride or sediment matrix was investigated adequate amount of  $\text{Fe}^{3+}$  in the form of  $\text{Fe}(\text{Cl})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{FeOOH}$ , chloride in the form of NaCl or 0.2 g of dry (0.4 g of wet) sediment was added before the addition of acid.

Extractions were performed on a mechanical shaker for periods between 1 to 24 h. At the completion of the extraction time the sample was filtered through a 0.45  $\mu\text{m}$  filter (cellulose acetate membrane) using plastic syringe. After filtration the remaining filter containing undissolved HgS was transferred into a 25 mL Teflon vial and 10 mL of aqua regia was added. The glass bottles used for the extraction were rinsed with 5 mL of aqua regia which was analyzed separately (to establish the quantity of HgS adsorbed onto container walls) or added to the filters and analyzed together with undissolved HgS. The percentage of undissolved HgS was calculated as the sum of Hg adsorbed on the glass container walls and found on the filters. The recovery of the whole extraction procedure was verified by extracting the exactly weighed amount of HgS (10 mg) and the sum of dissolved and undissolved HgS was usually close to 100 %. Therefore, when the extraction of smaller quantities (0.2-0.3 mg) of commercial HgS was performed, which could not be weighed with sufficient precision using the analytical balance, the added HgS quantity was calculated as the sum of dissolved and undissolved HgS.

When extraction with  $\text{HNO}_3$  was performed on the sediment previously washed with Milli-Q water, 0.2 g of dry sediment was extracted for 24 h with 20 mL of Milli-Q water, water was removed after centrifugation and residual sediment was once more rinsed with 10 mL of Milli-Q water. So washed sediment was further used for the extraction by  $\text{HNO}_3$  as described previously.

### ***Analyses***

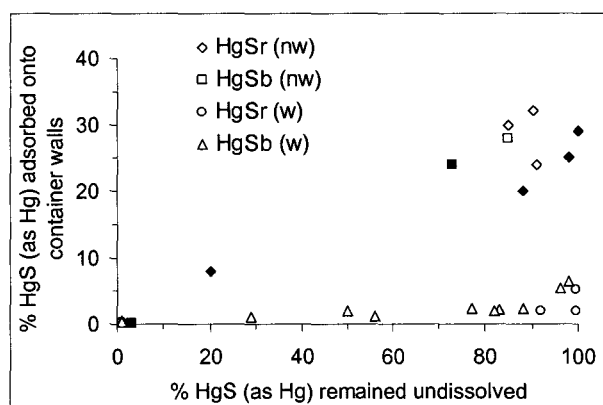
For determination of residual, undissolved HgS, filters were digested in 10 mL of aqua regia for 4 hours at 120°C. For the total Hg determination in acid extracts, samples were treated with 0.5 %  $\text{BrCl}$  for several hours in order to oxidize the residual sulfide in solution (if present) and to decompose non-labile Hg complexes. Mercury was detected by cold vapor atomic fluorescence spectroscopy (CV-AFS) after  $\text{SnCl}_2$  reduction. The configuration includes a vapor generator (PSA 10.003), a gold platinum trap (PSA 10.501 Galahad) and fluorescence detector (PSA 10.023 Merlin) and is described in detail elsewhere (14-15).

## **Results and discussion**

### ***Evaluation of the extraction procedure***

In our previous publication (16) we have shown that, when extractability of HgS is studied (where digestion of solid HgS must be done with aqua regia) extraction and digestion of residual HgS cannot be performed in the same vials, if vials are made of Teflon material. Namely, it was found that the Teflon material of such vials could preserve some oxidizing gasses (presumably  $\text{Cl}_2$ ) capable to oxidize HgS during extraction with extractants (water or 1 M  $\text{HCl}$ ) in which HgS is insoluble. Since glass is not a convenient material for digestion, it was concluded that extraction and digestion must be performed in separate vials, so all extractions done in this work were performed in such a way.

In this case, however, during extraction with 1 and 6 M HCl a strong adsorption of residual undissolved HgS onto container walls of the extraction vials was established (16). To find out if it is the case during the extraction with nitric acid as well, we investigated adsorption of HgS<sub>b</sub> and HgS<sub>r</sub> during extraction by 1, 4, 6 and 14 M HNO<sub>3</sub> (Fig.1.). We can note that results for all concentrations of HCl and HNO<sub>3</sub> are presented together because HgS adsorption depended much more on the solubility of HgS than on the acid used for extraction.



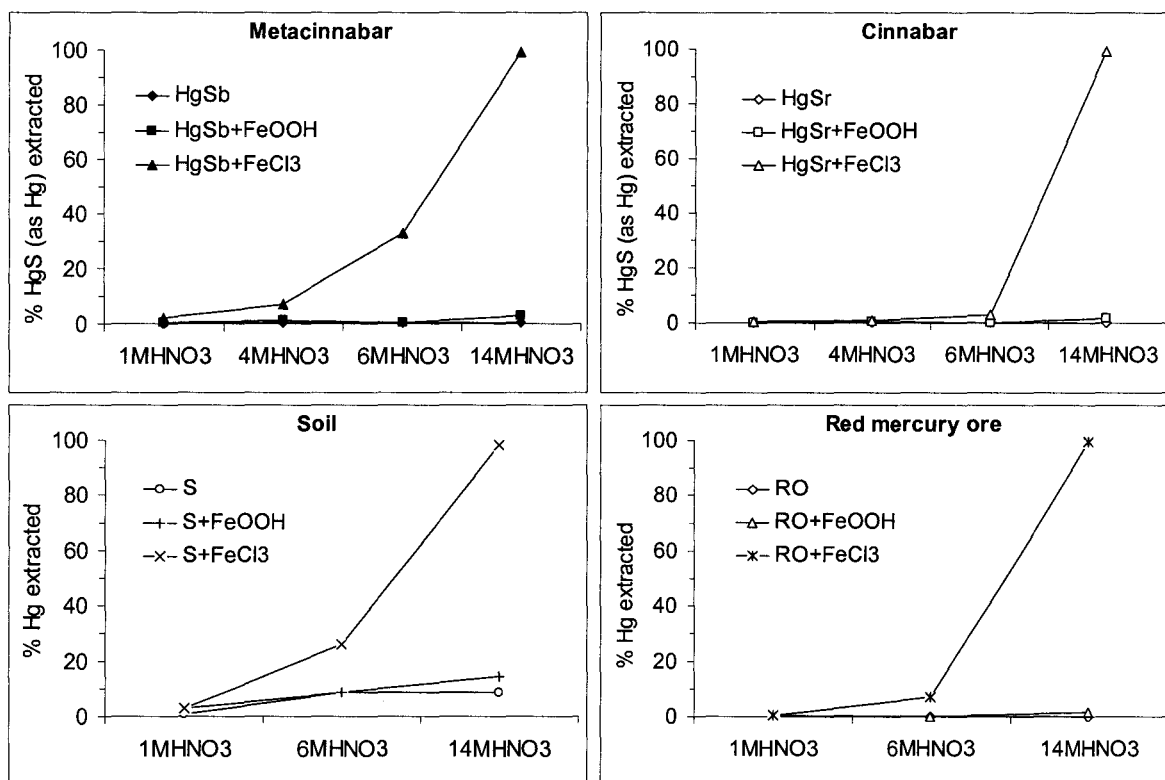
**Figure 1.** Adsorption of undissolved HgS on the container walls of glass vials during extraction with various concentrations of HCl and HNO<sub>3</sub> (nw - vials not washed, w - vials washed with 5 mL of aqua regia after extraction ; full signs denote extraction with 14 M HNO<sub>3</sub> without washing). Extraction conditions : 0.2 - 0.3 mg of HgS extracted by 20 mL of acid for 24 h.

The obtained results demonstrated that quantity of adsorbed HgS depended chiefly on the degree of HgS solubility and very little on the type and strength of acid used for the extraction. Even in 14 M HNO<sub>3</sub>, in the case when more than 90 % of HgS remained undissolved after extraction, between 25-35 % of added HgS was found adsorbed onto walls of glass vials. Fortunately, adsorbed HgS could be efficiently recovered from the vials by washing them with few milliliters of aqua regia (Fig.1.) and that procedure was used to obtain a quantitative recovery of added HgS.

### ***Influence of the form of Fe<sup>3+</sup>***

On the Fig.2. extractability of HgS<sub>b</sub>, HgS<sub>r</sub>, mercury ore (RO) and soil (S) with and without addition of Fe<sup>3+</sup> (in the form of FeCl<sub>3</sub> and FeOOH) by various concentrations of HNO<sub>3</sub> are presented.

Both commercial HgS compounds (cinnabar and metacinnabar) were insoluble in all used HNO<sub>3</sub> concentrations. Equally, by HNO<sub>3</sub> only, mercury was practically not extracted from the mercury ore (RO) and amount of Hg extracted from soil (S) by concentrated HNO<sub>3</sub> corresponded well to amount extracted by other authors (13).



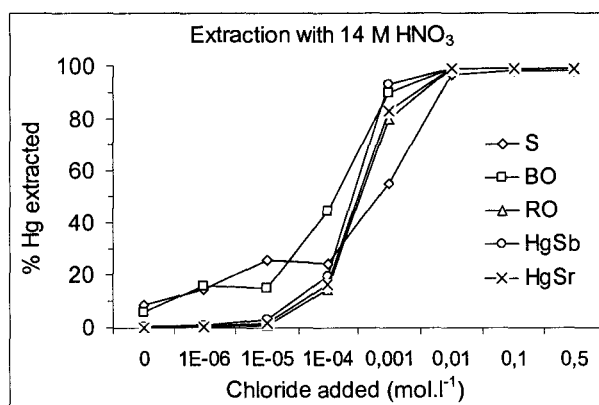
**Figure 2.** Extraction of HgS<sub>b</sub>, HgS<sub>r</sub>, soil (S) and red mercury ore (RO) with various concentrations of HNO<sub>3</sub>, alone and in the presence of 100 μmol FeCl<sub>3</sub> or FeOOH. Extraction conditions : 0.2-0.3 mg HgS, 50 mg of S or 0.5-1.0 mg of RO extracted by 20 mL of acid for 24 h.

Effect of the presence of Fe<sup>3+</sup> depended on the form of Fe<sup>3+</sup> added. In 1 and 4 M HNO<sub>3</sub> effect of Fe<sup>3+</sup> from both FeOOH or FeCl<sub>3</sub> on HgS dissolution was not observed. In 6 M HNO<sub>3</sub> addition of FeCl<sub>3</sub> caused significant dissolution of HgS<sub>b</sub> and increased amount of Hg extracted from soil, but did not increase significantly extractability of HgS<sub>r</sub> and amount of Hg extracted from the red ore (suggesting that Hg in this ore is mainly in the form of cinnabar).

During extraction with concentrated HNO<sub>3</sub>, addition of FeCl<sub>3</sub> caused complete dissolution of both HgS<sub>b</sub> and HgS<sub>r</sub> and extraction of total Hg from soil and red ore. However, addition of Fe<sup>3+</sup> in the form of FeOOH did not increase solubility of HgS in any of investigated HNO<sub>3</sub> concentrations. It means that Fe<sup>3+</sup> by itself has no significant influence on the extractability of HgS by HNO<sub>3</sub>, as extractability was increased only if FeCl<sub>3</sub> was added. We suspected so that it is the chloride which provoke dissolution of HgS. The amount of FeCl<sub>3</sub> added was 100 μmol per 10 mL of acid which corresponds to about 10<sup>-2</sup> M of Cl<sup>-</sup> in acid used for the extraction.

### ***Influence of chloride***

To see which amount of chloride in concentrated HNO<sub>3</sub> may provoke dissolution of HgS, different concentrations of chloride (from 1×10<sup>-6</sup> to 5×10<sup>-1</sup> M) were added to sample before extraction with concentrated HNO<sub>3</sub> (Fig.3.).



**Figure 3.** Extraction of  $HgS_b$ ,  $HgS_r$ , mercury ores (black ore – BO, red ore – RO) and soil (S) with 14 M  $HNO_3$  upon addition of various concentrations of chloride (in the form of NaCl). Extraction conditions : 0.2-0.3 mg  $HgS$ , 50 mg of S, 20 mg of BO or 0.5-1 mg of RO extracted by 10 mL of 14 M  $HNO_3$  for 24 h.

Results showed that chloride concentrations in concentrated  $HNO_3$  lower than  $10^{-5}$  M did not affect extractability of  $HgS$  ( $HgS_b$  or  $HgS_r$ ) or increased extraction of Hg from the red ore (RO). However, already at this low chloride level more Hg was extracted from soil (S) and black ore (BO) than by  $HNO_3$  only. For  $10^{-4}$  M of  $Cl^-$  in concentrated  $HNO_3$   $HgS$  dissolved only slightly (< 30 %), but for a concentration of  $10^{-2}$  M  $Cl^-$   $HgS$  was already completely dissolved in all investigated types of samples.

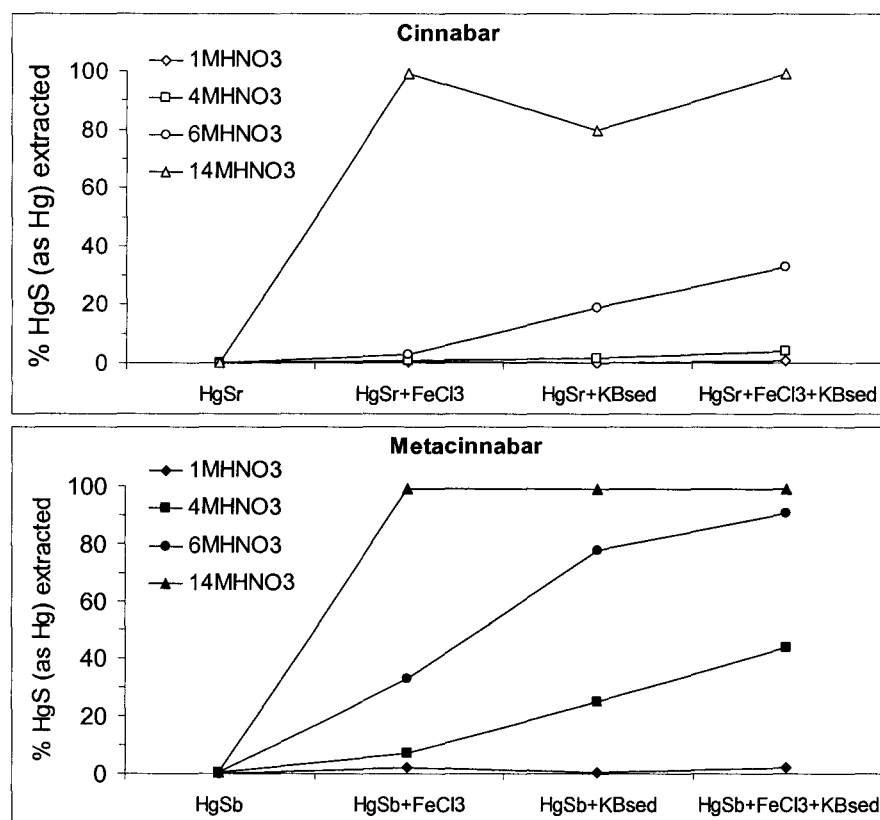
To compare how added chloride concentrations correspond to conditions during extraction of natural sediments, we calculated chloride concentrations in the extractant during extraction of sediments with different salinity. Calculation is performed under presumption that 0.2 g of dry sediment containing amount of chloride comprised in 0.2 mL of porewater (0.2 g of dry sediment is obtained by drying 0.4 g of wet sediment containing 50 % of water) is extracted with 10 mL of acid. From the *Tab.1*. it could be seen that chloride concentrations used in the experiment cover the whole range (from freshwater to marine conditions) of chloride concentrations appearing during extraction of natural sediments.

Salinity of sed. porewater	Chloride in sed. porewater (mol.l <sup>-1</sup> )	Chloride in 10 mL of $HNO_3$ (mol.l <sup>-1</sup> )
40	0,5	$1 \times 10^{-2}$
20	0,25	$5 \times 10^{-3}$
2	0,025	$5 \times 10^{-4}$
0,2	0,0025	$5 \times 10^{-5}$

**Table 1.** Calculated chloride concentration in 10 mL of acid during extraction of 0.2 g of sediment of corresponding salinity.

Extraction of marine sediment will give concentration of chloride in  $HNO_3$  of about  $10^{-2}$  M, so we can expect that during such extraction the whole  $HgS$  eventually present in sediment would dissolve owing to synergistic effect of chloride and  $HNO_3$  upon dissolution of  $HgS$ .

Even for sediment of low salinity (1.0, which corresponds to chloride concentration in  $\text{HNO}_3$  of about  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ) this artifactual dissolution of  $\text{HgS}$  in concentrated  $\text{HNO}_3$  should already start. To see if presence of chloride could affect dissolution of  $\text{HgS}$  also during extraction with dilute  $\text{HNO}_3$ , commercial cinnabar ( $\text{HgS}_r$ ) and metacinnabar ( $\text{HgS}_b$ ) were extracted with 1, 4, 6 and 14 M  $\text{HNO}_3$  with addition of  $10^{-2} \text{ M Cl}^-$  (added as  $\text{FeCl}_3$ ). To compare effect of addition of chloride and marine sediment containing about the same amount of chloride such extractions were also provided in the presence of 0.2 g of dry marine sediment or in the presence of both chloride and sediment (Fig.4.).



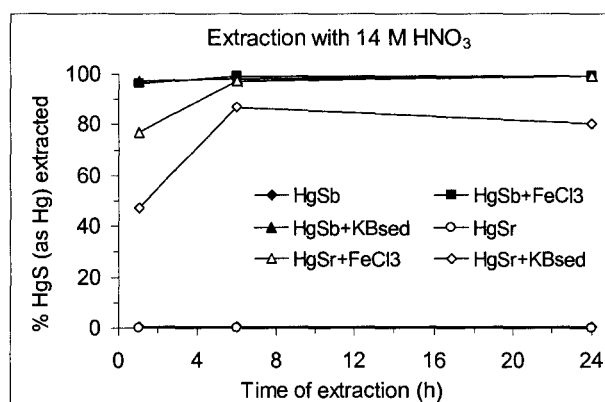
**Figure 4.** Extraction of  $\text{HgS}_r$  and  $\text{HgS}_b$  with various concentrations of  $\text{HNO}_3$ , alone and in the presence of  $100 \mu\text{mol FeCl}_3$ , 0.2 g of dry marine sediment or both  $\text{FeCl}_3$  and sediment. Extraction conditions : 0.2 - 0.3 mg  $\text{HgS}$  extracted by 20 mL of acid for 24 h.

The effect of chloride or sediment was not evident in 1 M  $\text{HNO}_3$ , but in all more concentrated  $\text{HNO}_3$  both forms of  $\text{HgS}$  (cinnabar and metacinnabar) partly dissolved. Metacinnabar was more prone to dissolution in 4 and 6 M  $\text{HNO}_3$  upon chloride and sediment addition than cinnabar (which dissolved only in 6 M  $\text{HNO}_3$ ), whereas effect was comparable for these two  $\text{HgS}$  forms in concentrated  $\text{HNO}_3$  (14 M). For both  $\text{HgS}$  forms in more diluted  $\text{HNO}_3$  (for metacinnabar in 4 and 6 M  $\text{HNO}_3$  and for cinnabar in 6 M  $\text{HNO}_3$ ) more  $\text{HgS}$  was found dissolved in the presence of sediment (or both chloride and sediment) than upon addition of chloride only. Obviously, some sediment components can additionally promote dissolution of  $\text{HgS}$  in dilute  $\text{HNO}_3$ . These results indicate that also during extraction of marine sediments with dilute  $\text{HNO}_3$  (4 and 6 M) artifactual dissolution of  $\text{HgS}$  could be expected.



Namely, as according to literature (17-18) diagenetically formed HgS in sediments and soil is mainly metacinnabar which is much more susceptible to dissolution upon chloride addition.

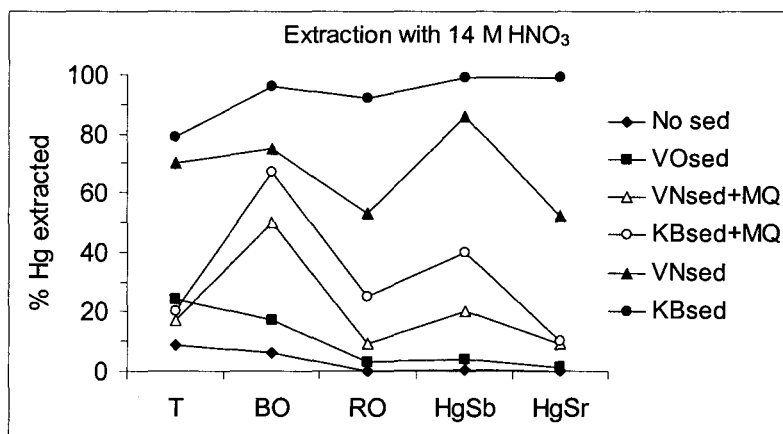
Study on the kinetic of dissolution of HgS<sub>b</sub> in 14 M HNO<sub>3</sub> in the presence of FeCl<sub>3</sub> or sediment showed that it was very fast process (Fig.5.), as already after 1 h all added HgS<sub>b</sub> was found in the solution. Dissolution of HgS<sub>r</sub> was much slower and few hours (less than 6) were required for HgS<sub>r</sub> to dissolve in 14 M HNO<sub>3</sub> in the presence of FeCl<sub>3</sub>.



**Figure 5.** Dependence of extractability of HgS<sub>r</sub> and HgS<sub>b</sub> by 14 M HNO<sub>3</sub>, alone and in the presence of 100 μmol of FeCl<sub>3</sub> or 0.2 g of dry marine sediment on the extraction time. Extraction conditions : 0.2 - 0.3 mg of HgS extracted by 10 mL of acid for 24 h.

As demonstrated, if sediment containing chloride (estuarine or marine sediment) is extracted with concentrated HNO<sub>3</sub>, artifactual dissolution of eventually present HgS could be expected. However, we can presume that chloride, as highly water-soluble element, can be easily removed from sediment by washing it with water. To verify how previous washing of sediment with water influence dissolution of HgS during extraction with HNO<sub>3</sub> we performed extraction of HgS and samples containing HgS (soil and ores) in the presence of freshwater, estuarine and marine sediment with concentrated HNO<sub>3</sub> without and with previous washing with Milli-Q water (Fig.6.). Before HgS addition, 0.2 g of dry sediment was extracted for 24 h with 20 mL of Milli-Q water, solution was separated by centrifugation and removed. Sediment was once again rinsed with 10 mL of Milli-Q water and solid separated by centrifugation. We presume that by such washing majority of chloride was removed from the sediment.

We will first compare amount of HgS dissolved by concentrated HNO<sub>3</sub> in the presence of unwashed sediment of various salinities. It is evident that in the samples containing only or mainly HgS (commercial HgS and red ore) there was no a great difference in the amount of Hg extracted without the presence of sediment and in the presence of freshwater sediment (VOsed). It suggests that chloride is indeed a main factor affecting dissolution of HgS during extraction of sediment by concentrated HNO<sub>3</sub>. Such conclusion is further confirmed by the fact that the amount of dissolved HgS increased for all types of samples with the increase of the sediment salinity (for HgS<sub>b</sub> 80 and 100 % dissolved in the presence of estuarine and marine sediment, respectively).



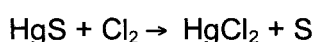
**Figure 6.** Extraction of  $HgS_b$ ,  $HgS_r$ , mercury ores (black ore – BO, red ore – RO) and soil (S) with 14 M  $HNO_3$ , alone and in the presence of 0.2 g of freshwater (VOsed), estuarine (VNsed) or marine sediment (KBsed). Sediments assigned as VNsed+MQ and KBsed+MQ are previously washed with 20 + 10 mL of Milli-Q water. Extraction conditions : 0.2 - 0.3 mg  $HgS$ , 50 mg of S, 20 mg of BO or 0.5-1.0 mg of RO extracted by 10 mL of 14 M  $HNO_3$  for 24 h.

When estuarine or marine sediment previously washed with Milli-Q water was added, the percentage of extracted  $HgS$  decreased significantly in comparison with unwashed sediment (for  $HgS_b$  from 80 to 20 % in the presence of estuarine sediment and from 100 to 40 % in the presence of marine sediment), but was still significantly higher than percentage extracted in the presence of freshwater sediment (< 5 %). A possible explanation could be that the whole chloride was not removed from the sediment upon extraction with Milli-Q water (concentration of chloride in the second water extract was not verified). The effect of sediment washing with Milli-Q water was not the same for all investigated types of samples.

Amount of Hg extracted from soil (S) was the same for freshwater sediment and estuarine or marine sediment previously washed with water (about 20 % of Hg was extracted) and much lower than amount extracted in the presence of untreated estuarine or marine sediment (70-80 % of Hg was extracted). Contrary, the effect of sediment washing on the amount of extracted Hg from the black ore (BO) from the Idrija mine was much less pronounced than for soil (S) or red ore (RO) containing mostly cinnabar. The mercury form in the black ore is not known, but significant part of Hg could be in the form of elemental Hg, as droplets of Hg could be seen on the surface of the ore. It is also possible that black ore contains more metacinnabar than cinnabar (which also suggest black colour of this ore), and this may offer explanation for the similar extraction behaviour of BO and  $HgS_b$ . By the same comparison, from the similar extraction behaviour of RO and  $HgS_r$  we can conclude that principal form of Hg in RO may be cinnabar (which is also suggested by red colour of this ore). This experiment confirms that during  $HNO_3$  extraction of sediment previously washed with Milli-Q water smaller artifactual dissolution of  $HgS$  during extraction with concentrated  $HNO_3$  could be expected.

### **Explanation of the chloride effect**

It is known that HgS is soluble only in the aqua regia, mixture of HNO<sub>3</sub> and HCl in the ratio 1:3 or 1:4. Aqua regia is such a powerful solvent for metal and metal compounds due to the fact that in this mixture several strongly oxidizing gasses as Cl<sub>2</sub> and N-oxides are formed (19) :



To ensure dissolution of eventually present HgS, aqua regia is frequently used for wet digestion of aquatic sediments and soils (6-7, 20-21). Concentration of HCl in aqua regia is 3 times higher than that of HNO<sub>3</sub> (concentration ratio is similar to volume ratio as concentrations of concentrated HCl and HNO<sub>3</sub> are similar : 12 M and 14 M, respectively). The mixtures with more HNO<sub>3</sub> than HCl (10:1, ref. 22 and 5:1, ref. 23), promoted by classical or microwave heating, are also used for the digestion of sediments and soils. There is no data in literature which would suggest that very small levels of chloride in HNO<sub>3</sub> (10<sup>-2</sup> M Cl<sup>-</sup> in 14 M HNO<sub>3</sub> results in NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : Cl<sup>-</sup> concentration ratio of 1400 : 1), without additional energy supply in the form of heating or microwave irradiation, would provoke dissolution of quantities of HgS which may be typically present in natural sediments and soils.

Our results, however, show that it is actually happening and that already traces of chloride in concentrated HNO<sub>3</sub> allow development of oxidizing gasses (presumably Cl<sub>2</sub>) capable to oxidize sulfide in HgS and provoke its dissolution. Therefore, removing of all Hg compounds except HgS from sediments containing chloride by the extraction with concentrated HNO<sub>3</sub> will give unreliable results (as part of HgS would also dissolve). Fortunately, HNO<sub>3</sub> is typically one of the last extractant in the sequential extraction procedures used for the solid speciation of Hg (4, 6-7). If sediment is previously extracted with water or sodium hydroxide (to remove water-soluble or organically bound Hg), chloride, which is water-soluble, would be removed from the sediment and extraction with HNO<sub>3</sub> could be applied without artifacts found in this work.

**Acknowledgements.** This work was supported by the Seine Normandie Region (Seine Aval Program) and by Ministry of Science and Technology of the Republic of Croatia. N.M. has benefited grant from the French Government. Additional foundings was from PICS Program. The sample SOIL-1 was prepared in the framework of the IAEA through the CRP entitled "Health impacts of mercury cycling in contaminated environments studies by nuclear techniques", 1999-2003.

**References**

1. Stein E. D., Cohen Y. and Winer A. M. (1996). *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 26, 1.
2. Davis A., Bloom N. S. and Que Hee S. S. Q. (1997). *Risk Analysis.* 17, 557-569.
3. Kim C. S., Brown Jr. G. E. and Rytuba J. J. (2000). *Sci. Total Environ.* 261, 157-168.
4. Revis N. W., Osborne T. R., Holdsworth G. and Hadden C. (1989). *Water. Air. Soil. Pollut.* 45, 105-112.
5. Fabbri D., Lombardo M., Trombini C., Vassura I., Zavoli E. and Horvat M. (2001). *RMZ – Materials and Geoenvironment.* 48, 186-192.
6. Bloom N. S., Katon J. and Kim C. S. (2000). Use of selective extraction to assess the bioavailability of inorganic mercury in sediments and soils. *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.*, Abstracts 7<sup>th</sup> FECS Conference, p.18.
7. Martin-Doimeadios R. C. R., Wasserman J. C., Bermejo L. F. G., Amouroux D., Nevado J. J. B. and Donard O. F. X. (2000) *J. Environ. Monitor.* 2, 360-366.
8. Wallschlager D., Desai M. V. M., Spengler M. and Wilken R. D. (1998). *J. Environ. Qual.* 27, 1034-1044.
9. Fabbri D., Gemelli S., Langone L., Misericocchi S., Trombini C. and Vassura I. (2001). *Annali di Chimica.* 91, 563-575.
10. Simpson S. L., Apte S. C. and Batley G. E. (1998). *Environ. Sci. Technol.* 32, 620-625.
11. Simpson S. L., Apte S. C. and Batley G. E. (2000). *Environ. Sci. Technol.* 34, 4533-4537.
12. Burkstaller J. E., McCarty P. L. and Parks G. A. (1975). *Environ. Sci. Technol.* 9, 676-678.
13. Bloom N. S. – Data for sequential extraction of soil (obtained from Dr. Milena Horvat).
14. Niessen S., Mikac N. and Fischer J.C. (1999). *Analisis.* 27, 870-874.
15. Mikac N., Niessen S., Ouddane B. and Wartel M. (1999). *Appl. Organomet. Chem.* 3, 715-725.
16. Mikac N., Foucher D., Niessen S., Ouddane B. and Fischer J. C. (2002). *Anal. Bioanal. Chem.* 374, 1028-1033.
17. Barnett M. O., Harris L. A., Turner R. R., Stevenson R. J., Henson T. J., Melton R. C. and Hoffman D. P. (1997). *Environ. Sci. Technol.* 31, 3037-3043.
18. Morse J. W. and Luther-III G. W. (1999). *Geochim. Cosmochim. Acta.* 63, 3373-3378.

19. Lamure J. and Brusett H. (1962). In *Nouveau Traité de Chimie Minérale* (Pascal ed.). Masson, Paris.
20. Biester H., Gosar M. and Covelli S. (2000). *Environ. Sci. Technol.* 34, 3330-3336.
21. Birkett J. W., Norgen J. M. K. and Lester J. N. (2002). *Environ. Pollut.* 116, 65-74.
22. Gagnon C., Pelletier E. and Mucci A.. (1997). *Mar. Chem.* 59, 159-176.
23. Baeyens W., Mailmen C., Muhaya B. and Leermakers M. (1998). *Hydrobiol.* 366, 63-79.

### 3.5. Application à des sédiments de l'estuaire de la Seine et de la baie de Kaštela

Pour définir la quantité de mercure présent sous forme de HgS dans un échantillon naturel, nous avons vu que l'acide nitrique concentré (14 M) peut être utilisé à cet effet à condition que l'échantillon ait été lavé au préalable par de l'eau Milli-Q lors d'une première étape d'extraction et ce particulièrement pour les échantillons montrant une salinité même très faible.

En respectant cette séquence d'extractions, trois carottes sédimentaires en provenance des différents sites de cette étude ont été analysées. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau qui suit (*Tab.3.2.*).

Echantillon	Lieu de prélèvement	Type de sédiment	(HgT) <sub>P</sub> en mg.kg <sup>-1</sup>
Dyva-3 (juillet 2001)	Vasière de Oissel (estuaire de la Seine)	Sédiment d'eaux douces	0.5 – 2.0 (0.9 ± 0.5)
Dyva-2 (mai 2001)	Vasière Nord (estuaire de la Seine)	Sédiment estuarien	0.4 – 0.6 (0.6 ± 0.2)
KB-4 (octobre 2001)	Kaštel Sućurac (baie de Kaštela)	Sédiment marin	30.0 – 60.0 (43.5 ± 11.0)

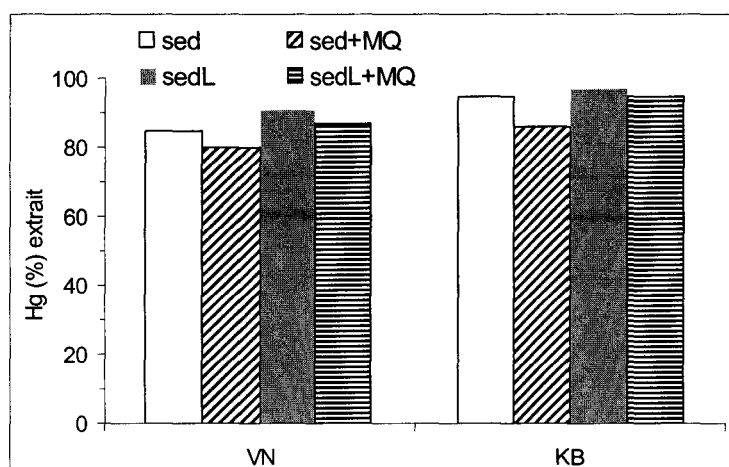
**Tableau 3.2.** Caractéristiques des carottes sédimentaires sélectionnées pour les extractions spécifiques.

L'ensemble des échantillons des trois carottes sédimentaires a ainsi été extrait une première fois par 20 mL d'eau Milli-Q pendant 24 heures et sous agitation. Après centrifugation et filtration, les sédiments ont été lavés une seconde fois par 10 mL d'eau Milli-Q et isolés de nouveau par centrifugation. Ils ont été enfin extraits pendant 24 heures par une solution d'acide nitrique concentré (14 M).

Avant d'appliquer la séquence d'extraction ainsi établie, nous avons au préalable vérifié l'influence du conditionnement du sédiment et de son lavage par l'eau Milli-Q sur les extractions dans l'acide nitrique.

#### 3.5.1. Influence du conditionnement du sédiment

Les essais concernant le conditionnement des échantillons ont été réalisés dans l'acide nitrique concentré (14 M) à partir de sédiments marins de la baie de Kaštela et de sédiments estuariens en provenance de l'estuaire de la Seine (vasière Nord). La comparaison s'est effectuée sur les mêmes sédiments séchés à l'air libre (notés sed) ou lyophilisés (notés sedL). Une étude de l'influence du lavage des sédiments par l'eau Milli-Q (sed+MQ et sedL+MQ) avant l'extraction par HNO<sub>3</sub> a également été entreprise.

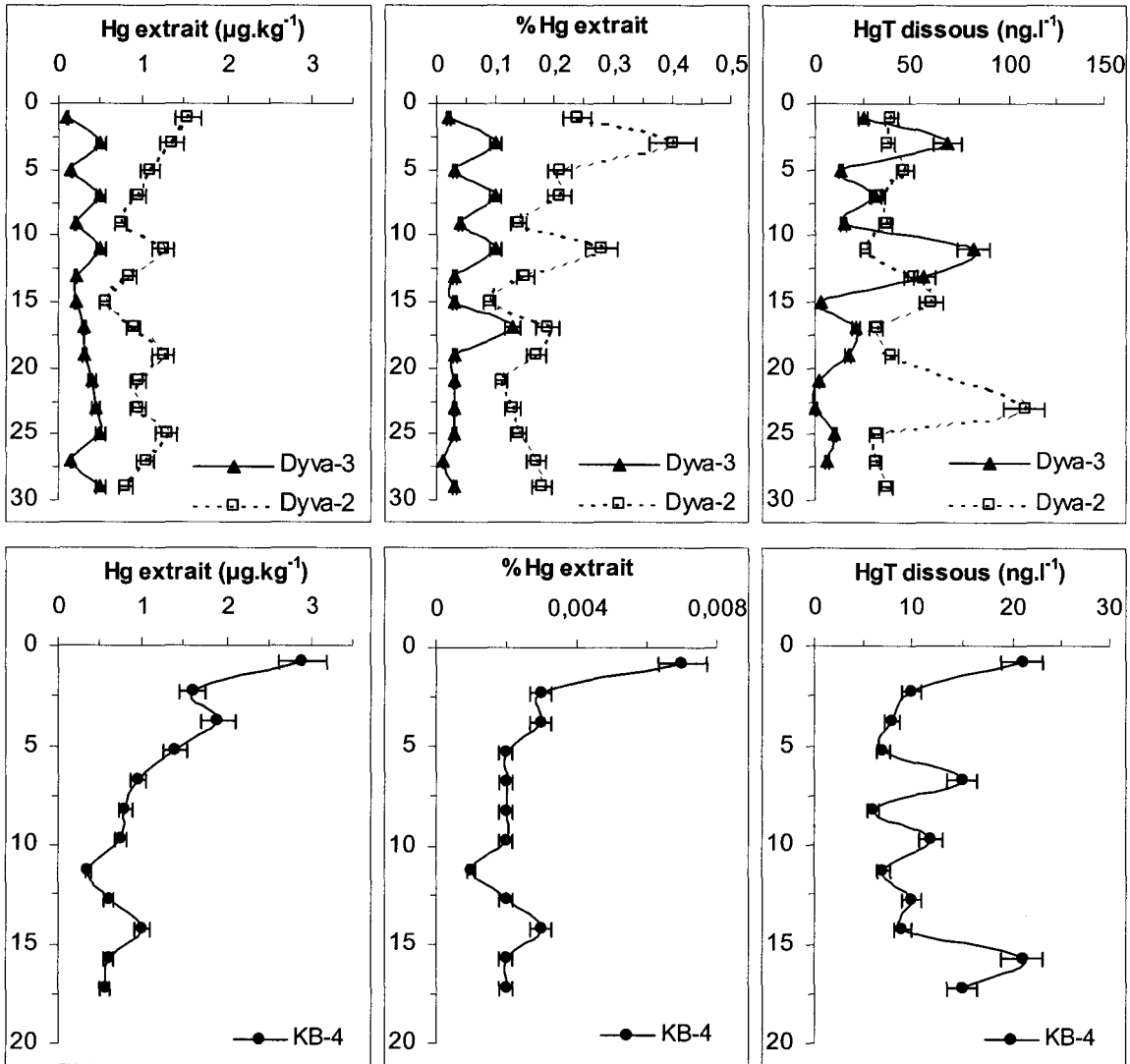


**Figure 3.7.** Extraction dans  $\text{HNO}_3$  concentré (14 M) de sédiments de la baie de Kaštela (KB) et de la vasière Nord (VN) (sed : sédiments séchés à l'air ; sedL : sédiments lyophilisés ; +MQ : sédiments extraits dans l'eau Milli-Q avant l'acide nitrique concentré). Les résultats sont exprimés en pourcentages de mercure extrait. Conditions d'extraction : 0.2 g de sédiment extrait dans 20 mL de  $\text{HNO}_3$  (14 M) pendant 24 heures.

Aucune différence significative (Fig.3.7.) n'est observée dans les quantités de mercure extraites en fonction du conditionnement au préalable de l'échantillon et ce pour les deux types de sédiments étudiés. La préparation du sédiment ne semble donc pas avoir une influence sur la quantité de mercure extraite par l'acide nitrique concentré (14 M). Nous ne savons cependant pas si les échantillons de cette étude contiennent du mercure sous forme de (méta)cinabre, nous ne pouvons donc pas conclure sur l'influence du conditionnement pour des sédiments contenant initialement du  $\text{HgS}$ . Ces résultats nous permettent néanmoins d'affirmer que pour les échantillons de l'ensemble de ce travail, autant la préparation de l'échantillon (séché à l'air ou lyophilisé) que lavage à l'eau Milli-Q au préalable n'a d'effet sur les résultats d'extraction par l'acide nitrique que nous présentons. Dans un souci de simplifier la procédure d'extraction, les expériences qui suivent ont été entièrement réalisées à partir de sédiments séchés à l'air libre.

### 3.5.2. Extraction dans l'eau Milli-Q

Les résultats obtenus suite à la première étape d'extraction par l'eau Milli-Q sont présentés dans la figure 3.8. Les quantités de mercure extraites présentées ont été ramenées à un kilo de sédiment sec ( $\text{Hg}$  extrait en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) ou calculées en tant que pourcentage du mercure total présent initialement dans le sédiment (% Hg extrait). En parallèle sont présentés, les profils de mercure total dissous observés dans les eaux interstitielles des trois carottes (HgT dissous).



**Figure 3.8.** Mercure extrait (en  $\text{mg.kg}^{-1}$  ou en % de mercure total particulaire présent initialement dans le sédiment) par l'eau Milli-Q et profils de mercure total dissous ( $\text{HgT}$  dissous en  $\text{ng.l}^{-1}$ ) pour les carottes Dyva-3 (vasière de Oissel), Dyva-2 (vasière Nord) et KB-4 (baie de Kaštela) en fonction de la profondeur (cm).

Les quantités de mercure (Fig. 3.8.) extraites des sédiments par l'eau Milli-Q sont très faibles quel que soit le site considéré (au maximum  $3.0 \mu\text{g Hg.kg}^{-1}$ ). Les pourcentages de mercure extraits dépassent ainsi difficilement 0.4 % et varient de 0.02 à 0.2 % pour Dyva-3 (Vasière de Oissel), de 0.1 à 0.3 % pour Dyva-2 (vasière Nord) et enfin de 0.001 à 0.007 % pour KB-4 (baie de Kaštela). Ces résultats semblent indiquer que les sédiments des trois sites échantillonnés ne contiennent pas ou très peu d'espèces de mercure solubles dans l'eau telles que  $\text{HgCl}_2$  ou encore  $\text{HgSO}_4$ .

Si nous comparons les trois carottes, nous pouvons observer que le pourcentage de mercure extrait pour les sédiments de la baie de Kaštela (KB-4) est en moyenne beaucoup plus faible (environ 100 fois) que celui déterminé pour les carottes de la vasière Nord (Dyva-2) ou de la vasière de Oissel (Dyva-3).



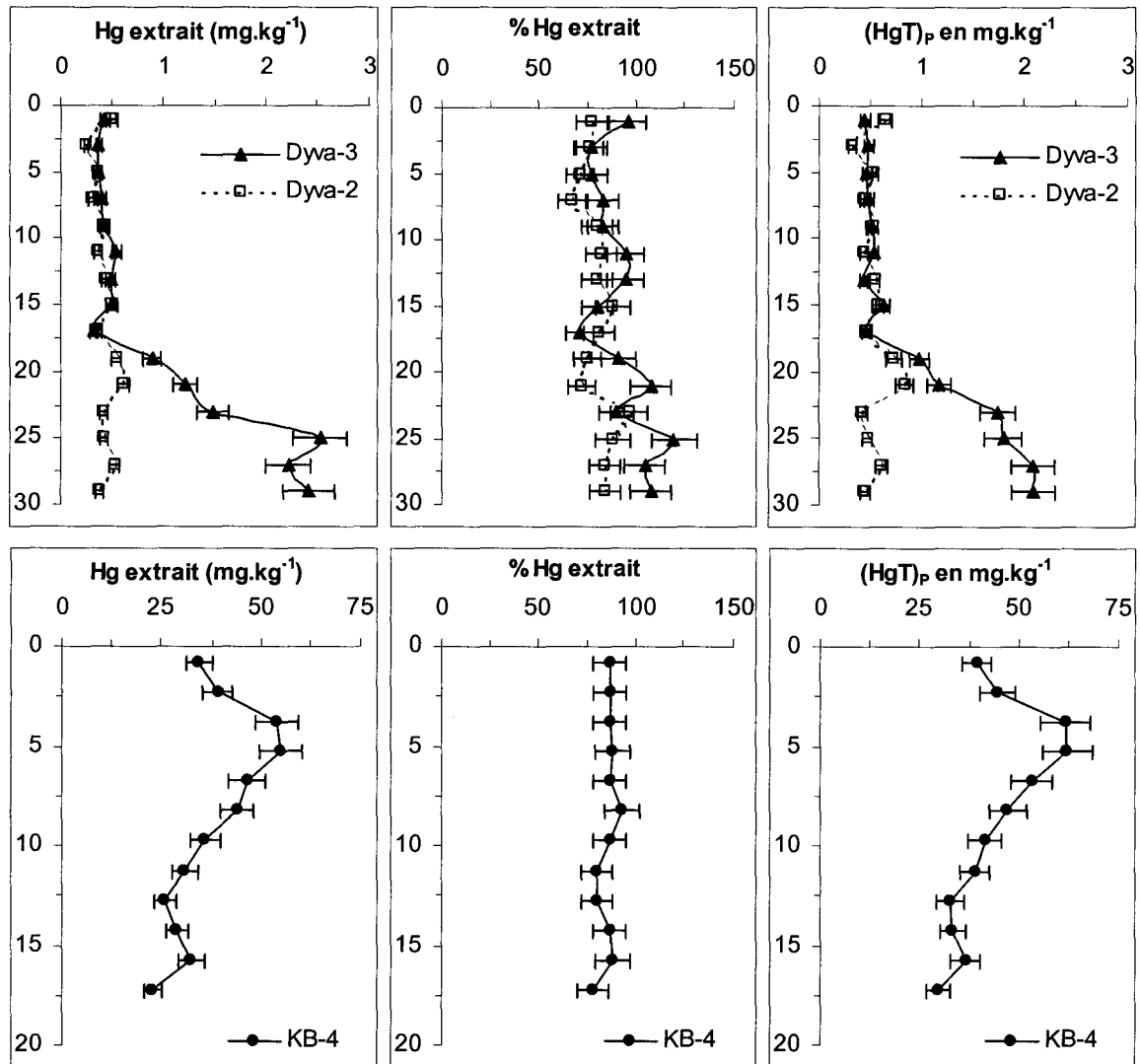
Cette différence est très certainement la conséquence de concentrations en mercure total particulaire largement plus importantes dans les sédiments de la baie de Kaštela. Aussi si nous considérons cette fois les quantités (en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) de mercure extrait, les plus importantes reportées concernent alors les échantillons issus de la baie de Kaštela suivis de ceux de la vasière Nord et enfin de la vasière de Oissel. Contrairement à ces derniers pour lesquels la quantité de mercure extraite est identique tout le long de la colonne sédimentaire, la quantité de mercure récupérée des carottes Dyva-2 et KB-4 de la vasière Nord et de la baie de Kaštela respectivement diminue nettement avec la profondeur. Le cas est d'autant plus marqué pour la carotte KB-4. Les quantités de mercure les plus importantes extraites sont associées aux couches de surface et décroissent progressivement en fonction de la profondeur. C'est dans la couche superficielle de la colonne sédimentaire proche de l'interface eau-sédiment que nous retrouvons donc le plus de mercure soluble dans l'eau Milli-Q.

Cependant, il est tout de même intéressant de noter que malgré une grande différence des concentrations en mercure total particulaire entre les sédiments de la baie de Kaštela et ceux des vasières de la Seine, les quantités de mercure extraites par l'eau Milli-Q sont du même ordre de grandeur pour l'ensemble des trois carottes ce qui est également le cas concernant le mercure total dissous présent dans l'eau interstitielle. Manifestement ce n'est pas la teneur en mercure total mais plutôt sa spéciation qui règle la distribution du mercure entre les phases solides et dissoutes autant pendant les extractions dans l'eau Milli-Q que dans les sédiments aquatiques naturels.

### 3.5.3. Extraction dans $\text{HNO}_3$ concentré

L'ensemble des extractions par l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) concentré (14 M) a été effectué à partir des sédiments préalablement extraits par l'eau Milli-Q. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que cette première étape d'extraction permet d'éliminer la plupart des chlorures éventuellement présents dans la matrice sédimentaire et de cette façon éviter la dissolution artificielle dans l'acide nitrique du  $\text{HgS}$  éventuellement contenu dans l'échantillon. Les résultats obtenus suite à l'extraction par  $\text{HNO}_3$  concentré des trois carottes sont regroupés figure 3.9. Comme pour l'eau Milli-Q, le mercure extrait est exprimé en  $\text{mg Hg.kg}^{-1}$  de sédiment sec ou en pourcentage du mercure total présent initialement dans le sédiment. Les profils de mercure total particulaire  $(\text{HgT})_p$  déterminés pour les trois carottes y sont également présentés.

D'après les profils déterminés (Fig.3.9.), nous observons pour l'ensemble des échantillons étudiés, que des quantités de mercure très importantes sont systématiquement extraites. Pour les trois carottes sédimentaires que nous avons choisi pour ces essais, des résultats similaires ont en effet été obtenus. Le mercure total récupéré et exprimé en pourcentage de  $(\text{HgT})_p$  varie entre 80 et 120 % pour Dyva-3 (Vasière de Oissel) soit une moyenne de  $103 \pm 15$  % ; entre 80 et 113 % pour Dyva-2 (Vasière Nord) soit en moyenne  $92 \pm 12$  % et enfin, entre 80 et 90 % pour KB-4 (baie de Kaštela) soit en moyenne de  $89 \pm 5$  %. Aussi près de la totalité du mercure présent initialement dans les sédiments ( $> 80$  %) a été extraite par  $\text{HNO}_3$  concentré (14 M).



**Figure 3.9.** Mercure extrait (en  $\text{mg.kg}^{-1}$  ou en % de mercure total particulaire présent initialement dans le sédiment) par  $\text{HNO}_3$  concentré et profils du mercure total particulaire (en  $\text{mg.kg}^{-1}$ ) pour les carottes Dyva-3 (vasière de Oissel), Dyva-2 (vasière Nord) et KB-4 (baie de Kaštela) en fonction de la profondeur (cm).

Comme nous n'avons pas récupéré de mercure dans la phase solide résiduelle, nous pouvons conclure de ces résultats que le mercure dans les sédiments utilisés pour ces extractions n'est pas ou très peu présent sous forme de HgS. Il est intéressant de noter que les conditions environnementales au sein de la colonne sédimentaire de chacune des trois carottes étudiées ici sont largement favorables à la formation de (méta)cinabre. Des conditions largement anoxiques et une importante formation de sulfures y ont été en effet démontrées par la présence de fortes concentrations en AVS. Aussi il est possible que du HgS précipite dans les sédiments aquatiques sous une forme chimique de (méta)cinabre amorphe qui aurait alors un comportement pendant les extractions tout à fait différent de ceux mis en évidence à partir des composés cristallins et commerciaux de (méta)cinabre utilisés dans cette étude. Nous ne pouvons cependant qu'émettre cette hypothèse sans pouvoir la vérifier.

Concernant les échantillons sédimentaires présentés lors de ce travail, nous pouvons seulement affirmer qu'aucune des formes cristallines de cinabre ou métacinabre telles que celles étudiées pendant nos essais n'est significativement présente.

Bloom *et al.* (2000) expliquent que le plus souvent lors d'extractions séquentielles des sédiments aquatiques naturels, très peu de mercure est retrouvé dans la phase solide résiduelle. La majorité est en effet récupérée suite aux deux étapes d'extraction constituées par les bases NaOH ou KOH suivie de l'acide nitrique. Dans ce sens, Morse et Luther (1999) ont également démontré par calculs thermodynamiques que la formation de HgS au sein de sédiments contenant des chlorures était peu probable. Le fait que la majorité du mercure de cette étude soit solubilisée pendant les extractions par l'acide nitrique concentré confirme cette dernière hypothèse.

Si nous observons plus en détails les résultats obtenus lors de cette extraction, nous pouvons remarquer que les pourcentages de mercure extraits dans l'acide nitrique sont moins variables pour les sédiments de la baie de Kaštela (KB-4) que pour ceux des deux vasières de l'estuaire de la Seine. Lors de telles procédures, les étapes sont assez nombreuses. Aussi chaque manipulation du sédiment multiplie les problèmes de contamination et/ou pertes en mercure. Les niveaux de concentration dans les sédiments de la Seine sont largement plus faibles (environ 50 fois) que ceux de la baie de Kaštela. Les contaminations en mercure ou les pertes éventuelles lors des extractions vont avoir un effet beaucoup plus prononcé sur les résultats de sédiments moins contaminés en mercure. Notons que lors d'extractions de matériaux de référence de concentrations variables en mercure (MESS et IAEA), entre 85 et 100 % de la valeur certifiée en mercure total particulaire a été récupérée. Ainsi moins de 15 % du mercure initialement présent dans le sédiment a été perdu pendant la procédure d'extraction.

De toutes évidences, la reproductibilité des résultats pour les sédiments de la Seine concernant cette procédure d'extractions ne sont pas les meilleurs que nous puissions obtenir. Cependant, cela ne change en rien la conclusion générale que nous avons pu établir basée sur le fait que la majorité du mercure présent dans les sédiments a été extraite par l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>). Nous remarquerons à ce propos que les profils en fonction de la profondeur de mercure total particulaire (HgT)<sub>p</sub> et ceux des quantités de mercure extraites par HNO<sub>3</sub> sont tous deux parfaitement similaires pour les trois carottes sédimentaires étudiées.

### 3.6. Conclusions

D'après l'ensemble des travaux réalisés, nous avons vu que les extractions spécifiques séquentielles du mercure à partir de sédiments qu'ils soient anoxiques ou salins ont tendance à montrer un grand nombre d'artéfacts méthodologiques et ce quelque soit l'acide utilisé HCl ou HNO<sub>3</sub>.

En ce qui concerne l'acide chlorhydrique, HCl 6 M ne présentant pas de problème de réadsorption du mercure, nous avons pensé dans un premier temps qu'il pouvait remplacer HCl 1 M afin d'isoler la part de mercure réactive présente dans les sédiments anoxiques. Or il s'est avéré que nous avons observé une certaine dissolution du (méta)cinabre dans ce même acide. En effet, si le HgS est insoluble dans l'acide chlorhydrique 6 M lorsque qu'il est présent en fortes concentrations, il est en revanche complètement dissous dans HCl 6 M lorsqu'il est présent en concentrations proches de celles généralement observées dans les sédiments. L'acide chlorhydrique ne peut donc définitivement pas être utilisé pour l'extraction de sédiments anoxiques contenant du HgS.

Pour ce qui est des extractions par l'acide nitrique, nous avons observé qu'il fallait utiliser des fortes concentrations de HNO<sub>3</sub> si nous voulions éviter les phénomènes de réadsorption du mercure. Les procédures reportées dans la littérature utilisent généralement les plus fortes concentrations (12-14 M) pour extraire toutes les formes de mercure présentes dans le sédiment excepté HgS. Aussi lors de notre étude sur le comportement de HgS dans l'acide nitrique concentré, nous avons pu observer que la présence de faibles quantités de chlorures dans le milieu entraîne la dissolution complète de HgS. Pour les extractions de sédiments marins ou estuariens par l'acide nitrique concentré, si nous voulons éviter la dissolution de HgS éventuellement présent, l'échantillon doit être obligatoirement lavé au préalable par de l'eau Milli-Q lors d'une première étape d'extraction afin d'éliminer les chlorures.

L'ensemble de ces résultats nous a permis d'appliquer une séquence d'extraction à trois carottes sédimentaires des différents sites d'études de ce travail dans le but de déterminer et quantifier la présence ou non de HgS. Aussi pour l'ensemble des échantillons, la totalité du mercure présent initialement a été extraite dans l'acide nitrique concentré. Il est apparu de ce fait qu'aucune discrimination géochimique n'a pu être observée ce qui rend impossible la détermination de la part de mercure dit réactif pouvant être présente dans les échantillons. Ces résultats dans leur totalité nous permettent cependant de noter que le mercure dans nos sédiments ne serait ainsi pas ou très peu présent sous forme de HgS.

De façon générale, d'après l'ensemble des essais réalisés successivement au laboratoire, nous avons vu que les acides tels que HCl ou HNO<sub>3</sub> pour l'extraction spécifique du mercure sont à utiliser avec précautions. Les nombreux artéfacts méthodologiques mis en évidence lors de ce travail tentent à prouver qu'une grande vigilance en fonction du type d'échantillons étudiés doit être apportée quand à l'interprétation des résultats obtenus suite à des procédures d'extractions séquentielles.



## Chapitre 4

# L'estuaire de la Seine

---

### 4.1. Introduction

#### 4.1.1. Cadre géographique

L'estuaire de la Seine est situé dans la partie nord-ouest des côtes françaises et débouche dans la Manche par la baie de Seine. Cette dernière est délimitée au sud par les côtes du Calvados et au nord-est par le cap de la Hève.

La Seine est considérée comme l'un des plus grands fleuves de France. Longue de 776 km, elle draine un bassin versant d'une superficie de 79000 km<sup>2</sup> qui s'étend de la Lorraine à la Basse Normandie et qui correspond à l'équivalent de 14 % de la superficie nationale. Le bassin versant dans son ensemble couvre des régions à très fortes activités agricole, industrielle et urbaine. Il concentre en effet près de 30 % de la population du pays et 40 % de son activité économique globale (Guézennec *et al.*, 1999). Dans sa partie estuarienne, les plus importantes concentrations industrielles sont observées autour des villes de Rouen et du Havre (raffinage, pétrochimie, chimie, papeterie, industrie du verre, traitement de surface, teinturerie...). La Seine reçoit ainsi des rejets anthropiques importants dont les sources sont multiples. Les caractéristiques physico-chimiques des eaux et sédiments de l'estuaire sont donc directement affectées et modifiées par ces différents apports.

L'estuaire de la Seine a une longueur d'environ 180 km. Sa limite maritime est située à environ 20 km au large du Havre et sa limite fluviale est délimitée artificiellement par le barrage de Poses (pk 202)\* qui bloque la marée dynamique et qui est situé en amont de la ville de Rouen. Il est divisé communément en trois parties (Fig.4.1., Guézennec, 1999) :

- (i) l'estuaire marin qui s'étend de la limite Est de la baie de Seine à l'aval de Honfleur (pk 365) ;
- (ii) l'estuaire moyen correspond à la zone de mélange entre eaux douces et eaux salées ; il débute à l'aval de Honfleur (pk 365), sa limite amont est située dans les environs de Vieux-Port (pk 234) qui correspond à la limite de l'intrusion saline ;
- (iii) l'estuaire amont est constitué d'eaux douces soumises à la marée dynamique ; il débute à Vieux-Port (pk 234), sa limite amont étant définie par le barrage de Poses (pk 202).

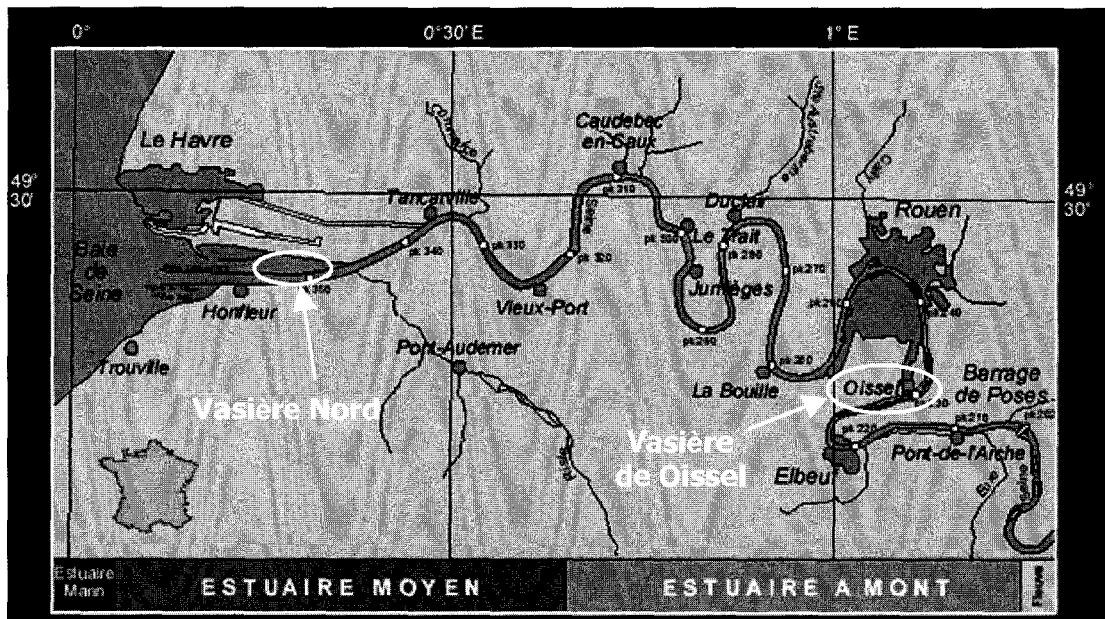


Figure 4.1. Carte de l'estuaire de la Seine (d'après Guézennec, 1999).

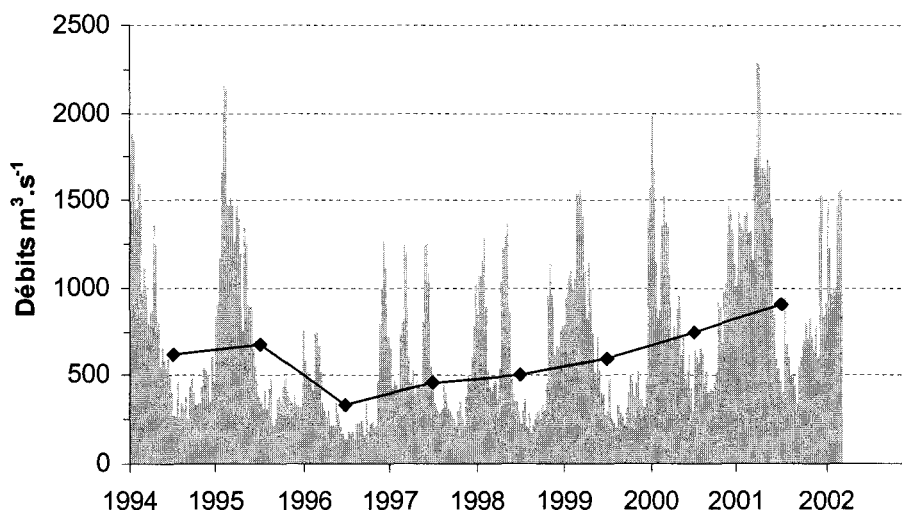
La morphologie actuelle de la Seine est celle d'un chenal unique et profond, endigué sur quasiment toute sa longueur. Avant son aménagement depuis la moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle, la Seine était un fleuve large et peu profond. De nombreuses îles divisaient son cours en plusieurs bras. Aussi afin d'améliorer les conditions de navigations maritimes et fluviales, l'estuaire n'a cessé d'être le siège de dragages réguliers, d'endiguements et d'aménagements permettant ainsi l'accueil de gros navires marchands. Les zones abritées et protégées des courants par les digues se sont rapidement comblées sous l'effet de la sédimentation pour former un certain nombre de vasières tout le long des berges du fleuve.

pk : dans le chenal de la Seine, les sites sont positionnés selon des points kilométriques (pk) dont le point pk 0 est le pont Marie à Paris.

L'estuaire de la Seine est considéré comme un estuaire macro-tidal, partiellement mélangé et soumis à une marée semi-diurne de forte amplitude. Une des caractéristiques principales d'un point de vue sédimentologique est la présence d'un bouchon vaseux correspondant à une zone de forte turbidité dont l'étendue et la position géographique découlent des conditions hydrodynamiques du fleuve. Il constitue un important stock mobile de sédiments fins qui est susceptible de décanter lors des étales de pleine mer et approvisionner un grand nombre de ces vasières latérales formées suites aux divers aménagements de l'estuaire (Avoine, 1981).

Le débit moyen annuel du fleuve, au niveau du barrage de Poses, a été estimé à  $410 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  entre les années 1941 et 1990 (Guézennec, 1999). Les débits sont généralement maximums de décembre à mars, en période hivernale et de crues, et peuvent atteindre  $2000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ils sont minimums entre mai et octobre, en période d'étiage avec des débits compris entre 100 et  $300 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , et qui peuvent descendre jusqu'à  $40 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (Guézennec, 1999). Durant l'année 2001 pendant laquelle nous avons effectué nos prélèvements, la Seine a présenté un débit moyen de  $900 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et les débits minimum et maximum observés ont été respectivement de  $268 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $2280 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Il est important de noter les conditions hydrologiques particulières de ces dernières années (1994-2001) qui présentent un débit moyen de  $610 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  avec des fluctuations inter-annuelles comprises entre  $330 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  en 1996 et  $900 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  en 2001 (Fig.4.2.). L'année 2000-2001 a été une période très pluvieuse avec des crues printanières fortes qui se sont prolongées jusqu'à la fin du mois de mai. Les débits journaliers enregistrés à Poses par le Service de la Navigation de la Seine (SNS) sont restés d'octobre 2000 à juillet 2001 supérieurs à la moyenne annuelle estimée sur 50 ans de  $410 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Le mois de mars 2001 a connu la crue la plus puissante depuis que des mesures sont enregistrés à Poses avec un pic exceptionnel à  $2280 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Le précédent événement comparable remonte à 1955 où l'on avait mesuré  $2200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (Lafite, 2002).



**Figure 4.2.** Débits journaliers mesurés au niveau du barrage de Poses par le SNS (1994-2002), les losanges noirs représentent le débit moyen annuel.



## 4.1.2. Problématique et contexte de l'étude

### 4.1.2.1. Contexte de l'étude

Le travail qui fait l'objet de ce chapitre s'inscrit en totalité dans le projet DYVA (DYnamique et fonctionnement des VAsières) intégré dans le programme scientifique pluridisciplinaire Seine-Aval II. La première étape de ce programme, mis en place en 1995, avait pour objectif d'une part de combler un manque de connaissance sur le fonctionnement de l'estuaire de la Seine, d'autre part de fournir aux décideurs des éléments techniques pour assurer le choix entre divers aménagements possibles. La deuxième étape du programme Seine-Aval II qui a débuté en 2001, s'articule sur différentes nouvelles thématiques dont l'une d'entre elles consiste en l'étude des «zones connexes». Cette dernière a pour ambition générale de déterminer le fonctionnement des zones latérales de l'estuaire, leur rôle dans l'écosystème et leur gestion durable.

Latéralement au chenal de navigation, les zones connexes constituent des zones préférentielles de stockage de particules fines. Les vasières sont ainsi le siège de dépôts dont l'enfouissement rapide provoque un confinement propice à l'apparition de conditions réductrices, qui favorisent la production de sulfures par les communautés microbiennes. Ces phénomènes font que les vasières peuvent jouer le rôle de zone puits vis à vis de certains contaminants, métalliques (*Me*) par exemple, par précipitation avec les sulfures ainsi formés (*MeS*). Elles ont, de ce point de vue, une fonction d'épuration et de transformation des contaminants chimiques. Cependant, suite à des processus naturels (débit fluvial, courants de marée, houle, clapots...) ou induits par les activités humaines (batillages, dragages, aménagements...), elles peuvent également devenir le siège de remises en suspension importantes dans la colonne d'eau et de ce fait, jouer le rôle de zones sources.

Le projet DYVA se propose d'aborder globalement la problématique du fonctionnement dynamique des vasières en étudiant simultanément les processus sédimentaires, diagénétiques et microbiologiques ; le but étant de tenter de répondre au mieux aux questions « Quel est le rôle des vasières au sein du milieu estuarien ? Puits et/ou sources de contaminants ? ». En pratique, afin d'appréhender la dynamique diagénétique des vasières, la stratégie d'échantillonnage a été organisée de façon à ce que les différentes disciplines impliquées dans le projet DYVA puissent analyser des échantillons identiques, prélevés de manière synchrone pour différentes conditions environnementales, en provenance de deux vasières types (*Fig.4.1.*) :

- (i) une vasière en milieu salin, la vasière Nord, située à l'embouchure de la Seine dans l'estuaire moyen et caractérisée par un apport non limitant de soufre (sous la forme de sulfates en provenance de l'eau de mer) donnant des sédiments anoxiques enrichis en sulfures ;
- (ii) une vasière en milieu fluvial, la vasière de Oissel, située à proximité de la ville de Rouen dans l'estuaire amont où les phénomènes diagénétiques sont différents de ceux de l'aval ; riche en matière organique et pauvre en sulfate.

Le choix de ces deux sites d'étude a été réalisé en étroite concertation avec les différents partenaires scientifiques concernés par la problématique et conditionné par l'expérience de terrain acquise au cours de la première phase du programme Seine-Aval. Parce qu'elles présentent des paramètres de forçages différents vis à vis des mécanismes responsables de la diagenèse précoce dans les sédiments, elles sont chacune considérées parmi les plus représentatives de l'estuaire moyen et amont concernant la vasière Nord et de Oissel respectivement.

De façon générale, les études biogéochimiques ont été réalisées à plusieurs reprises au cours de l'année 2001 sur les sites retenus en collaboration avec plusieurs laboratoires. Les éléments propres à décrire la géochimie ainsi que trois contaminants métalliques prioritaires (Cd, Pb et le Hg, nous concernant ici directement) ont été dosés sur les phases particulaires et dissoutes de carottes sédimentaires (Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, Université de Lille). Dans l'eau interstitielle, les paramètres nécessaires à la compréhension des processus diagénétiques (pH, O<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>...) ont été mesurés (Laboratoire de Chimie Analytique et Marine de l'Université de Lille ; Laboratoire de Morphodynamique Continentale et Côtière de l'Université de Rouen). En parallèle, une quantification des bactéries sulfato-réductrices (BSR) (Laboratoire de Microbiologie du Froid, Université de Rouen) et le taux de sulfato-réduction, témoin de l'activité de ces bactéries (Laboratoire d'Etudes Radioécologiques de la Façade Atlantique, IRSN-CEA, Cherbourg), ont été déterminés.

#### **4.1.2.2. Etudes antérieures sur la problématique**

Les études concernant le mercure dans l'estuaire de la Seine ont jusqu'à présent essentiellement porté sur la colonne d'eau et la matière en suspension associée (Cossa et Ficht, 1999 ; Coquery, 1994 ; Laurier, 2001). De même, régulièrement, l'estuaire de la Seine ainsi que sa baie sont le siège d'un contrôle régulier par le Réseau National d'Observation (RNO) du taux en mercure total présent dans la chaîne trophique (moules, flêts...). Les sédiments des vasières latérales du chenal de navigation au sein de l'estuaire n'ont cependant que très peu été étudiés. Une étude des sédiments de surface (Cossa et Ficht, 1999) a été réalisée pour déterminer l'état de contamination de l'ensemble de l'estuaire vis à vis du mercure total mais jamais vis à vis du méthylmercure. L'étude de la spéciation du mercure sur les phases solides et dissoutes de carottes sédimentaires a été amorcée par Mikac *et al.* (1999) sur des carottes sédimentaires d'un environnement salin uniquement. C'est dans cette continuité que s'inscrit ce travail. Trois approches sont développées : (i) le couplage entre la quantification des bactéries sulfato-réductrices (BSR) et de leur taux de sulfato-réduction (TSR) avec la spéciation du Hg sur les phases solides et dissoutes des carottes sédimentaires; (ii) la comparaison de ces deux vasières largement différentes tant dans leurs dynamiques sédimentaires que diagénétiques pour déterminer les similitudes et/ou différences dans les processus de la méthylation du mercure ; et enfin (iii) contrôler l'évolution de l'état de contamination en mercure des sédiments de l'estuaire moyen de la Seine en comparaison avec les campagnes de carottages effectuées entre 1994 et 1997.

### 4.1.3. Présentation des sites d'études

#### 4.1.3.1. La vasière Nord

La vasière Nord est située dans l'embouchure de la Seine. Localisée dans l'estuaire moyen, elle présente la caractéristique d'être soumise en permanence à l'intrusion des eaux salines en provenance de la baie de Seine et à la marée dynamique. Par sa superficie d'environ 320 ha mesurée en 1999, elle constitue désormais le plus vaste espace intertidal de l'ensemble de l'estuaire de la Seine. Elle est limitée en aval par la « digue en Crochet » du port du Havre (pk 353) et en amont par le remblai du pont de Normandie (pk 346). La limite sud de la vasière est matérialisée par le chenal Nord alors que sa partie nord laisse place à la progression du schorre (Fig.4.3.).

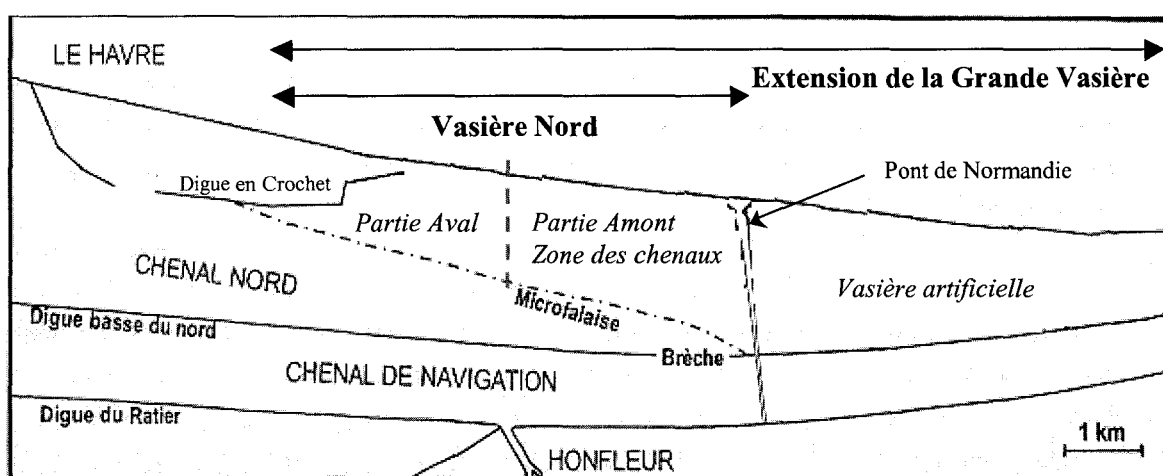
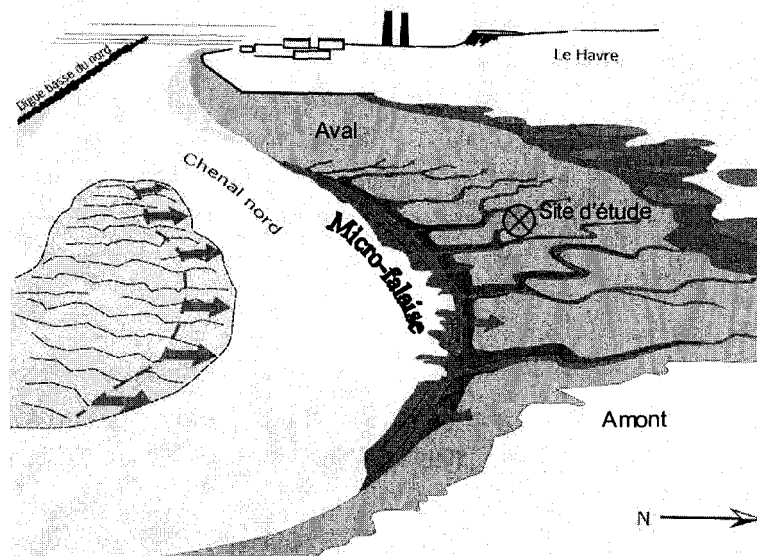


Figure 4.3. Carte de la «vasière Nord» (d'après Lesourd, 2000).

La morphologie actuelle de la vasière résulte entièrement de l'ensemble des travaux d'aménagements qui, dans cette partie de l'estuaire, ont été parmi les plus élaborés du cours de la Seine. La construction progressive de la «digue basse Nord» à partir de 1950 pour allonger vers l'aval le chenal de navigation et de la «digue en Crochet» à partir de 1973 pour permettre l'extension du port du Havre ont provoqué le comblement rapide de cette partie nord de l'estuaire. Isolée du chenal de navigation, elle est passée d'une situation de canal à une situation de réservoir à sédiments.

Enfin plus récemment, les travaux liés au remblai du pont de Normandie en 1988-89 ont abouti à scinder en deux la «Grande Vasière» ainsi formée (Fig.4.3.) : (i) à l'ouest, une zone naturelle qui constitue actuellement la vasière Nord ; (ii) et à l'est, une partie majoritairement continentalisée suite à la progression du schorre.



**Figure 4.4.** Profil transversal de la vasière Nord (d'après Lesourd, 2000).

Selon un profil transversal (Fig.4.4.), la vasière, en aval, est en pente très faible et monotone. En amont, en revanche, elle est marquée par une nette rupture de pente au contact du chenal Nord avec la présence d'une micro-falaise de plusieurs mètres de hauteur. Cette partie amont de la vasière, où est localisé notre site d'étude, est entaillée de chenaux transversaux qui peuvent atteindre 20 à 30 mètres de large et jusqu'à 5 m de profondeur à leur raccordement avec le chenal Nord. Moyen et bas profil sont ainsi entaillés par un réseau superficiel de drainage des eaux qui s'écoulent à marée descendante alors que la partie haute du profil est sans relief particulier.

La dynamique sédimentaire de la vasière Nord selon une échelle annuelle de temps est totalement liée à celle du bouchon vaseux. En période d'étiage et de post-crués, le chenal Nord est déconnecté du fonctionnement du chenal de navigation. Sous l'action des courants de marée, des quantités importantes de matières en suspension constituant le bouchon vaseux sont introduites dans le chenal Nord. Les chenaux transversaux, présents sur le moyen profil de la vasière, sont alors le site privilégié de piégeage des particules fines. En période de crues, les processus liés aux forts débits fluviaux l'emportent sur ceux liés aux marées. Le chenal Nord et le chenal de navigation fonctionnent alors en concordance. Des quantités importantes de matériel particulaire sont déplacées vers l'aval hors du chenal de navigation avec l'expulsion du bouchon vaseux dans la baie de Seine. En raison de l'augmentation des vitesses de courants, les vases molles déposées en été sont également évacuées des chenaux transversaux et expulsées par l'intermédiaire du chenal Nord vers la baie de Seine. En période hivernale, où l'agitation (houle, clapots) est importante et en période de tempêtes, la vasière peut également être le siège d'épisodes érosifs de grande ampleur par remise en suspension du sédiment de surface (Lesourd, 2000).

La dynamique sédimentaire sur une échelle de temps plus importante confirme la tendance au comblement et à la continentalisation de cette partie nord de l'estuaire. Les dépôts sur la vasière ont été évalués à 1.6 million de m<sup>3</sup> par an en moyenne entre 1963 et 1986 correspondant à un taux de sédimentation moyen annuel de l'ordre de 0.6 m. Une telle sédimentation a favorisé une progression très rapide de la limite du schorre, de l'ordre de 50 à 150 m annuellement (Lesueur et Lesourd, 1999). Depuis 1994, celle-ci s'est ralentie pour ne pas dépasser 50 m par an. Egalement, le taux de sédimentation moyen est passé de 0.6 m à 0.1-0.15 m.an<sup>-1</sup>. La continentalisation du nord de la vasière par la progression du schorre entraîne une perte considérable de la surface intertidale nue qui est amplifiée par l'érosion de son bas profil due aux déplacements du chenal Nord. Fixé au sud par la digue submersible basse Nord, ce chenal tend à avancer vers le nord dans la zone des chenaux transversaux, où il provoque l'érosion de la vasière. Entre 1997 et 2000, le recul de la microfalaise a atteint près de 100 m. Cependant, les dernières observations montrent une certaine stabilisation de la migration du chenal et donc une certaine tendance vers un équilibre.

De manière générale, les sédiments composant la vasière Nord présentent plus de 70 à 90 % de particules fines dont la nature est très variée. En raison de la diversité des apports dans cette partie de l'estuaire, le matériel en suspension constituant le bouchon vaseux est hétérogène et correspond à un mélange complexe. Les particules sont essentiellement originaires du bassin versant continental. Il existe également une contribution des particules marines mais son importance quantitative n'a pas encore été déterminée. De plus, les fonds argileux des faibles profondeurs littorales (à l'ouest de l'embouchure), voire des fonds du chenal de navigation, sont susceptibles d'être érodés et contribuent à alimenter le bouchon vaseux en matière en suspension (Lesueur et Lesourd, 1999).

#### **4.1.3.2. La vasière de Oissel**

La vasière de Oissel, située dans la partie fluviale de l'estuaire de la Seine, est composée uniquement d'eaux douces. Elle se situe en amont de Rouen (pk 229.5) dans une zone d'élargissement du chenal principal où l'influence de la marée dynamique est encore très présente. Contrairement à la vasière Nord présentée précédemment, ses dimensions sont restreintes. D'une largeur de 75 m et d'une longueur de 250 m, elle recouvre une superficie d'environ 9500 m<sup>2</sup> (0.9 ha) soit à peu près 360 fois moins que la précédente.

La formation de la vasière de Oissel au même titre que l'ensemble des petites vasières latérales de ce secteur de l'estuaire est très récente (1981) et successive à des aménagements réalisés en vue d'élargir le chenal principal de navigation. Les secteurs abrités de certaines berges, comme la vasière de Oissel, sont ainsi devenus le lieux privilégiés de dépôts vaseux plus ou moins temporaires. Le suivi topographique de cette vasière reflète un comportement particulier et original. En période hivernale et de crues, l'accroissement du niveau des eaux permet l'immersion totale de l'ensemble de la vasière pendant plusieurs semaines, voire plusieurs mois.

Une partie du matériel sédimentaire transporté par le fleuve et particulièrement important pendant ces périodes, décante sur place. Après le passage de la crue, la vasière est soumise de nouveau aux cycles de marée et à l'action des courants associés. D'une situation d'engraissement, elle devient alors le siège d'une érosion progressive par remise en suspension des sédiments déposés lors de la crue (Guézennec, 1999). Des mesures de hauteurs de vases impliquées par ces processus ont permis de montrer des variations importantes de l'ordre de 30 cm entre les périodes de crues et de décrues (Lesourd, 2000).

La granulométrie des sédiments composant cette vasière est variable. Elle révèle peu de sables et de petits graviers, mais en revanche une fraction fine importante qui correspond à une décantation des matières en suspension apportées par la Seine lors des périodes de crue (Guézennec, 1999). Il est à noter que dans cette partie de l'estuaire, les matériaux fins amenés par le fleuve proviennent uniquement du bassin versant continental situé en amont du barrage de Poses. Ils correspondent aux produits de l'érosion mécanique des sols, cultivés ou non, et du lit fluvial (Dupont *et al.*, 2001).

#### 4.1.4. Stratégie des campagnes de prélèvements

L'ensemble des échantillons a été prélevé au cours de quatre campagnes organisées entre avril et septembre 2001, soit deux par site d'étude. Les dates et les données hydrodynamiques des campagnes d'échantillonnages sont regroupées ci-dessous (Tab.4.1.) :

Site	Campagne	Date	Débit moyen $m^3.s^{-1}$	Coefficient de marée	Observations
Vasière Nord	Dyva-1	03/04/01	2100	43	crue
	Dyva-2	30/05/01	682	57	fin de crue
Vasière de Oissel	Dyva-3	05/07/01	358	76	étiage
	Dyva-5	24/09/01	633	38	fin d'étiage

**Tableau 4.1.** Données hydrodynamiques lors des campagnes d'échantillonnage dans l'estuaire de la Seine.

Les prélèvements en totalité ont été effectués à pied au moment de l'étale de basse mer et toujours en période de mortes-eaux (faibles coefficients de marée) de façon à ce que les vasières restent le plus longtemps possible à découvert. Les carottes sédimentaires ont généralement été dénommées en fonction de l'ordre chronologique des campagnes de prélèvements et indépendamment de leur lieu d'origine. Elles ont toutes été réalisées selon une profondeur de 30 cm et sub-divisées en tranches d'une épaisseur de 2 cm, soit un total systématique de 15 échantillons par carotte sédimentaire.

L'ensemble des échantillons prélevés ont été traités et analysés de façon similaire (Tab.4.2.). Les paramètres physico-chimiques tels que le potentiel d'oxydoréduction (Eh) et le pH ont été mesurés sur site immédiatement après prélèvement. Les teneurs en mercure total (HgT), méthylmercure (MMHg), Acid Volatile Sulfides (AVS), Chromium Reducible Sulfur (CRS), carbone organique et minéral ont été déterminées sur la phase solide du matériel sédimentaire. La phase dissoute a été caractérisée également de façon systématique par ses teneurs en fer (Fe), manganèse (Mn) et sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). La spéciation du mercure dans la phase dissoute (HgT et MMHg) a été réalisée sur une carotte de chacun des deux sites (Dyva-2 pour la vasière Nord et Dyva-3 pour la vasière de Oissel).

Campagne	Dissous	Particulaire	Paramètres physico-chimiques
Dyva-1 <sup>(1)</sup>	Fe ; Mn ; $\text{SO}_4^{2-}$	HgT ; MMHg AVS ; CRS ; Stot. Ctot. ; Corg. ; Cmin.	pH ; Eh
Dyva-2 <sup>(1)</sup>	HgT <sup>(2)</sup> ; MMHg <sup>(3)</sup> Fe ; Mn ; $\text{SO}_4^{2-}$	HgT ; MMHg AVS ; CRS ; Stot. Ctot. ; Corg. ; Cmin.	pH ; Eh
Dyva-3 <sup>(1)</sup>	HgT <sup>(2)</sup> ; MMHg <sup>(3)</sup> Fe ; Mn ; $\text{SO}_4^{2-}$	HgT ; MMHg AVS ; CRS ; Stot. Ctot. ; Corg. ; Cmin.	pH ; Eh
Dyva-5 <sup>(1)</sup>	Fe ; Mn ; $\text{SO}_4^{2-}$	HgT ; MMHg AVS ; CRS ; Stot. Ctot. ; Corg. ; Cmin.	pH ; Eh

**Tableau 4.2.** Analyses effectuées sur les campagnes d'échantillonnage dans l'estuaire de la Seine.

Dans la partie qui va suivre, nous représenterons généralement pour chacune des carottes sédimentaires l'évolution des différents paramètres avec la profondeur, ce qui permettra de tracer des profils de concentration en fonction de la profondeur de sédiment. Il est important de noter que les valeurs des concentrations mesurées dans l'eau interstitielle ou le sédiment présentent des valeurs moyennes de l'ensemble de la tranche. L'ensemble des résultats obtenus suite aux campagnes effectuées sur la vasière Nord et sur la vasière de Oissel sont disponibles en Annexe n°4.

<sup>(1)</sup> : les caractéristiques physico-chimiques des carottes sédimentaires, ainsi que les analyses sur les phases dissoutes et particulaires (hormis les analyses de HgT et MMHg) ont été réalisées en collaboration avec O. Clarisse (Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, Université de Lille, France).

<sup>(2)</sup> : les analyses de HgT dissous des carottes Dyva-2 et Dyva-3 ont été réalisées en collaboration avec Z. Kwokal à la station marine de Martinska de l'Institut Rudjer Bošković (Zagreb, Croatie).

<sup>(3)</sup> : les analyses de MMHg dissous des carottes Dyva-2 et Dyva-3 ont été réalisées en collaboration avec V. Fajon et M. Logar de l'Institut Jožef Stefan (Ljubljana, Slovénie).

## 4.2. Diagenèse précoce des sédiments de l'estuaire de la Seine

Après son dépôt à la surface de la colonne sédimentaire, la matière organique subit une dégradation (oxydation) par l'intermédiaire de l'activité bactérienne. Dans le sédiment, cette dégradation est progressive et pilotée par un ensemble de processus d'oxydoréduction faisant intervenir divers agents oxydants. La matière organique est ainsi en premier lieu oxydée par l'oxygène. Dans un milieu confiné comme le sédiment, la quantité d'oxygène présente est rapidement consommée avant même que la totalité du carbone organique ne soit minéralisée. La réaction de dégradation se poursuit alors par la consommation des nitrates, suivis des oxydes métalliques de manganèse et de fer et enfin des sulfates.

Afin de vérifier la présence et de comprendre l'activité bactérienne, l'ensemble de ces paramètres, excepté les nitrates, a été étudié sur toutes les carottes prélevées dans l'estuaire de la Seine. Aussi avant d'étudier la distribution générale du mercure dans les sédiments, nous avons choisi de décrire l'évolution de tous ces paramètres dans ce paragraphe. L'activité des bactéries sulfato-réductrices (BSR) qui nous intéresse particulièrement dans cette étude par rapport à la méthylation du mercure est contrôlée par l'ensemble des processus de la diagenèse précoce décrit ci-dessus. Pour chacune des deux vasières, il est donc particulièrement important pour nous de bien les comprendre.

### 4.2.1. Caractéristiques générales des sédiments

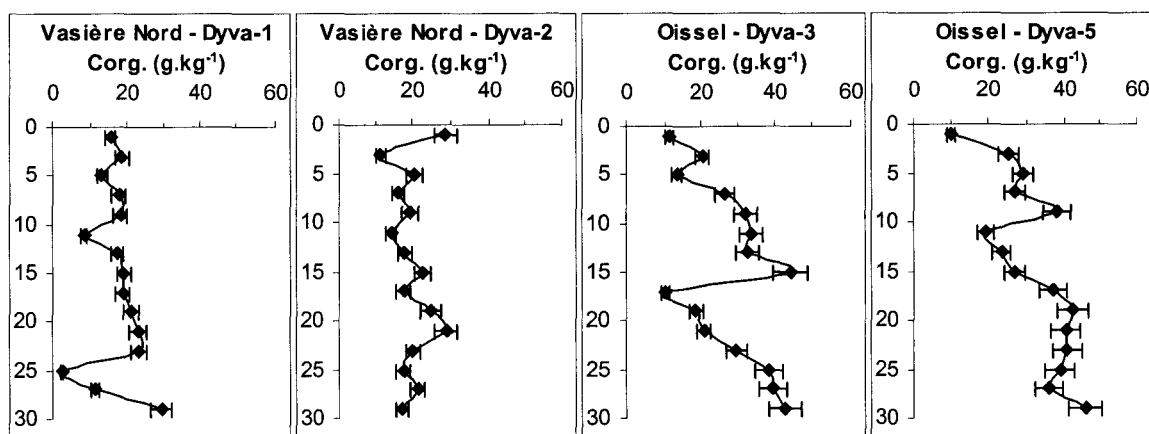


#### 4.2.1.1. Distribution du carbone organique

Sur la vasière Nord, les teneurs en carbone organique (Corg.) mesurées et relatives à la quantité de matière organique présente au sein du sédiment présentent peu de variation avec la profondeur (*Fig.4.5.*). Les concentrations pour l'ensemble des deux carottes s'échelonnent entre 10.0 et 30.0 g C.kg<sup>-1</sup> et sont centrées autour d'une valeur moyenne représentative de l'ensemble du site de l'ordre de  $18.5 \pm 6.0$  g.kg<sup>-1</sup>. La majorité des différences observées verticalement sont certainement attribuables aux variations granulométriques du sédiment. Nous observons, en effet, des teneurs minimales en avril (Dyva-1) à 11 et 25 cm qui correspondent parfaitement à la présence de strates sableuses importantes observées à ces mêmes profondeurs lors du découpage de la carotte.

Sur la vasière de Oissel, la teneur moyenne en carbone organique observée pour l'ensemble du site lors des deux campagnes a été déterminée à  $30.0 \pm 11.0$  g.kg<sup>-1</sup>. La distribution en profondeur (*Fig.4.5.*) est cependant largement moins homogène que celle observée sur la vasière Nord. Pour la carotte prélevée en mai (Dyva-3), nous avons une augmentation progressive des teneurs de la surface jusqu'à 15 cm de profondeur. Nous passons ainsi d'une concentration de 10.0 g.kg<sup>-1</sup> à une valeur maximale de 45.0 g.kg<sup>-1</sup>. Une diminution brutale est ensuite observée à 15 cm pour revenir à une concentration minimale, identique à celle présente en surface. Un nouvel accroissement est alors noté pour atteindre en bas de carotte une concentration égale à 43.0 g C.kg<sup>-1</sup>.





**Figure 4.5.** Evolution des concentrations en carbone organique (Corg.) en  $g.kg^{-1}$  de sédiment sec en fonction de la profondeur (cm).

Le profil déterminé à partir de la carotte de mai (Dyva-5) est très ressemblant avec un retour à 9 cm aux concentrations de surface. Il est intéressant de noter toutefois que le même accident observé à 15 cm en avril (Dyva-3) et ici décalé vers la surface de 6 cm. Nous noterons également qu'à partir de 20 cm en profondeur, les teneurs en carbone organique semblent cette fois se stabiliser autour d'une valeur de l'ordre de  $40.0 g.kg^{-1}$ .

De façon générale, les teneurs moyennes en carbone organique observées dans les sédiments de la vasière Nord sont plus constantes et inférieures à celles déterminées sur la vasière de Oissel. Nous avons vu précédemment que les dynamiques sédimentaires des deux vasières étaient différentes. Alors que les particules contenues dans le bouchon vaseux et celles de la vasière Nord constituent le même stock particulaire, la vasière de Oissel est, elle, alimentée par les matières en suspension provenant de la zone en amont du barrage de Poses. Bodineau (1996) a montré que la matière organique contenue dans le bouchon vaseux n'était pas de façon significative plus dégradée (minéralisée) comparée à celle associée aux particules du fleuve. En revanche, la simple dilution avec des particules marines beaucoup moins riches en carbone organique présentes dans le bouchon vaseux permet d'expliquer l'écart observé entre les deux vasières.

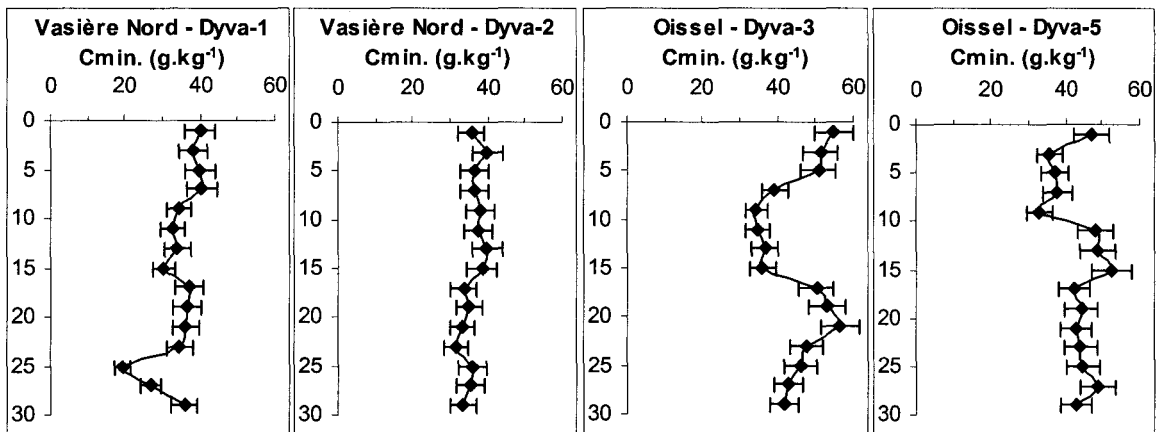
En réponse aux processus de dégradation de la matière organique cités précédemment, les teneurs en carbone organique devraient diminuer progressivement en fonction de la profondeur. Cependant l'ensemble des profils déterminés sur les deux vasières de l'estuaire ne montre aucune tendance de ce type. Alors que la quantité de carbone organique reste homogène sur toute la colonne sédimentaire de la vasière Nord, nous observons même une augmentation des teneurs dans les carottes prélevées sur la vasière de Oissel. Cela ne veut pas dire pour autant que les processus de diagenèse ne sont pas établis dans les sédiments que nous avons étudiés. Il est intéressant en effet de comparer ces teneurs à celles des particules de la colonne d'eau (Bodineau 1996). Il apparaît de façon évidente que les teneurs en carbone organique présentes dans les sédiments de cette étude sont largement inférieures.

Cela nous permet donc de confirmer qu'une dégradation de la matière organique après son dépôt à la surface des deux vasières a bien eu lieu. Le fait d'observer une certaine homogénéité des teneurs en fonction de la profondeur sur la vasière Nord peut être lié au fait que la matière organique, qui peut être considérée comme biodégradable par l'activité bactérienne, est en excès dans le sédiment et que la fraction consommée est négligeable par rapport aux teneurs totales. De même sur la vasière de Oissel, l'augmentation des teneurs en surface peut vouloir dire que la dégradation de la matière organique dans cette partie de l'estuaire se fait essentiellement dans la partie superficielle du sédiment.

Les profils définis sur la vasière de Oissel sont cependant très particuliers. Le fait d'observer une évolution parfaitement similaire qui se répète au sein de la même carotte nous amène à penser que nous sommes en présence de deux couches sédimentaires distinctes : (i) une première couche superficielle définie entre 0 et 15 cm de profondeur pour Dyva-3 et 0 et 6 cm pour Dyva-5, enfin (ii) une deuxième plus en profondeur.

#### 4.2.1.2. Distribution du carbone minéral

Parallèlement au carbone organique, nous avons réalisé des mesures de carbone particulaire minéral (Cmin.) sur l'ensemble des carottes des deux sites d'étude. La distribution des teneurs en fonction de la profondeur est représentée sur la figure 4.6.



**Figure 4.6.** Evolution des concentrations en carbone minéral (Cmin.) en  $\text{g.kg}^{-1}$  de sédiment sec en fonction de la profondeur (cm).

Concernant le carbone minéral (Cmin.) de la vasière Nord, les carottes prélevées en avril (Dyva-1) et en mai (Dyva-2) présentent des teneurs similaires et constantes verticalement. Les concentrations sont comprises entre  $30.0$  et  $40.0 \text{ g C.kg}^{-1}$  et la valeur moyenne pour le site a été calculée à  $35.0 \pm 4.0 \text{ g.kg}^{-1}$ . Aussi les minima attribuables aux strates de sable présentes dans Dyva-1 sont ici moins marqués que ceux mis en évidence pour le carbone organique.

Sur la vasière de Oissel, le carbone minéral comme le carbone organique présente un profil vertical (Fig.4.6.) particulier et assez semblable entre juillet (Dyva-3) et septembre (Dyva-5).

Une diminution des teneurs (Cmin.) est observée sur les premiers centimètres. Nous passons ainsi d'une valeur de 50.0 à 55.0 g C.kg<sup>-1</sup> en surface pour atteindre un palier à 35.0 g.kg<sup>-1</sup> entre 9 et 15 cm de profondeur pour Dyva-3 et entre 3 et 9 cm pour Dyva-5. Le reste de la carotte présente alors des valeurs comprises entre 40.0 et 55.0 g.kg<sup>-1</sup> centrées autour d'une moyenne de 47.0 ± 4.0 g C.kg<sup>-1</sup>.

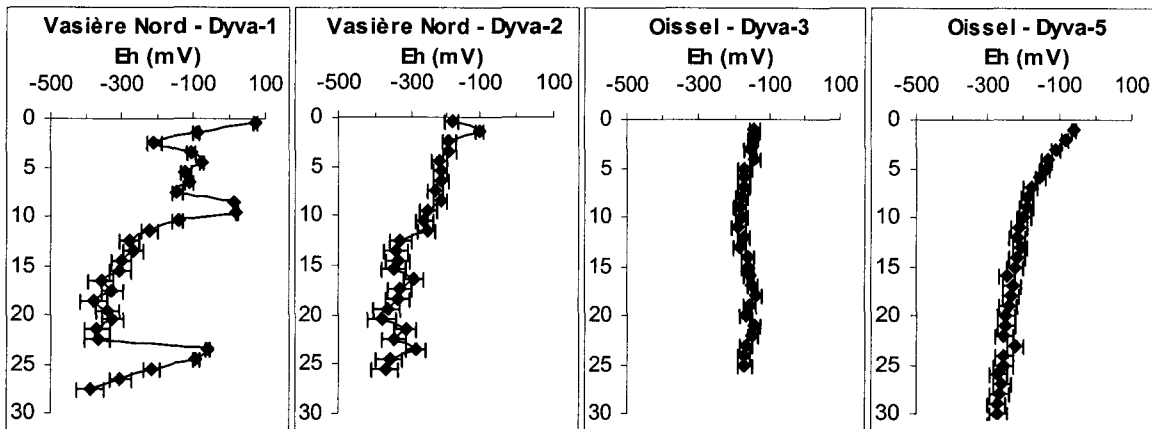
De façon générale, les teneurs élevées que nous observons dans les sédiments des deux vasières de l'estuaire trouvent leur explication dans le cadre géologique particulier de la vallée de la Seine à forte dominance calcaire. Les particules en suspension apportées par le fleuve à Poses sont issues en très grande partie de l'érosion mécanique des sols du bassin versant continental situé en amont du barrage (Dupont *et al.*, 2001). Billon (2001) a mis en évidence, en effet, la très forte corrélation qui existe entre les concentrations de CaCO<sub>3</sub> dans le sédiment, calculées à partir des valeurs de carbone minéral, et celles calculées à partir du calcium présent dans les sédiments de la vasière Nord. Ceci permet d'expliquer les teneurs importantes en carbone minéral au sein de l'estuaire. De la même façon que pour le carbone organique, cela permet d'expliquer également les teneurs légèrement inférieures observées sur la vasière Nord où un apport non négligeable de particules d'origines marines, et donc moins riches en carbonates, y sédimentent.

Les profils de carbone qu'ils soient d'origine organique ou minéral obtenus sur la vasière de Oissel sont assez particuliers. Aussi les variations mises en évidence ne peuvent être seulement liées aux processus actifs de la diagenèse précoce. Dans le cadre du projet DYVA, en parallèle de notre étude, les deux vasières ont été l'objet d'un suivi sédimentaire très régulier. Grâce à l'implantation de deux altimètres ALTUS, l'équipe du «Laboratoire de Morphodynamique Continentale et Côtière» de l'université de Rouen et dirigée par R. Lafite a enregistré en continu la topographie de la surface des vasières. La succession de dépôts et/ou érosions qui ont lieu sur les deux sites entre deux campagnes de prélèvements a ainsi pu être mise en évidence. Les premiers résultats acquis sur la vasière Nord ont montré une érosion du sédiment de surface de l'ordre de 2 à 3 cm entre les campagnes d'avril (Dyva-1) et de mai (Dyva-2). De la même façon, sur la vasière de Oissel, une érosion du sédiment de surface entre 6 et 7 cm a pu être évaluée entre les campagnes de juillet (Dyva-3) et de septembre (Dyva-5). Les conditions exceptionnelles de crue printanière ont dans un premier temps entraîné une longue période d'immersion de la zone, puis, la baisse des niveaux d'eau s'est traduite par une phase érosive importante du sédiment de surface. Concernant la vasière Nord dont la colonne sédimentaire semble assez homogène en profondeur, l'effet de l'érosion sur le sédiment a apparemment peu d'influence sur la distribution du carbone particulaire. Nous verrons par contre que cela a certainement influencé la distribution des espèces dissoutes. En revanche pour la vasière de Oissel, l'érosion du sédiment est parfaitement visible et permet d'expliquer en partie les distributions établies. Si nous faisons subir au profil de Dyva-3 (*Fig.4.6.*) un décalage vers la surface de 6 à 7 cm correspondant à l'érosion mise en évidence entre les deux campagnes, la nouvelle distribution ainsi établie se superpose alors parfaitement à celle obtenue lors de Dyva-5. Cette constatation sera vérifiée pour l'ensemble des paramètres étudiés. La couche sédimentaire présente à 7 cm de profondeur dans la carotte Dyva-3 correspond ainsi à celle de surface pour la carotte Dyva-5.

## 4.2.2. Paramètres physico-chimiques

### 4.2.2.1. Evolution du potentiel d'oxydoréduction

Les valeurs de potentiel d'oxydoréduction (Eh) ont été déterminées directement sur le site de prélèvement juste après le carottage. L'ensemble des profils concernant le potentiel sont présentés figure 4.7.



**Figure 4.7.** Evolution du potentiel d'oxydoréduction (Eh) en mV<sub>(vs Ag/AgCl)</sub> en fonction de la profondeur (cm).

Sur la vasière Nord (Fig.4.7.) lors de la première campagne réalisée en avril (Dyva-1), une rapide diminution du potentiel d'oxydoréduction est observée dans la couche superficielle du sédiment. Le potentiel positif en surface (+100 mV) devient négatif (-100 mV) dès le premier centimètre. Il diminue alors progressivement pour atteindre -300 mV à 15 cm de profondeur et une valeur minimale de -370 mV à partir 20 cm. Nous notons toutefois dans le profil deux pics de potentiel d'oxydoréduction plus importants à 9 et 24 cm qui correspondent parfaitement aux couches sableuses déjà citées. En mai (Dyva-2), les potentiels déterminés sont largement négatifs dès la surface du sédiment avec une valeur de -180 mV. Le profil est ensuite tout à fait conforme à celui décrit pour le mois d'avril exceptés les deux pics correspondant aux couches sableuses. La diminution du potentiel est progressive tout le long de la carotte pour se stabiliser autour de la valeur minimale de -370 mV à partir de 19 cm de profondeur.

Sur la vasière de Oissel (Fig.4.7.), la campagne réalisée en juillet (Dyva-3) a mis en évidence le caractère réducteur du sédiment dès la surface avec une valeur de potentiel d'oxydoréduction de l'ordre de -150 mV. Les valeurs observées tout le long de la carotte sédimentaire ne montrent en revanche aucune variation significative en fonction de la profondeur. L'ensemble des valeurs reste centré autour d'un potentiel moyen de -170 mV. Le profil déterminé en septembre (Dyva-5) ressemble plus à ceux observés sur la vasière Nord avec une décroissance progressive du paramètre en fonction de la profondeur. Le potentiel déjà légèrement négatif (-60 mV) dans la couche superficielle du sédiment, diminue régulièrement pour atteindre un palier à une valeur minimale de -260 mV à partir de 20 cm de profondeur.

L'oxygène dissous présent dans l'eau interstitielle est rapidement consommé par les réactions de dégradation de la matière organique. Sa réduction constitue la première étape du processus que nous pouvons résumer par la réaction simple :



où  $\text{CH}_2\text{O}$ , représente la matière organique. Dans les sédiments tels que ceux qui composent les deux vasières d'étude, l'oxygène dissous diffuse mal de sorte qu'il disparaît totalement de l'eau interstitielle dès les premiers millimètres sous l'interface eau-sédiment. Les valeurs de potentiel d'oxydoréduction négatifs observés sur les deux vasières de l'estuaire de la Seine permettent de confirmer le caractère réducteur du sédiment dès les premiers centimètres. L'anoxie des sédiments et donc la consommation totale de l'oxygène mise en évidence par de telles valeurs de potentiel nous permet de supposer une activité bactérienne importante qui crée un milieu réducteur propice aux mécanismes qui nous intéressent. Le phénomène apparaît cependant nettement plus marqué en profondeur dans les sédiments de la vasière Nord que dans ceux de la vasière de Oissel au moins en ce qui concerne la carotte Dyva-3 prélevée en mai (Fig.4.7.).

#### 4.2.2.2. Evolution du pH

Le pH observé en avril (Dyva-1) sur la vasière Nord avec une valeur moyenne de  $7.4 \pm 0.1$  pour l'ensemble de la carotte varie peu en profondeur (Fig.4.8.). Aussi toujours en raison de la présence des strates sableuses, nous remarquons deux valeurs maximales de 7.8 et 8.2 à une profondeur de 12 et 25 cm respectivement. Les décalages entre les pics du potentiel d'oxydoréduction et du pH sont certainement dus aux techniques de mesure d'une part (les électrodes de mesures des deux paramètres sont introduites dans la carotte sédimentaire par des orifices diamétralement opposés) et d'autre part à la non-horizontalité des couches sableuses. Concernant la carotte de mai (Dyva-2), nous observons un accroissement régulier du pH dans le sédiment en fonction de la profondeur. D'une valeur en surface d'environ 7.3, le pH augmente lentement pour atteindre une valeur maximale de 7.7 à 25 cm.

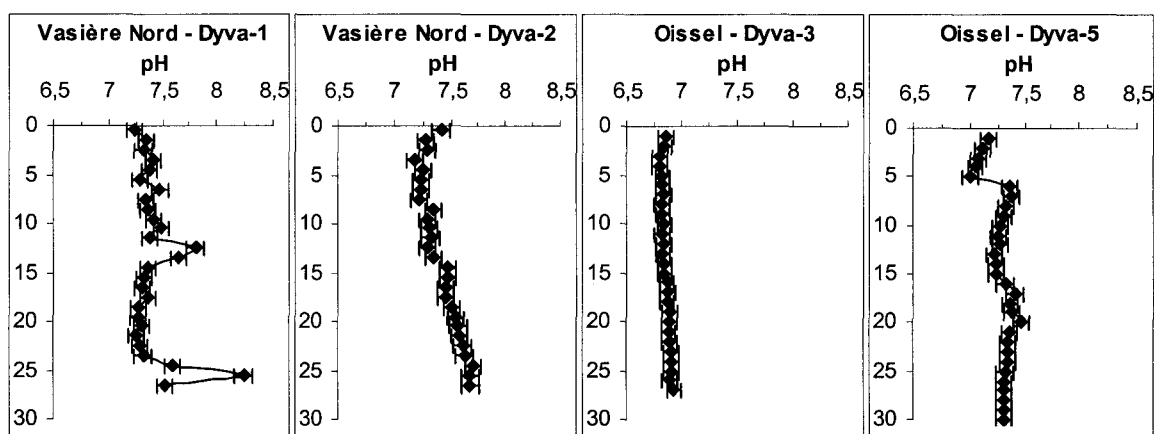


Figure 4.8. Evolution du pH en fonction de la profondeur (cm).

Sur la vasière de Oissel (*Fig.4.8.*), la carotte de juillet (Dyva-3) se singularise par des valeurs de pH largement inférieures à toutes celles mesurées lors des autres campagnes de prélèvement. Aucune évolution du pH n'est observable en fonction de la profondeur du sédiment, l'ensemble de la carotte présente une valeur constante de  $6.9 \pm 0.1$ . Le sédiment prélevé en septembre (Dyva-5) présente en revanche un pH plus important. Nous notons à 5 cm de profondeur un décrochage net pour passer d'une valeur moyenne en surface de  $7.1 \pm 0.1$  à  $7.3 \pm 0.1$  beaucoup plus représentative de celles obtenues auparavant sur la vasière Nord.

Les transformations liées à la diagenèse précoce, plus particulièrement la dégradation de la matière organique et la formation de carbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) contribuent de façon générale à abaisser le pH au sein du sédiment. Le phénomène n'est pas nettement observé sur les profils déterminés lors des prélèvements. Les valeurs de pH observées sur l'ensemble de l'estuaire ne montrent en effet pas de gradient marqué le long de la carotte sédimentaire contrairement à ce que nous pouvons nous attendre à voir dans des sédiments où les processus de diagenèse sont actifs. Dans les sédiments de la Seine, les fortes teneurs en carbonates mises en évidence précédemment confèrent aux sédiments un pouvoir tampon prononcé qui atténue les variations de pH. Nous noterons le cas particulier de la carotte Dyva-3 qui présente un pH sur l'ensemble de la hauteur du sédiment inférieur à celui des autres carottes. Il sera intéressant de voir si ces valeurs sont liées à une activité bactérienne particulièrement importante lors de ce prélèvement.

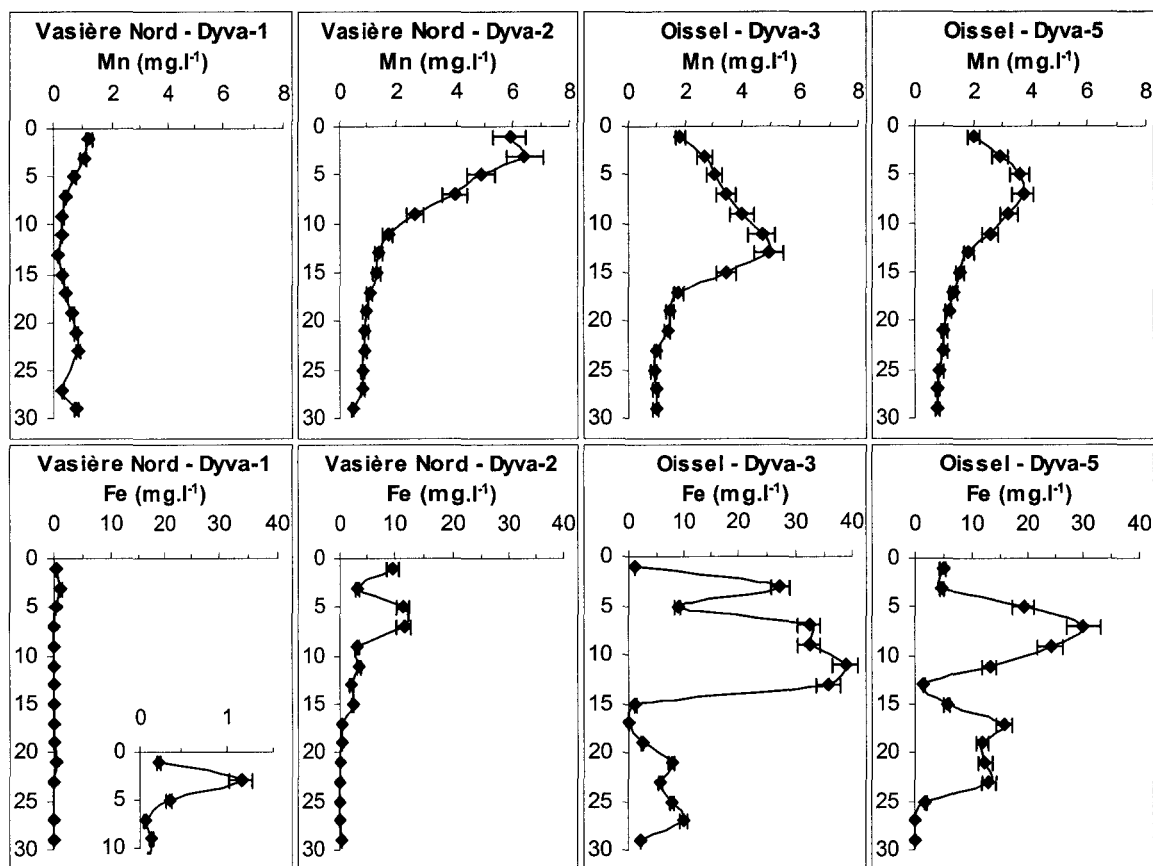
### 4.2.3. Analyses chimiques des eaux interstitielles

#### 4.2.3.1. Distribution du manganèse et du fer dissous

Les éléments manganèse (Mn) et fer (Fe) ont été dosés dans les eaux interstitielles extraites des carottes sédimentaires prélevées lors des quatre campagnes réalisées sur l'estuaire de la Seine. Les distributions verticales sont représentées dans la figure 4.9.

D'après les profils établis, nous observons une certaine similitude de la distribution du manganèse dissous dans les eaux interstitielles des deux vasières en fonction de la profondeur. Il existe, en effet, dans trois des quatre carottes analysées, un maximum variant de 4.0 à 6.0  $\text{mg.l}^{-1}$  environ qui est atteint entre 1 et 13 cm d'un site à l'autre. Les profils montrent ensuite une diminution rapide des teneurs en fonction de la profondeur pour atteindre des valeurs groupées autour de 0.7 à 1.0  $\text{mg.l}^{-1}$ . Si les concentrations obtenues lors de la campagne en avril (Dyva-1) sur la vasière Nord sont inférieures avec une valeur maximale légèrement supérieure à 1.0  $\text{mg.l}^{-1}$ , les concentrations pour les trois autres carottes sont en revanche du même ordre de grandeur.

Les profils de fer sur les deux vasières présentent des variations tout à fait similaires à ceux du manganèse avec des valeurs maximales observées en sub-surface de la colonne sédimentaire et des teneurs minimales plus en profondeur. La gamme de concentration d'un site à l'autre est cependant beaucoup plus étendue que dans le cas du manganèse.



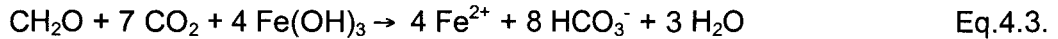
**Figure 4.9.** Evolution des concentrations en manganèse (Mn) et fer (Fe) en mg.l<sup>-1</sup> dans les eaux interstitielles en fonction de la profondeur (cm).

Alors que les maxima observés sur la vasière Nord sont compris entre 1.2 et 11.5 mg.l<sup>-1</sup> pour Dyva-1 et Dyva-2 respectivement, le fer dissous sur la vasière de Oissel atteint des concentrations de l'ordre de 30.0 mg.l<sup>-1</sup> (Dyva-5) voire presque 40.0 mg.l<sup>-1</sup> pour Dyva-3. Il s'ensuit de façon générale sur les deux sites une décroissance rapide des teneurs. Sur la vasière Nord, les concentrations sont à partir de 15 cm de profondeur systématiquement inférieures à 0.3 mg.l<sup>-1</sup>. Sur la vasière de Oissel, la disparition du fer n'est en revanche pas aussi marquée et les valeurs fluctuent entre 0.1 et 16.0 mg.l<sup>-1</sup>.

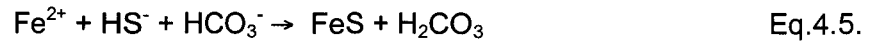
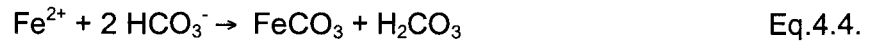
Que ce soit pour le manganèse ou le fer, la carotte Dyva-1 prélevée en avril sur la vasière Nord présente un comportement particulier avec des teneurs dissoutes largement inférieures à celles des autres carottes. Nous noterons également que la gamme de concentrations maximales est généralement plus étendue en fonction de la profondeur sur la vasière de Oissel que sur la vasière Nord. Le phénomène est d'autant plus marqué lors de la campagne réalisée en juillet (Dyva-3) où la diminution des teneurs en manganèse et fer dissous n'est observable qu'à partir de 15 cm de profondeur.

Les profils relatifs à ces deux éléments sont tout à fait caractéristiques de la présence de processus diagenétiques précoces : présence d'un maximum dans les 10 premiers cm de profondeur en raison de la réduction des oxydes et hydroxydes de manganèse et de fer, maximum suivi d'une diminution rapide en raison de phénomènes de précipitations ou co-précipitations en présence de sulfures.

En effet, dans le cas où la réaction générale de dégradation de la matière organique n'est pas limitée par la quantité de carbone organique, l'oxydation de cette dernière par l'oxygène, nous l'avons vu, impose au milieu un potentiel largement négatif. A ce stade, les composés oxydés de manganèse et de fer deviennent instables et aisément mobilisables. Ils se réduisent alors à leur tour à l'état d'ions  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ . Ces réactions s'écrivent :



Parce qu'ils sont solubles en absence de sulfures, nous observons un fort gradient de concentration dans l'eau interstitielle des premiers niveaux du sédiment. Les concentrations diminuent ensuite avec la profondeur en raison de la quantité croissante d'espèces chimiques réactives telles que les carbonates ou les sulfures qui entraînent la formation de nouvelles phases minérales, telles que :

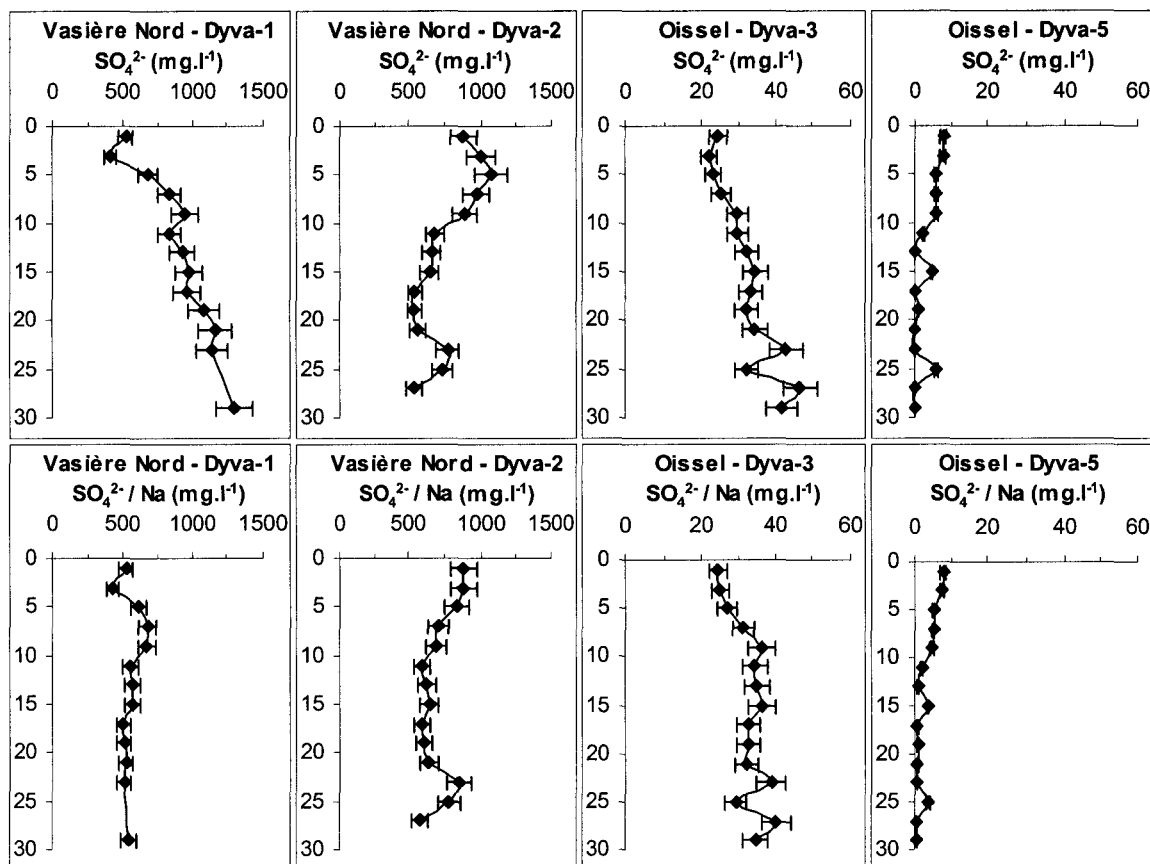


Nous voyons l'influence importante des conditions d'oxydoréduction du milieu sur la répartition du manganèse et du fer quand nous examinons les profils obtenus sur les deux vasières. Nous avons vu que l'anoxie (*Fig.4.7.*) s'installe beaucoup plus progressivement au sein de la colonne sédimentaire sur la vasière de Oissel que sur la vasière Nord et ce particulièrement pour la carotte Dyva-3. Ceci permet d'expliquer la répartition plus étalée du manganèse et du fer dissous observée pour cette carotte (*Fig.4.9.*). Aussi la différence au niveau des couches superficielles du sédiment sur la vasière Nord entre avril (Dyva-1) et mai (Dyva-2) peut être liée à l'érosion mise en évidence entre les deux campagnes. Lorsqu'une couche de sédiment anoxique est mise à jour, le fer et le manganèse associés aux phases minérales réduites se retrouvent oxydés de nouveau sous formes d'oxydes et hydroxydes. Lors de la dégradation de la matière organique, l'activité bactérienne impose un caractère réducteur à l'ensemble du sédiment, ces mêmes composés oxydés passent alors une nouvelle fois en solution. Le pic plus important mis en évidence lors de la campagne Dyva-2 comparé à celui de Dyva-1 peut certainement en partie s'expliquer de cette façon.

#### 4.2.3.2. Distribution des sulfates

Conjointement au manganèse et fer dissous, les teneurs en sulfates contenues dans les eaux interstitielles des différentes carottes ont été déterminées. Nous observons de façon générale (*Fig.4.10.*) des allures différentes pour les profils en fonction de la profondeur, du mois de prélèvements ou du site. C'est pourquoi les teneurs en sulfates sont également présentées normalisées par rapport au sodium (Na) dissous observé dans l'eau interstitielle et représentatif de la salinité du milieu.



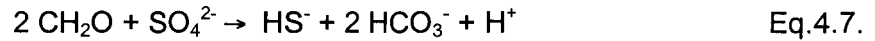


**Figure 4.10.** Evolution des concentrations en sulfates ( $SO_4^{2-}$ ) en  $mg.l^{-1}$  et normalisées par rapport au sodium dissous ( $SO_4^{2-} / Na$ ) dans les eaux interstitielles en fonction de la profondeur (cm).

Sur la vasière Nord, les concentrations en sulfates (Fig.4.10.) varient de 410 à 1300  $mg.l^{-1}$ . Le profil déterminé à partir de la campagne d'avril (Dyva-1) est marqué par un gradient croissant des teneurs en fonction de la profondeur. D'une concentration de l'ordre de 500  $mg.l^{-1}$  en surface, les concentrations augmentent progressivement pour atteindre dans le bas du profil des valeurs voisines de 1300  $mg.l^{-1}$ . Lors de la campagne de mai (Dyva-2), les teneurs en sulfates restent constantes sur les 10 premiers centimètres (environ 1000  $mg.l^{-1}$ ) avant de diminuer progressivement le long de la carotte pour atteindre des valeurs deux fois moindre (500  $mg.l^{-1}$ ) à partir de 17 cm de profondeur.

Au niveau de Oissel, vasière située en eau douce, les teneurs en sulfates (Fig.4.10.) sont beaucoup plus faibles que celles rencontrées dans les sédiments de la vasière Nord (entre 50 et 100 fois moins importantes) qui présente des salinités mixtes. La carotte prélevée en juillet (Dyva-3) montrent des teneurs en surface de 22.0  $mg.l^{-1}$  qui augmentent régulièrement avec la profondeur. Les concentrations passent ainsi à une valeur maximale de 45.0  $mg.l^{-1}$  à 30 cm. Dans le cas de la campagne de septembre (Dyva-5), il apparaît que la carotte sédimentaire s'appauvrit en sulfates avec la profondeur. D'une teneur moyenne d'environ 8.0  $mg.l^{-1}$  entre la surface et 10 cm en profondeur, les eaux interstitielles de la carotte présentent des teneurs inférieures à la limite de détection ( $< 1.0 mg.l^{-1}$ ) à partir de 13 cm.

Les sulfates constituent, au sein d'un environnement sédimentaire, la principale source de soufre disponible dans l'eau interstitielle pour les bactéries sulfato-réductrices (BSR). En milieu uniquement anoxique, ces dernières utilisent en effet les sulfates comme agents oxydants pour décomposer la matière organique biodégradable selon la réaction :

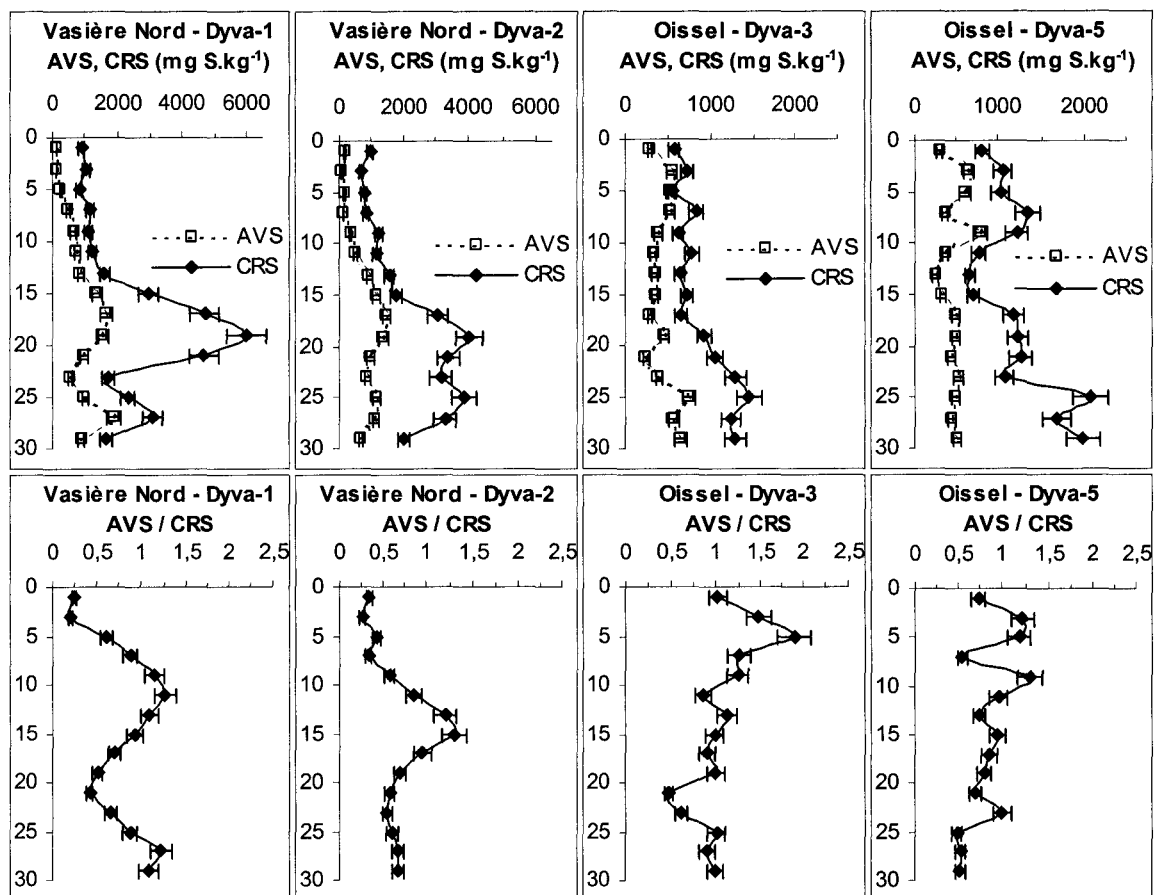


Les diminutions progressives des teneurs observées sur les carottes Dyva-2 de la vasière Nord et Dyva-5 de la vasière de Oissel mettent en évidence la réduction bactérienne des sulfates au sein des sédiments étudiés. Aussi il sera intéressant de voir si les très faibles teneurs mesurées dans cette dernière carotte peuvent être un facteur limitant des phénomènes diagenétiques. La réduction des sulfates est, par contre, largement moins bien établie si nous considérons les profils de Dyva-1 ou Dyva-3 où les teneurs augmentent régulièrement avec la profondeur. Pour la carotte prélevée en avril (Dyva-1) sur la vasière Nord, il est important de rappeler les conditions hydrologiques très particulières des mois précédents le prélèvement. Aussi le profil observé peut s'expliquer par la présence d'une faible activité bactérienne ou bien par une dessalure des 15 premiers centimètres de la carotte sédimentaire provoquée par une dilution par les eaux fluviales pauvres en sulfates (crue prolongée de la Seine). Cette dernière hypothèse est confortée par la normalisation des sulfates par rapport au sodium (Na) dissous, représentatif de la salinité du milieu. Le profil présente alors une relative constance sur l'ensemble de la carotte (*Fig.4.10.*). Pour la carotte Dyva-3 sur la vasière de Oissel, la normalisation par rapport au sodium ne semble pas avoir un effet sur la distribution des sulfates dans la colonne sédimentaire. Ce qui pourrait s'expliquer par une réduction des sulfates essentiellement en surface du sédiment.

#### 4.2.4. Spéciation des sulfures particuliers

Afin de compléter l'ensemble des analyses réalisées pour décrire les processus liés à la diagenèse précoce, une étude de la répartition des sulfures particuliers a été menée dans les sédiments prélevés. Deux types de sulfures minéraux ont été considérés lors de ce travail : (i) les sulfures fraîchement précipités (FeS), souvent instables et regroupés sous la dénomination AVS (Acid Volatile Sulfides ou Sulfures Volatils à l'Acide) et (ii) les sulfures plus réfractaires constitués essentiellement de la pyrite (FeS<sub>2</sub>) et du soufre élémentaire (S<sup>0</sup>), les CRS (Chromium Reducible Sulfur ou Soufre Réduit par solution de Chrome). Les profils déterminés sont regroupés pour les deux types de sulfures et pour les deux vasières figure 4.11.

Sur la vasière Nord, les teneurs en AVS sont très faibles (jusqu'à 170 mg S.kg<sup>-1</sup>) en surface de la colonne sédimentaire jusqu'à 3 et 7 cm de profondeur pour les carottes Dyva-1 et Dyva-2 respectivement. Elles augmentent ensuite progressivement avec la profondeur jusqu'à 17 cm où les concentrations fluctuent entre 900 et 1800 mg S.kg<sup>-1</sup>. De façon générale sur le site, les valeurs en CRS sur toute la hauteur du sédiment sont plus importantes que celles en AVS. Les profils de sulfures minéraux établis indiquent une présence déjà importante de CRS en surface du sédiment avec une valeur moyenne de l'ordre de 1000 mg S.kg<sup>-1</sup>.



**Figure 4.11.** Evolution des concentrations en AVS et en CRS ( $\text{mg S.kg}^{-1}$  de sédiment sec) et du rapport AVS / CRS dans la phase particulaire en fonction de la profondeur (cm).

Nous observons au delà une augmentation très rapide des teneurs pour atteindre une valeur maximale de presque  $6000 \text{ mg S.kg}^{-1}$  pour Dyva-1 et de l'ordre de  $4000 \text{ mg S.kg}^{-1}$  concernant Dyva-2. Le palier est atteint à une profondeur similaire à celle déterminée pour les AVS. Les valeurs minimales de sulfures (AVS ou CRS) observées entre 23 et 27 cm de profondeur sur la carotte Dyva-1 sont directement liées à la présence de la couche sableuse importante à cet endroit où l'activité bactérienne doit être beaucoup moins intense.

Sur la vasière de Oissel, les teneurs en AVS (Fig.4.11.) sont stables tout le long de la colonne sédimentaire quelle que soit la campagne de prélèvements considérée. Excepté les premiers centimètres de la carotte Dyva-5, qui présentent des valeurs légèrement plus importantes, les concentrations fluctuent de façon générale entre  $250$  et  $800 \text{ mg S.kg}^{-1}$ . Elles sont en moyenne ( $460 \pm 140 \text{ mg S.kg}^{-1}$ ) plus faibles que celles déterminées précédemment sur la vasière Nord ( $810 \pm 500 \text{ mg S.kg}^{-1}$ ) qui présente une augmentation certaine des teneurs à mi-profondeur des carottes. Les teneurs en CRS sont, pour leur part, caractérisées par des concentrations importantes dès la surface et comparables à celles évaluées dans la couche superficielle (0-15 cm environ) des sédiments du site aval.

Les concentrations relativement constantes ( $690 \pm 110 \text{ mg S.kg}^{-1}$ ) sur la première partie de la carotte Dyva-3 augmentent ensuite progressivement à partir de 17 cm de profondeur pour atteindre une valeur maximale de  $1300 \text{ mg S.kg}^{-1}$  à 25 cm. Les teneurs en CRS sont plus dispersées (670 à  $1340 \text{ mg S.kg}^{-1}$ ) en surface sur la carotte Dyva-5 prélevée en septembre. Une augmentation similaire, mais plus rapide, est également observée dans le bas du profil à environ 23 cm de profondeur pour rejoindre des concentrations de l'ordre de  $2000 \text{ mg S.kg}^{-1}$ .

Les sulfures d'hydrogène, produits de l'activité bactérienne de sulfato-réduction connaissent plusieurs transformations possibles (Cornwell et Sampou, 1995) : (i) une réoxydation en sulfates ou en espèces intermédiaires tels que le thiosulfate, le soufre élémentaire ou les polysulfures ; (ii) une précipitation sous forme de monosulfures de fer (AVS, FeS) ou de pyrite (CRS, FeS<sub>2</sub>) et enfin (iii) une incorporation à la matière organique. La distribution et la répartition des sulfures au sein des carottes sont ainsi étroitement liées au potentiel d'oxydoréduction du milieu sédimentaire et à la composition de la phase dissoute (manganèse, fer et sulfates). Billon (2001), lors de son étude sur la géochimie du soufre dans des sédiments de l'estuaire de la Seine, a parfaitement décrit les mécanismes de sulfuration rencontrés. De façon générale, les bactéries sulfato-réductrices réduisent progressivement les sulfates en sulfures qui précipitent avec le fer dissous pour former des AVS et des CRS. En surface, où le potentiel d'oxydoréduction n'indique pas une zone d'anoxie très marquée (en raison d'effets de bioturbation ou de remise en suspension tidale du sédiment de surface), les AVS sont assez instables et sont réoxydés en sulfates, ou partiellement transformés en CRS par réaction avec le soufre élémentaire. C'est pourquoi des concentrations significatives en CRS (*Fig.4.11.*) sont observables dans les premières couches sédimentaires alors que les AVS sont présents en quantités plus faibles. Plus le milieu devient réducteur (diminution du potentiel d'oxydoréduction), plus la stabilité des AVS devient importante. La précipitation, et donc la concentration en sulfures particulaires, augmente ainsi progressivement avec la profondeur en provoquant une diminution progressive des concentrations en fer dissous (*Fig.4.9.*). La stabilité accrue des AVS entraîne alors un ralentissement dans la production des CRS. Cet aspect est mis en évidence par le profil du rapport AVS / CRS (*Fig.4.11.*). Celui ci, très faible en surface, augmente sensiblement en fonction de la profondeur ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle la stabilité des AVS se ferait en partie au dépend de la formation des CRS.

La disponibilité en fer est une limite majeure dans la formation de sulfures de fer minéraux. Billon *et al.* (2001) ont montré que la présence de fer dissous dans les sédiments de l'estuaire de la Seine permet de limiter l'accumulation d'espèces réduites du soufre dans les eaux interstitielles. D'après les profils établis dans cette étude, au delà de 10 à 15 cm, les eaux interstitielles s'appauvrissent en fer dissous (*Fig.4.9.*), nous pouvons alors supposer dans ces couches l'apparition de sulfures dissous. Il sera intéressant de confronter cette hypothèse à la répartition des espèces mercurielles dans l'eau interstitielle de ces carottes.

De façon générale, la présence de sulfures particulaires dans l'ensemble des échantillons prélevés nous permet de confirmer la présence d'une activité bactérienne de sulfato-réduction au sein de la colonne sédimentaire des deux sites.

Les travaux menés par le Laboratoire d'Etudes Radioécologiques de la Façade Atlantique dans le cadre du Programme Seine-Aval II ont permis de quantifier cette activité pour chacune de ces campagnes (Boust *et al.*, 2002). De façon générale, les taux de sulfato-réduction (TSR) faibles au niveau de l'interface eau-sédiment, augmentent progressivement en fonction de la profondeur pour atteindre une valeur maximale en sub-surface entre 2 et 10 cm de profondeur et diminuer ensuite rapidement. Les valeurs maximales déterminées pour les deux campagnes Dyva-1 (avril 2001) et Dyva-2 (mai 2001) sont assez similaires et ont été évaluées à 100-150  $\text{nmol.cm}^{-3}.\text{j}^{-1}$ . Pour la vasière de Oissel, les TSR calculés pour les carottes Dyva-3 (juillet 2001) et Dyva-5 (septembre 2001) sont respectivement de 300 et 85  $\text{nmol.cm}^{-3}.\text{j}^{-1}$ . Les travaux réalisés par le Laboratoire de Microbiologie du Froid de l'Université de Rouen confirment ces tendances en mettant en évidence de façon générale sur les deux sites, l'importance de la communauté de micro-organismes sulfato-réducteurs pour les couches superficielles de la colonne sédimentaire avec un pic de sub-surface entre 5 et 10 cm (Petit *et al.*, 2002).

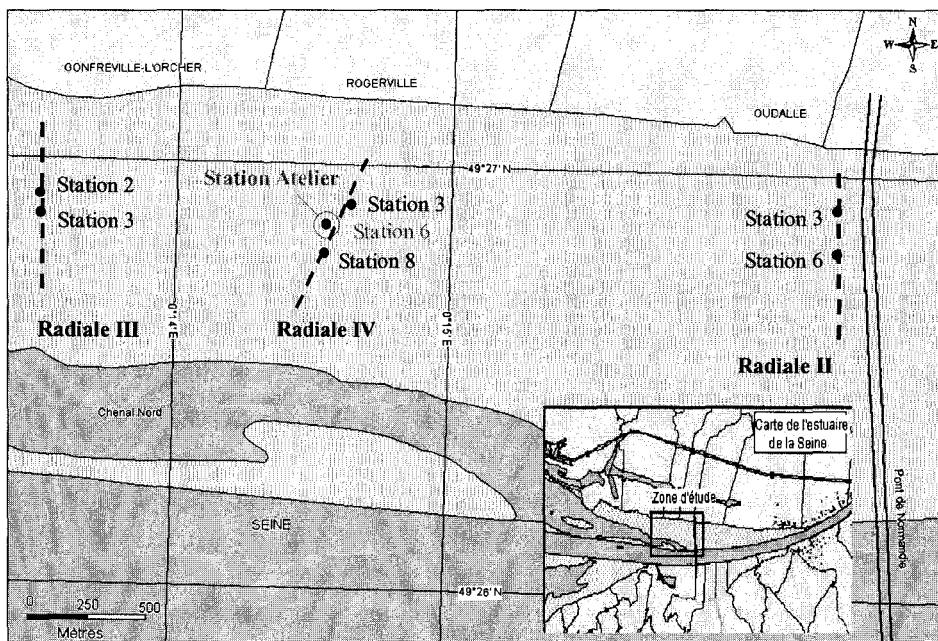
Par rapport à ces résultats, il sera particulièrement intéressant de voir si la présence de méthylmercure dans les carottes étudiées est confirmée dans la couche superficielle (0-10 cm) du sédiment à l'endroit où la présence et l'activité des bactéries sulfato-réductrices est maximale. Dans un deuxième temps, il faudra vérifier si les différences observées pour les taux de sulfato-réduction (TSR) entre les prélèvements et celles pour les teneurs en mercure organique sont en correspondance directe ou non.

## 4.3. Spéciation du mercure dans les sédiments de l'estuaire de la Seine

### 4.3.1. Mercure total particulaire

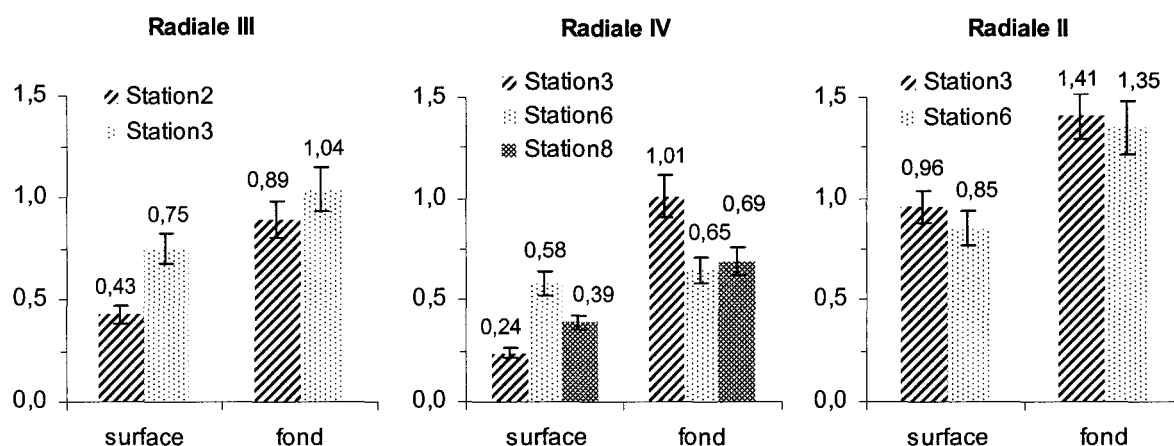
#### 4.3.1.1. Distribution spatiale dans les sédiments de la vasière Nord

Compte tenu de la grande superficie de la vasière Nord, contrairement à celle de Oissel, une couverture spatiale de l'ensemble du site a été réalisée lors de la première campagne de prélèvements le 03 avril 2001 (Dyva-1). Trois radiales comportant 2 ou 3 stations ont été ainsi définies (Fig.4.12.) : (i) la radiale II en amont de la vasière au pied du pont de Normandie ; (ii) la radiale III en aval, à proximité de la digue du port du Havre ; et enfin (iii), la radiale IV, située à mi-distance au milieu de la vasière. La station 6 de cette dernière a été définie comme « Station Atelier » après concertation des différentes équipes intervenant dans le projet DYVA pour le suivi saisonnier des processus diagenétiques de la vasière Nord. C'est à cet endroit précis que les deux carottes sédimentaires qui sont présentées dans ce chapitre ont été prélevées. Nous avons cependant profité de cette couverture pour établir une cartographie du mercure total particulaire ( $HgT$ )<sub>P</sub> afin de positionner en terme de concentration la Station Atelier vis à vis de l'ensemble de la vasière Nord.



**Figure 4.12.** Localisation des radiales de prélèvements et de la « Station Atelier » sur la vasière Nord.

Deux types d'échantillons ont été prélevés pour chacune des stations : (i) des échantillons de surface (à 0.5 cm de profondeur) où la présence de l'oxygène dans le sédiment est encore observée, et (ii) des échantillons plus en profondeur en dessous de l'horizon réduit, qui correspond à la zone où le sédiment devient anoxique.



**Figure 4.13.** Répartition sur les radiales de la vasière Nord du mercure total particulaire (HgT)<sub>p</sub> en mg.kg<sup>-1</sup> de sédiment sec.

Les teneurs en mercure total particulaire déterminées sur la vasière Nord sont comprises entre 0.24 et 1.41 mg.kg<sup>-1</sup> (Fig.4.13.). Les concentrations, de façon générale, semblent plus élevées sur les radiales III et II situées aux extrémités de la vasière ainsi que dans les sédiments prélevés en-dessous de l'horizon réduit comparés à ceux de surface. Cependant sur une même radiale, les différences de concentration pour les différentes stations sont faibles.

(HgT) <sub>p</sub> en mg.kg <sup>-1</sup>	Vasière Nord			Station Atelier
	moy.	min.	max.	moy.
Surface	<b>0.60</b>	0.24	0.96	<b>0.58 ± 0.06</b>
Fond	<b>1.00</b>	0.65	1.40	<b>0.65 ± 0.07</b>

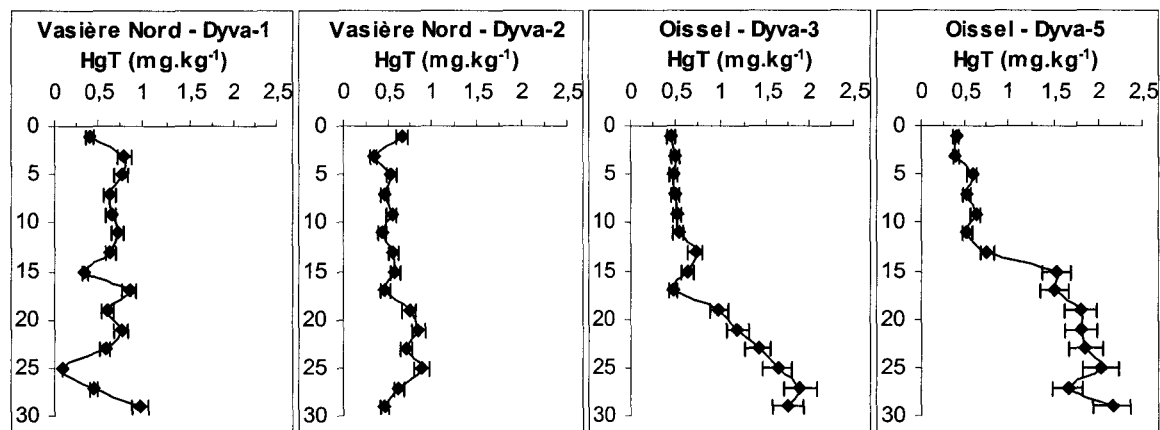
**Tableau 4.3.** Comparaison entre les concentrations en mercure total particulaire (HgT)<sub>p</sub> obtenues à la Station Atelier et celles déterminées pour l'ensemble du site.

Au niveau de la « Station Atelier » (radiale IV, station 6), les teneurs en mercure déterminées sont tout à fait représentatives de l'ensemble de la vasière (Tab.4.3.). Nous noterons que les concentrations relatives aux sédiments de surface et de fond sont parfaitement similaires. Le sédiment semble présenter à cette station une certaine homogénéité. Nous allons voir que cela se vérifie sur les deux carottes sédimentaires prélevées à cet endroit.

Malgré les variations observées, les teneurs recensées sur la vasière sont toutes du même ordre de grandeur. Il en ressort que la distribution spatiale du mercure sur la vasière est relativement homogène.

### 4.3.1.2. Distribution verticale

La distribution le long de la colonne sédimentaire des concentrations en mercure total particulaire ( $\text{HgT}_P$ ) mesurées lors des quatre campagnes réalisées sur l'estuaire de la Seine au niveau de la « Station Atelier » est reportée figure 4.14.



**Figure 4.14.** Evolution des concentrations en mercure total particulaire ( $\text{HgT}_P$ ) en  $\text{mg.kg}^{-1}$  de sédiment sec en fonction de la profondeur (cm).

Sur la vasière Nord, les teneurs en mercure total particulaire (Fig.4.14.) sont comprises en moyenne entre 0.5 et 1.0  $\text{mg.kg}^{-1}$  et ne présentent pas de variation significative en fonction de la profondeur. La majorité des différences observées est certainement attribuable aux fluctuations granulométriques du sédiment comme en témoignent les faibles valeurs obtenues à 15 et 25 cm de profondeur pour la carotte Dyva-1 et qui correspondent parfaitement aux couches sableuses mises en évidence lors du découpage. Une concentration moyenne en ( $\text{HgT}_P$ ) pour la « Station Atelier » à partir des deux carottes Dyva-1 et Dyva-2 a ainsi été définie à  $0.6 \pm 0.2 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Sur la vasière de Oissel, les teneurs varient de 0.4 à 2.2  $\text{mg.kg}^{-1}$  (Fig.4.14.). De façon générale, les carottes prélevées lors des deux campagnes, en juillet (Dyva-3) et en septembre (Dyva-5), présentent une distribution en fonction de la profondeur assez similaire. L'étude des profils, nous permet en effet de définir la présence à Oissel de deux couches sédimentaires bien distinctes où la contamination en mercure est différente : (i) une couche supérieure qui présente une concentration moyenne de  $0.5 \pm 0.1 \text{ mg.kg}^{-1}$  ; et (ii) une couche inférieure 3 à 4 fois plus contaminée dont les teneurs d'une moyenne de  $1.7 \pm 0.3 \text{ mg.kg}^{-1}$  évoluent progressivement de 0.5  $\text{mg.kg}^{-1}$  à des valeurs maximales de l'ordre de 2.0  $\text{mg.kg}^{-1}$ . Il est intéressant de noter qu'entre les deux campagnes de prélèvements, la limite entre les deux couches, définie à 17 cm pour Dyva-3 et à 11 cm pour Dyva-5, est décalée vers la surface d'exactly 6 cm. C'est le même décalage que nous avons déjà observé sur les profils de carbone organique et minéral. Nous avons vu que l'étude en continu de la topographie de la vasière réalisée par Lafite *et al.* (2002) a permis d'établir qu'entre juillet et septembre le sédiment de surface a subi une érosion de 6 cm.



Ceci nous permet de conclure que les plus fortes concentrations observées entre 11 et 17 cm sur Dyva-5 correspondent bien à la même couche sédimentaire présente à partir de 17 cm de profondeur sur Dyva-3. Le décalage entre les deux profils ne provient donc pas d'une redistribution en profondeur des teneurs en mercure total.

Les concentrations observées sur la vasière de Oissel d'une moyenne de  $1.1 \pm 0.6 \text{ mg.kg}^{-1}$  sont globalement plus élevées que sur la vasière Nord ( $0.6 \pm 0.2 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) et beaucoup plus dispersées en profondeur. Nous pouvons néanmoins remarquer que les teneurs obtenues dans les sédiments de surface à Oissel et dans les sédiments de la vasière Nord sont du même ordre de grandeur.

#### 4.3.1.3. Influence anthropique

Afin de discuter de l'état de contamination en mercure des sédiments de l'estuaire de la Seine et de nos deux sites en particulier, nous avons comparé les teneurs obtenues à celles déterminées à partir de sédiments prélevés dans l'estuaire de l'Authie (situé à la frontière des départements de la Somme et du Pas-de-Calais, France) reconnu comme étant soumis à un faible impact anthropique concernant les polluants métalliques (Billon, 2001). Nous avons réalisé à deux reprises au cours de l'année 2000, une couverture spatiale de l'ensemble des sédiments de surface de l'estuaire. L'ensemble des teneurs observées sur les deux sites est présenté dans le tableau 4.4.

(HgT) <sub>P</sub> en mg.kg <sup>-1</sup>	Authie			Seine		
	moy.	min.	max.	moy.	min.	max.
« Aval »	<b>0.05</b>	0.03	0.07	<b>0.60</b>	0.09	0.97
« Amont »	<b>0.08</b>	0.07	0.09	<b>1.06</b>	0.39	2.15

**Tableau 4.4.** Concentrations en mercure total particulaire (HgT)<sub>P</sub> en mg.kg<sup>-1</sup> de sédiment sec dans les sédiments de l'estuaire de l'Authie (2000) et de la Seine (2001).

Ces mesures mettent en évidence que les sédiments de l'estuaire de la Seine sont largement plus contaminés que ceux de l'Authie. Si nous comparons les teneurs des sédiments prélevés en divers points en aval et en amont dans l'Authie à celles issues de la vasière Nord et de la vasière de Oissel, les concentrations en Seine sont en moyenne 15 fois plus importantes.

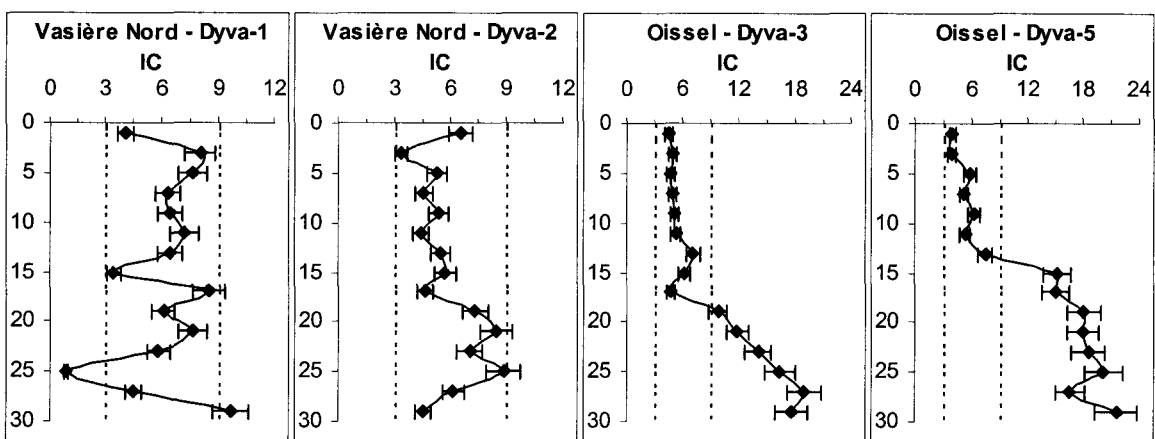
Pour évaluer la contamination en mercure des deux vasières de l'estuaire de la Seine, nous avons calculé des indices de contamination (IC) en fonction de la profondeur. Ce paramètre est défini comme le rapport entre la concentration observée dans le sédiment étudié et la concentration de référence publiée par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie (2000). Cette valeur établie à  $0.1 \text{ mg Hg.kg}^{-1}$  de sédiment sec représente la concentration en deçà de laquelle il n'y a pas de contamination significative en mercure du sédiment.

La valeur de l'indice (IC) déterminée permet de cette façon d'établir une échelle de pollution des sédiments considérés :

$$IC = \frac{\text{concentration observée}}{\text{concentration de référence}} \quad \text{Eq.4.8.}$$

avec,            IC < 3 :            situation normale ; contamination faible  
                     3 < IC < 9 :            situation suspecte ; contamination moyenne  
                     IC > 9 :                    situation critique ; très forte contamination

Les profils des IC relatifs au mercure en fonction de la profondeur pour chacun des deux sites sont présentés figure 4.15.



**Figure 4.15.** Evolution des indices de contamination (IC) relatifs au mercure en fonction de la profondeur (cm).

Les indices de contamination concernant les deux carottes de sédiments prélevées sur la vasière Nord (Fig.4.15.) sont tous compris entre 3.0 et 9.0. Selon l'échelle définie par l'Agence de l'Eau, le site de la vasière Nord présente une situation suspecte en terme de contamination vis à vis du mercure. Celle-ci y est ainsi considérée comme moyenne. Le site de Oissel, à l'image des profils en mercure total particulière décrits précédemment, présente deux échelles de contamination différentes le long de la colonne sédimentaire. Les IC en surface d'une valeur moyenne de 6.0 témoignent d'une situation également suspecte. En revanche, le sédiment inférieur, avec des indices largement supérieurs à 9.0, peut être considéré comme fortement contaminé en mercure. Si les deux vasières présentent des concentrations en mercure du même ordre de grandeur ( $0.5$  à  $2.0 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), il apparaît ainsi que leur comportement en terme de contamination est différent. Nous confirmons également, de la même façon, l'importance du marquage anthropique sur l'estuaire de la Seine. En comparaison, l'estuaire de l'Authie présente une situation tout à fait normale avec des indices de contamination inférieurs à 1.0. Les sédiments de l'estuaire de la Seine présentent donc des niveaux de concentration en mercure total qui témoignent d'une contamination marquée, typique de celle d'un fleuve urbanisé et industrialisé : contamination qui situe la Seine au rang des fleuves largement anthropisés comme l'Escaut (Leermakers, 1998 ; Cossa et Ficht, 1999).

#### **4.3.1.4. Relation avec le mercure particulaire de la colonne d'eau**

Lors de cette étude, les concentrations en mercure total dans la colonne d'eau de l'estuaire n'ont pas été mesurées. Cependant pour comprendre, la distribution spatiale du mercure entre les deux sites, il est particulièrement intéressant de comparer les concentrations que nous avons obtenues dans le sédiment à celles qui ont été observées lors d'études antérieures sur la colonne d'eau. Il apparaît en effet une similarité dans la distribution du mercure au sein de l'estuaire entre les particules en suspension du fleuve et celles du sédiment.

Coquery (1994) a observé que les concentrations en mercure particulaire, en moyenne de 0.58 à 0.69 mg.kg<sup>-1</sup> au niveau du bouchon vaseux, sont plus faibles que celles du fleuve et plus homogènes quelles que soient les conditions hydrologiques de la période d'étude. Dans cette zone de forte turbidité, les particules du fleuve, d'une concentration moyenne de 1.0 mg.kg<sup>-1</sup>, subissent un effet de « dilution » en se mélangeant aux particules marines dont la concentration en mercure est faible et constante (0.09 à 0.19 mg.kg<sup>-1</sup>). La dynamique sédimentaire de la vasière Nord étant totalement liée à celle du bouchon vaseux (Guézennec, 1999), les particules contenues dans le sédiment du site et la matière en suspension de la zone de forte turbidité constituent ainsi le même stock particulaire. Ces données viennent confirmer les teneurs en mercure que nous avons observées sur la vasière et qui sont tout à fait comparables à celles rapportées par l'auteur dans les particules du bouchon vaseux.

Il apparaît également que les concentrations en mercure mesurées lors de cette étude sont en parfaite concordance avec celles rapportées par d'autres auteurs dans les sédiments de surface du même site (Boust, 1981 ; Cossa et Ficht, 1999 ; Mikac *et al.*, 1999). L'ensemble de ces observations permet donc d'expliquer l'homogénéité des teneurs en mercure observée dans la colonne sédimentaire à cet endroit. La contamination en mercure de la vasière Nord semble donc très peu évoluer en fonction du temps.

Concernant la vasière de Oissel, la présence d'une couche supérieure dont les concentrations en mercure sont largement inférieures à celles des couches plus profondes laisse supposer que les sédiments plus récemment déposés sont moins contaminés. L'augmentation en profondeur des teneurs refléterait alors une diminution des apports en mercure dans l'estuaire de la Seine. Coquery (1994) a trouvé dans le fleuve des concentrations en mercure particulaire maximales comprises entre 1400 et 2000 mg.kg<sup>-1</sup> dans la zone fluviale à proximité de la zone industrielle et urbanisée de Rouen où se situe la vasière de Oissel. Les concentrations trouvées dans la couche inférieure du sédiment correspondent parfaitement aux teneurs moyennes rapportées dans les particules de la colonne d'eau. Les teneurs plus importantes observées à Oissel, comparées à celles de la vasière Nord, s'expliquent ainsi. Cependant dans cette étude, la couche supérieure du sédiment de la vasière de Oissel présente une concentration assez faible qui n'a encore jamais été rapportée pour les matières en suspension de cette partie de l'estuaire. Toujours dans cette région, le même auteur a montré que les teneurs particulières du fleuve pouvaient varier de façon significative en fonction de la saison.

Lors des forts débits, liés aux crues hivernales et printanières, les concentrations en mercure par effet de dilution avec des particules moins contaminées sont relativement plus faibles qu'en période d'étiage. Aussi cette variation des concentrations en fonction du temps pourrait être une autre explication de la distribution non-homogène que nous avons pu observer en profondeur sur le site. Les mois précédents les prélèvements sur la vasière de Oissel et particulièrement celui de mars 2001 ont été parmi les plus pluvieux jamais recensés (*Fig.4.2.*). Une deuxième hypothèse consisterait à supposer que le sédiment de cette couche supérieure correspond à un dépôt important lié à cette période de crues hivernales.

Peu de données existent dans cette partie de l'estuaire sur l'état de contamination des sédiments en mercure. Les seules mesures effectuées jusqu'à présent ont été réalisées par le RNO (Réseau National d'Observation) en 1996 (Cossa et Ficht, 1999). Les concentrations alors observées dans le secteur de Oissel étaient comprises entre 4.0 et 11.0 mg Hg.kg<sup>-1</sup>. Nous pouvons noter que les concentrations maximales obtenues dans cette étude présentent des valeurs largement inférieures à celles déterminées en 1996. Avec les données disponibles, nous ne pouvons conclure sur l'évolution de la contamination en mercure au sein des carottes sédimentaires présentées. Il est cependant tout aussi difficile de commenter l'évolution globale de la contamination de la vasière de Oissel sachant que les concentrations observées en 1996 correspondent, contrairement à 2001, à une période de sécheresse particulièrement importante (*Fig.4.2.*).

#### **4.3.1.5. Relation avec les espèces solides**

La distribution du mercure associé aux matières en suspension, dans l'estuaire de la Seine, permet de comprendre, de façon générale, la distribution spatiale d'une part et en profondeur d'autre part observée dans les sédiments des deux sites d'étude. Aussi afin de tenter de comprendre, de façon plus précise, la distribution verticale sur les deux vasières, nous nous sommes intéressés aux relations pouvant exister entre le mercure total et les autres paramètres comme le carbone organique et les sulfures, analysés dans la phase solide des carottes sédimentaires.

Les coefficients de corrélation ( $r$ ), calculés pour chacune des carottes, sont présentés dans le tableau 4.5. Notons que ces derniers pour les carottes de la vasière Nord qui sont assez homogènes en profondeur, ont été calculés à partir de la totalité des couches sédimentaires. Concernant la vasière de Oissel, qui présente une succession de deux couches de contamination différente, nous avons choisi de déterminer ces corrélations à la fois pour la totalité des carottes et pour chacune de ces deux couches distinctes ; le but étant de déterminer si la distribution du mercure particulière entre la surface et le fond est contrôlée ou non par les mêmes facteurs.

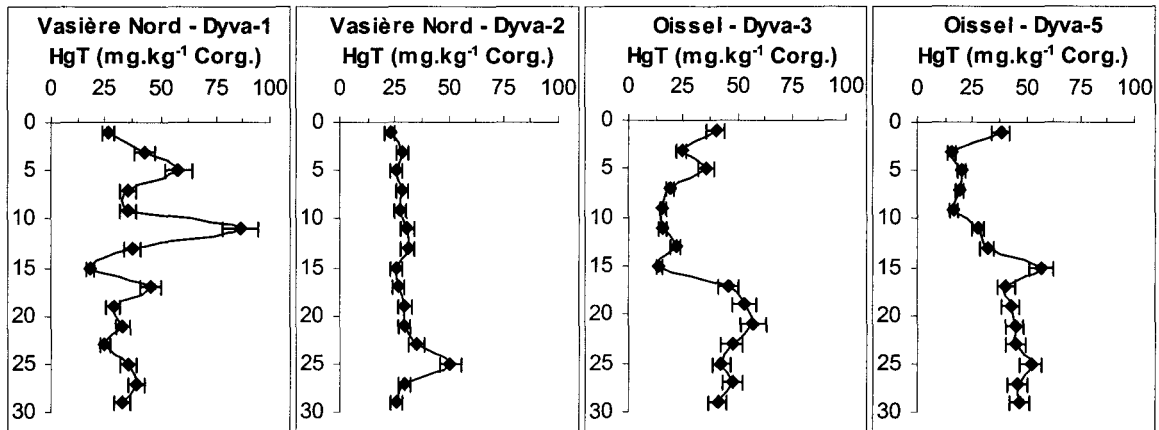
L'importance de la relation entre la matière organique et le mercure a depuis longtemps été mise en évidence dans les sédiments de divers écosystèmes aquatiques : baies marines (Bloom *et al.*, 1999 ; Mason et Lawrence, 1999) ou estuaires (Bartlett et Craig, 1981). Dans le cas de la Seine, une forte relation a été mise en évidence entre le mercure et la matière organique associés aux particules du fleuve tout le long de l'estuaire (Coquery, 1994). La même corrélation a été également retrouvée au sein des sédiments de l'embouchure en fonction de la profondeur (Mikac *et al.*, 1999).

(r, HgT)	Vasière Nord		Vasière de Oissel	
	Dyva-1	Dyva-2	Dyva-3	Dyva-5
<b>Corg. (0-30 cm)</b>	<b>0.630</b>	<b>0.675</b>	<b>0.549</b>	<b>0.801</b>
Corg. (0-15 cm)	-	-	<b>0.731</b>	0.464
Corg. (15-30 cm)	-	-	<b>0.969</b>	<b>0.767</b>
<b>AVS (0-30 cm)</b>	-0.151	0.488	0.531	0.028
AVS (0-15 cm)	-	-	-0.189	-0.073
AVS (15-30 cm)	-	-	<b>0.726</b>	<b>0.598</b>
<b>CRS (0-30 cm)</b>	0.003	0.724	0.933	0.612
CRS (0-15 cm)	-	-	0.135	-0.191
CRS (15-30 cm)	-	-	<b>0.904</b>	<b>0.741</b>

**Tableau 4.5.** Coefficient de corrélation ( $r$ ) entre le mercure total particulaire ( $HgT$ )<sub>P</sub> et les autres espèces solides analysées dans les sédiments de l'estuaire de la Seine.

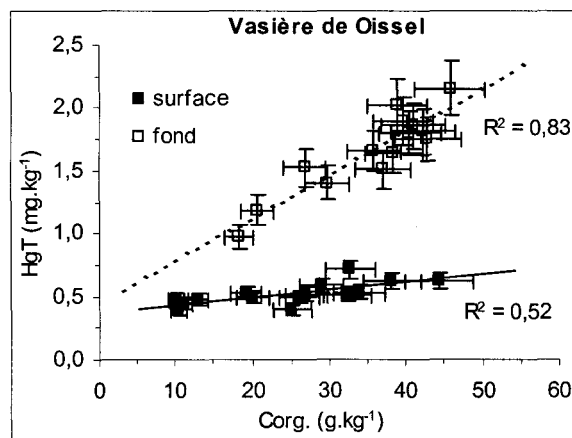
D'après les corrélations établies dans cette étude (Tab.4.5.), il ressort que la distribution du mercure total particulaire dans les sédiments de la vasière Nord est assez bien corrélée à celle du carbone organique. Pour les deux carottes Dyva-1 et Dyva-2, des coefficients positifs et tout à fait similaires sont en effet calculés entre ces deux paramètres ( $r = 0.63$  et  $0.68$  respectivement).

Pour les sédiments de la vasière de Oissel, si nous considérons la totalité des échantillons pour une carotte, la relation entre le mercure et le carbone organique (Tab.4.5.) n'est pas aussi systématique. Alors que la corrélation est particulièrement mise en évidence pour la carotte Dyva-5 ( $r = 0.80$ ), elle apparaît beaucoup moins bien établie pour Dyva-3 ( $r = 0.55$ ). Pour cette dernière, il est cependant particulièrement intéressant de considérer indépendamment la couche sédimentaire superficielle (0-15 cm) de celle plus profonde (15-30 cm). Nous notons alors que la distribution du mercure dans les deux couches est distinctement et fortement corrélée à celle de la matière organique ( $r = 0.73$  et  $0.97$  respectivement). Pour la carotte Dyva-5, seul le sédiment plus profond ( $r = 0.77$ ) montre alors une corrélation significativement positive entre les deux paramètres.



**Figure 4.16.** Evolution des concentrations en mercure total particulaire normalisées par rapport à la matière organique ( $\text{HgT}$ ,  $\text{mg.kg}^{-1}$  Corg.) en fonction de la profondeur (cm).

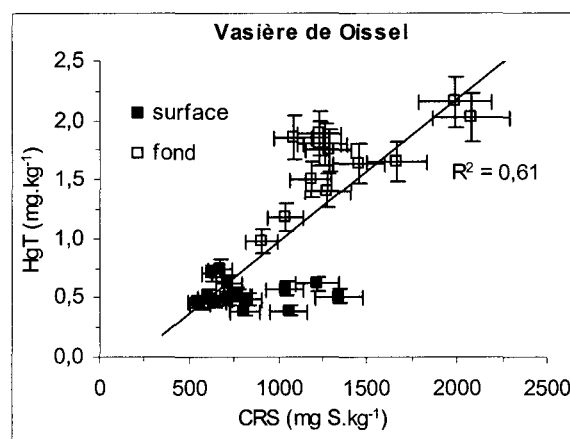
Nous avons présenté les concentrations en mercure total particulaire ( $\text{HgT}$ )<sub>P</sub> normalisées par rapport à la quantité de matière organique (Corg.) contenue dans la couche sédimentaire correspondante figure 4.16. Les relations mises en évidence par le calcul des coefficients de corrélation sont ici parfaitement visibles. Les profils de mercure ainsi recalculés pour la vasière Nord montrent en effet moins de variations en fonction de la profondeur (Fig.4.16.). La relation entre le mercure et la matière organique est particulièrement bien établie pour Dyva-2. Les maxima de mercure observés dans la couche superficielle au niveau de l'interface eau-sédiment, et plus en profondeur à partir de 15 cm (Fig.4.14.), disparaissent une fois rapportés à la matière organique. Nous remarquons également de façon globale pour la vasière de Oissel que la différence de concentration entre la surface et la profondeur des carottes sédimentaires est largement atténuée. Le facteur de concentration entre les deux couches est deux fois moins important. Ainsi il apparaît nettement, pour la deuxième partie des deux profils, que la teneur en mercure normalisée à la matière organique est alors constante en fonction de la profondeur.



**Figure 4.17.** Concentrations en mercure total particulaire ( $\text{HgT}$  en  $\text{mg.kg}^{-1}$ ) en fonction de la teneur en carbone organique (Corg. en  $\text{g.kg}^{-1}$ ).

Sur la figure 4.17. sont présentés les concentrations en mercure total en fonction de la teneur en matière organique en regroupant les échantillons de surface et de fond des deux carottes prélevées. Alors que les plus faibles teneurs en mercure du sédiment superficiel ne montrent qu'une très faible relation avec le carbone organique (coefficient de corrélation : 0.52), il apparaît de façon évidente que dans le sédiment plus profond les deux paramètres sont fortement liés (coefficient de corrélation : 0.83). Il en ressort que le mercure des deux couches définies sur la vasière de Oissel se comporte de façon différente vis à vis du carbone organique. Aussi le mercure du sédiment plus profond apparaît particulièrement associé à la matière organique.

Pour des sédiments anoxiques, l'association du mercure aux sulfures (quantifiés par les AVS) est parfois rapportée dans la littérature (Leermakers, 1998). Huerta-Diaz et Morse (1992) ont mis également mis en évidence l'association des métaux, y compris le mercure, aux CRS.



**Figure 4.18.** Concentrations en mercure total particulaire (HgT en mg.kg<sup>-1</sup>) en fonction de la teneur en CRS (en mg S.kg<sup>-1</sup>).

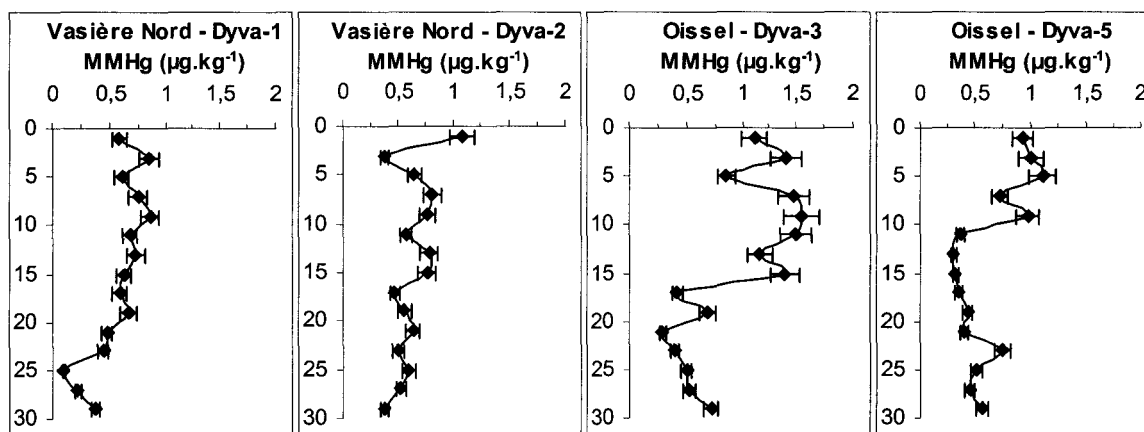
Pour les sédiments de la vasière Nord, aucune des deux carottes prélevées ne semble montrer une corrélation significative (Tab.4.5.), qu'elle soit positive ou négative, entre le mercure particulaire et les AVS. Aussi, seule la carotte Dyva-2 présente un coefficient de corrélation positif et significatif avec les CRS ( $r = 0.72$ ). Concernant la vasière de Oissel, une fois encore les deux couches sédimentaires se distinguent dans leur comportement. Alors qu'aucune relation n'est établie entre le mercure et les sulfures dans la couche superficielle des deux carottes, la distribution du mercure dans la couche plus profonde est parfaitement corrélée à celle des AVS ( $r = 0.73$  et  $0.60$ ) mais aussi particulièrement à celle des CRS ( $r = 0.90$  et  $0.74$ ). La figure 4.18. illustre parfaitement ces résultats. Quand les échantillons associés à la couche sédimentaire inférieure des deux carottes Dyva-3 et Dyva-5 sont regroupés, un coefficient de corrélation global et égal à  $0.78$  ( $r^2 = 0.61$ ) est déterminé. Cette étude met en évidence et vient confirmer de nouveau le caractère différent de ces deux couches tant dans leur niveau de contamination que dans leur comportement.

En résumé, nous observons que la distribution verticale du mercure total particulaire ( $\text{HgT}$ )<sub>P</sub> dans les sédiments de la vasière Nord est particulièrement associée à celle de la matière organique et ce pour les deux campagnes de prélèvements (Dyva-1, avril 2001 ; Dyva-2, mai 2001). Pour la vasière de Oissel, les deux couches des carottes Dyva-3 (juillet 2001) et Dyva-5 (septembre 2001), présentant une contamination différente en mercure, doivent être considérées indépendamment si nous voulons expliquer la répartition de ce dernier au sein de la colonne sédimentaire. Alors que le mercure particulaire de la couche supérieure semble être moyennement corrélé à la matière organique, dans la couche plus profonde, il apparaît nettement lié à la fois au carbone organique mais aussi aux sulfures particuliers (AVS et CRS).

### 4.3.2. Méthylmercure particulaire

#### 4.3.2.1. Distribution verticale

La spéciation du mercure particulaire a été réalisée sur l'ensemble des carottes prélevées dans l'estuaire de la Seine. Les résultats en méthylmercure particulaire (MMHg)<sub>P</sub> sont présentés figure 4.19.



**Figure 4.19.** Evolution des concentrations en méthylmercure particulaire (MMHg)<sub>P</sub> en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  de sédiment sec en fonction de la profondeur (cm).

Sur la vasière Nord, les concentrations en méthylmercure et leur évolution en fonction de la profondeur sont tout à fait similaires entre la carotte Dyva-1 prélevée en avril et la carotte Dyva-2 échantillonnée le mois suivant. Nous notons une légère et progressive diminution des teneurs de la surface vers les couches de sédiments plus profondes et anoxiques. D'une valeur moyenne de  $0.75 \pm 0.15 \mu\text{g.kg}^{-1}$  dans la partie supérieure, nous passons à des concentrations de l'ordre de  $0.45 \pm 0.15 \mu\text{g.kg}^{-1}$  dans le bas de la carotte. Les minimums jusqu'à maintenant observés sur Dyva-1 à 15 et 25 cm qui, nous le savons, sont liés à la granulométrie du sédiment sont ici largement moins prononcés par rapport au mercure total particulaire ou au carbone.



Sur la vasière de Oissel, les concentrations en méthylmercure particulaire varient de 0.30 à 1.60  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ . Considérant la carotte prélevée en juillet (Dyva-3), nous observons les plus fortes teneurs en moyenne égales à  $1.30 \pm 0.20 \mu\text{g.kg}^{-1}$  de la surface du sédiment jusqu'à 15 cm de profondeur. Au delà, les concentrations diminuent très fortement pour atteindre, sur tout le reste de la carotte, une valeur moyenne de  $0.50 \pm 0.15 \mu\text{g.kg}^{-1}$ . Le profil relatif à la carotte de septembre (Dyva-5) est tout à fait semblable. La couche superficielle présente cependant des teneurs légèrement inférieures avec une moyenne de  $0.95 \pm 0.15 \mu\text{g.kg}^{-1}$ . Le méthylmercure particulaire plus en profondeur, au delà de 9 cm, est en revanche du même ordre de grandeur, avec des concentrations comprises entre 0.30 et 0.75  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ .

Les sédiments de surface sur la vasière de Oissel contiennent en moyenne des teneurs en méthylmercure particulaire plus fortes ( $1.20 \pm 0.30 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ) que celles de la vasière Nord ( $0.75 \pm 0.15 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ). Les sédiments de fond des deux sites, en revanche, présentent des teneurs identiques de l'ordre de 0.50  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ . Même si la différence de concentrations entre la surface et le fond est beaucoup plus marquée en amont de l'estuaire, on observe sur les deux sites une distribution du méthylmercure particulaire assez similaire avec des valeurs maximales en surface de carotte et des valeurs minimales plus en profondeur.

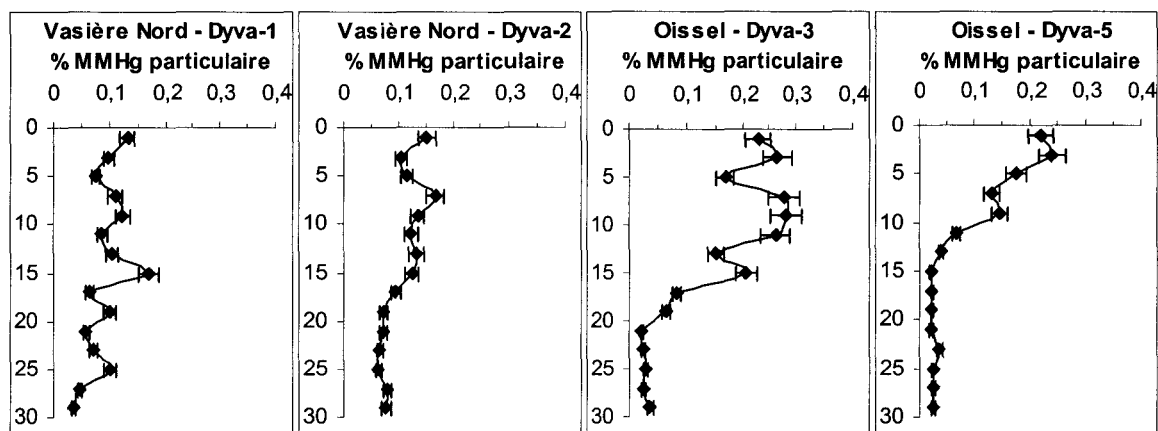
Les concentrations de méthylmercure particulaire mesurées lors de cette étude sont comparables à celles rapportées par Mikac *et al.* (1999) lors de leurs travaux sur l'estuaire de la Seine. De façon générale, les teneurs obtenues pour ces deux sites sont typiques ( $< 10 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ) de milieux légèrement ou peu contaminés (Craig et Moreton, 1986 ; Coquery, 1994 ; Gilmour *et al.*, 1998). Seuls quelques estuaires fortement contaminés en mercure comme ceux de l'Elbe (Wilken et Wallschläger, 1996) ou de la rivière Clyde ou Mersey (Craig et Moreton, 1986 ; Bartlett et Craig, 1981) montrent en effet des concentrations en méthylmercure supérieures ou égales à 20  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ . Notons cependant que Leermakers (1998), pour des sédiments de l'estuaire de l'Escaut, a observé des concentrations de MMHg comprises entre 10 et 20  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  alors que les concentrations en mercure total particulaire y étaient du même ordre de grandeur que celles mesurées ici pour les deux vasières de cette étude.

#### **4.3.2.2. Relation avec le mercure total particulaire**

Les teneurs en méthylmercure présentées précédemment ont été calculées en proportion de mercure total particulaire. Les distributions verticales des pourcentages pour les quatre campagnes sont présentées figure 4.20.

Pour la vasière Nord, le méthylmercure représente de façon générale une faible fraction du mercure total particulaire. Cette dernière, comprise pour les deux carottes entre 0.04 et 0.17 % présente une valeur moyenne pour le site de  $0.10 \pm 0.03 \%$ . D'après les profils présentés, il apparaît que ces pourcentages sont homogènes sur la totalité de la colonne sédimentaire. Nous remarquons des valeurs légèrement plus importantes pour les sédiments de surface (0-15 cm) de la carotte Dyva-2 (mai 2001).

Cette tendance n'est cependant pas confirmée par la deuxième carotte Dyva-1 (avril 2001) prélevée sur le même site.



**Figure 4.20.** Evolution du pourcentage de méthylmercure par rapport au mercure total (% MMHg) dans la phase particulaire du sédiment en fonction de la profondeur (cm).

Contrairement à la vasière Nord, il est intéressant d'observer dans le cas de la vasière de Oissel que la fraction de méthylmercure est largement différente entre la couche superficielle et celle plus profonde (Fig.4.20.). En surface où les concentrations en mercure total sont plus faibles et où celles en méthylmercure sont maximales, des pourcentages de MMHg compris entre 0.28 et 0.15 % sont observés. Dans la couche inférieure en revanche, des proportions très faibles sont calculées (0.02-0.08 %), résultat de concentrations en méthylmercure qui diminuent comparées à des teneurs croissantes en mercure total. Pour les deux couches de surface et de fond, le méthylmercure représente ainsi en moyenne respectivement  $0.22 \pm 0.05$  % et  $0.03 \pm 0.02$  % du mercure total particulaire. De façon générale, les pourcentages calculés pour la vasière de Oissel sont cependant du même ordre de grandeur que ceux définis pour la vasière Nord. Si nous considérons en effet la totalité des échantillons des deux carottes Dyva-3 (juillet 2001) et Dyva-5 (septembre 2001), nous obtenons alors un pourcentage moyen de  $0.11 \pm 0.09$  %.

Nous noterons que les valeurs calculées pour les sédiments des deux vasières se rapprochent de celles d'études antérieures menées sur l'estuaire de la Seine ( $0.5 \pm 0.2$  % ; Mikac *et al.*, 1999) ou de la Loire ( $0.15 \pm 0.07$  % ; Coquery, 1994). Elles sont cependant parmi les plus faibles rapportées dans la littérature. Il n'est pas rare en effet d'observer des pourcentages de l'ordre de 1.0 jusqu'à 1.5 % (Leermakers, 1998 ; Craig et Moreton, 1986). Les profils de pourcentages de MMHg présentent le plus souvent des valeurs maximales en surface de la colonne sédimentaire (Gilmour *et al.*, 1998 ; Bloom *et al.*, 1999 ; Mikac *et al.*, 1999), confirmant ainsi la tendance observée ici. Il est en effet largement reconnu que la méthylation du mercure se fait essentiellement dans la partie supérieure du sédiment à l'endroit où le sédiment devient anoxique (Ullrich *et al.*, 2001). Ceci explique que les concentrations (Fig.4.19.) mais également les pourcentages (Fig.4.20.) les plus importantes soient observés dans la couche superficielle du sédiment entre 1 et 15 cm de profondeur.

Certains auteurs (Cossa et Gobeil, 2000 ; Gagnon *et al.*, 1996) rapportent la présence d'un pic de MMHg (% MMHg) au niveau du sédiment de sub-surface bien que cette couche sédimentaire soit généralement oxygène. Ces auteurs attribuent à cette dernière un rôle de barrière pour la diffusion du méthylmercure vers la colonne d'eau. Le MMHg en provenance des couches sédimentaires anoxiques qui diffuse vers le haut de la colonne est piégé dans la couche superficielle par absorption avec les oxydes et hydroxydes de fer et manganèse qui y sont présents. Cette accumulation entraîne alors une augmentation à la fois dans les teneurs particulières de méthylmercure mais également dans sa proportion par rapport au mercure total. Nous pouvons noter qu'en effet des concentrations et des pourcentages importants (*Fig.4.19.* ; *Fig.4.20.*) sont observés dans la première couche sédimentaire de l'ensemble des carottes présentées pour cette étude.

Les valeurs des coefficients de corrélation ( $r$ ) calculés entre les deux espèces mercurielles pour l'ensemble des carottes prélevées dans l'estuaire sont regroupées dans le tableau 4.6.

(r, HgT)	Vasière Nord		Vasière de Oissel	
	Dyva-1	Dyva-2	Dyva-3	Dyva-5
<b>MMHg (0-30 cm)</b>	0.452	0.208	<b>-0.660</b>	<b>-0.528</b>
MMHg (0-15 cm)	-	-	0.243	-0.482
MMHg (15-30 cm)	-	-	0.291	0.636
<b>% MMHg (0-30 cm)</b>	<b>-0.518</b>	<b>-0.511</b>	<b>-0.818</b>	<b>-0.816</b>
MMHg (0-15 cm)	-	-	-0.177	-0.782
MMHg (15-30 cm)	-	-	-0.537	0.269

**Tableau 4.6.** Coefficient de corrélation ( $r$ ) entre le méthylmercure particulière ( $MMHg)_P$  et le mercure total particulière ( $HgT)_P$  analysés dans les sédiments de l'estuaire de la Seine.

Alors que les carottes de la vasière Nord montrent des coefficients positifs mais peu significatifs, le méthylmercure des sédiments de la vasière de Oissel (0-30 cm) semble être inversement corrélé au mercure total particulière lorsque que nous envisageons la totalité des échantillons. En considérant distinctement le sédiment superficiel (0-15 cm) de celui plus profond (15-30 cm), la relation n'est cependant pas confirmée.

Pour l'ensemble des carottes, la distribution verticale des pourcentages de méthylmercure (*Tab.4.6.*) est, en revanche, nettement inversement proportionnelle aux teneurs en mercure total particulière (< 10.5I). Le phénomène est particulièrement marqué pour les deux carottes Dyva-3 (juillet 2001) et Dyva-5 (septembre 2001) de la vasière de Oissel qui présentent entre les deux paramètres un coefficient de corrélation identique de -0.82. Notons qu'il s'agit des deux carottes où les concentrations en mercure total étaient globalement plus importantes et dépassaient largement  $1.0 \mu\text{g.kg}^{-1}$  au niveau de la couche plus profonde.

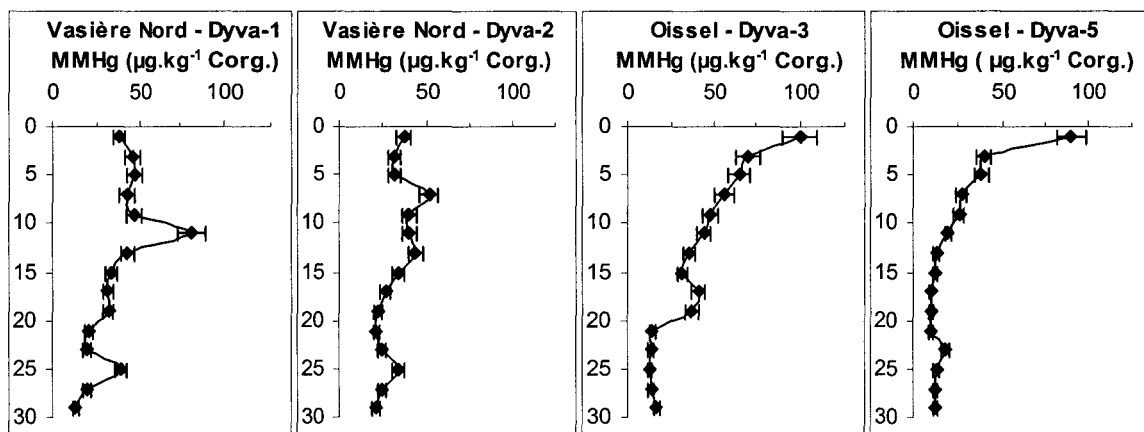
### 4.3.2.3. Relation avec les autres espèces solides

Pour tenter de comprendre la distribution verticale du MMHg, nous avons étudié les corrélations pouvant exister entre le méthylmercure particulaire et les autres espèces analysées et associées à la phase solide du sédiment, le carbone organique et les sulfures (quantifiés en tant que AVS et CRS). Comme pour le mercure total, les sédiments de la vasière de Oissel ont été considérés dans leur globalité puis en tant que deux couches distinctes. Les coefficients calculés sont regroupés dans le tableau 4.7.

(r, MMHg)	Vasière Nord		Vasière de Oissel	
	Dyva-1	Dyva-2	Dyva-3	Dyva-5
<b>Corg. (0-30 cm)</b>	0.284	<b>0.506</b>	0.147	-0.196
Corg. (0-15 cm)	-	-	<b>0.702</b>	0.294
Corg. (15-30 cm)	-	-	0.393	<b>0.577</b>
<b>AVS (0-30 cm)</b>	-0.407	-0.298	-0.109	0.583
AVS (0-15 cm)	-	-	0.268	<b>0.702</b>
AVS (15-30 cm)	-	-	<b>0.629</b>	<b>0.685</b>
<b>CRS (0-30 cm)</b>	-0.217	-0.367	-0.609	-0.034
CRS (0-15 cm)	-	-	<b>0.527</b>	<b>0.574</b>
CRS (15-30 cm)	-	-	0.149	0.299

**Tableau 4.7.** Coefficient de corrélation ( $r$ ) entre le méthylmercure particulaire ( $MMHg$ )<sub>p</sub> et les autres espèces solides analysées dans les sédiments de l'estuaire de la Seine.

Pour les deux campagnes de prélèvements effectuées sur la vasière Nord (Dyva-1, avril 2001 et Dyva-2, juillet 2001), seule la carotte Dyva-2 montre une relation proportionnelle cependant faible ( $r = 0.51$ ) entre le méthylmercure particulaire et la matière organique (Tab.4.7.). Pour la vasière de Oissel, les deux carottes (Dyva-3, juillet 2001 et Dyva-5, septembre 2001) présentent des coefficients peu significatifs entre les deux paramètres considérés. Aussi si nous distinguons les deux couches sédimentaires, contrairement au mercure total, aucune relation commune aux deux carottes n'est nettement mise en évidence entre le mercure et le carbone organiques. Un coefficient positif et significatif est obtenu pour la couche superficielle de la carotte Dyva-3 ( $r = 0.70$ ), alors que le même type de relation est établie pour la couche inférieure de Dyva-5 ( $r = 0.58$ ). Il est cependant intéressant d'observer les profils de méthylmercure une fois normalisés à la matière organique (Fig.4.21.). Nous observons une diminution progressive de la teneur en méthylmercure associée au carbone en fonction de la profondeur, avec un maximum commun au niveau de l'interface eau-sédiment. Le méthylmercure de la vasière de Oissel apparaît ainsi particulièrement associé à la matière organique essentiellement dans la première couche de la colonne sédimentaire.



**Figure 4.21.** Evolution des concentrations en méthylmercure particulaire normalisées par rapport à la matière organique ( $\text{MMHg}$ ,  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  Corg.) en fonction de la profondeur (cm).

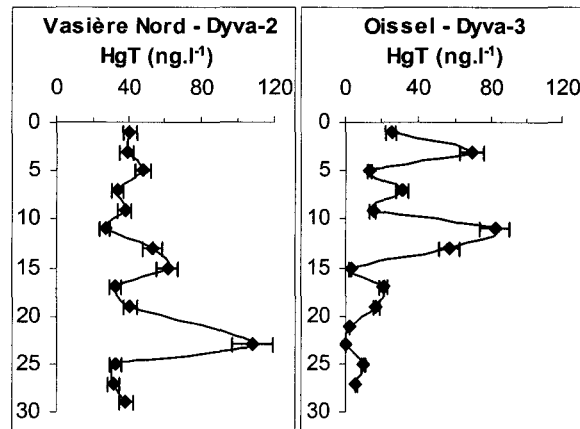
Les corrélations entre le méthylmercure et les sulfures (AVS et CRS) sont également de façon générale peu significatives (Tab.4.7.). Les sédiments de la vasière Nord montrent des coefficients faibles et négatifs. Pour les carottes Dyva-3 et Dyva-5, alors que le sédiment de la couche superficielle montre une relation proportionnelle entre le mercure organique et les CRS ( $r = 0.53$  et  $0.57$ ) respectivement, la distribution du méthylmercure dans la couche plus profonde semble être plus liée aux AVS produits ( $r = 0.63$  et  $0.69$ ).

Certaines tendances, montrant que le méthylmercure peut être associé à la matière organique ou aux sulfures particulaires, apparaissent dans cette étude. Cependant, nous n'avons pas mis en évidence de comportement net entre le mercure organique et ces différents paramètres. Dans la littérature, la distribution du mercure organique se révèle souvent moyennement corrélée à celle du carbone organique (Mikac *et al.*, 1999 ; Bartlett et Craig, 1981 ; Craig et Moreton, 1986). D'autres auteurs (Gagnon *et al.*, 1996) expliquent que la répartition du méthylmercure formé au sein du sédiment est contrôlée par l'adsorption sélective sur la matière organique et les sulfures particulaires. Ceci explique très certainement que nous ayons établi des corrélations entre le méthylmercure et ces deux paramètres mais pas de façon systématique.

### 4.3.3. Mercure total dissous

#### 4.3.3.1. Distribution verticale

Les concentrations en mercure total dissous ont été déterminées sur les carottes sédimentaire prélevées en mai (Dyva-2) pour la vasière Nord et en juillet (Dyva-3) pour la vasière de Oissel. Les deux profils obtenus sont présentés ci-dessous figure 4.22.



**Figure 4.22.** Evolution des concentrations en mercure total dissous ( $HgT)_D$  en  $ng.l^{-1}$  en fonction de la profondeur (cm).

Sur la vasière Nord (Dyva-2), les concentrations en mercure total dissous sont comprises entre 25 et 110  $ng.l^{-1}$ . L'eau interstitielle de la partie supérieure de la carotte présente des valeurs assez constantes d'une moyenne d'environ 40  $ng.l^{-1}$ . Au delà de 12 cm de profondeur, le profil présente des concentrations maximales de 90 et 110  $ng.l^{-1}$  à 15 et 25 cm respectivement.

Sur la vasière de Oissel (Dyva-3), les concentrations obtenues varient fortement avec la profondeur. De la surface jusqu'à 15 cm, nous observons plusieurs pics de mercure total dissous dont le plus important, à 11 cm, atteint une valeur de 80  $ng.l^{-1}$ . A partir de 13 cm, les teneurs diminuent alors fortement jusqu'à des valeurs très faibles comprises entre 0.5 et 20  $ng.l^{-1}$  au maximum.

De façon générale, les teneurs en mercure dissous sont en moyenne légèrement plus importantes sur la vasière Nord ( $44 \pm 22$   $ng.l^{-1}$ ) que sur la vasière de Oissel où elles sont plus dispersées ( $25 \pm 24$   $ng.l^{-1}$ ). Elles sont cependant toutes réparties dans la même gamme de concentration qui correspond bien aux teneurs rapportées par Mikac *et al.* (1999) dans les eaux interstitielles de sédiments recueillis à l'embouchure de la Seine. La distribution en profondeur du mercure dissous est en revanche très différente d'un site à l'autre. Alors que les valeurs maximales sont observées en profondeur pour la vasière Nord, le mercure dissous est quasiment absent de la couche sédimentaire inférieure de la vasière de Oissel. Au contraire, pour cette dernière, les plus fortes concentrations sont visibles dans la moitié supérieure de la carotte.

Les concentrations en mercure total dissous dans la colonne d'eau de l'estuaire de la Seine rapportées dans la littérature sont généralement comprises entre 0.68 et 0.94  $ng.l^{-1}$  (Cossa et Ficht, 1999 : Coquery, 1994). A l'image du mercure total particulaire pour lequel les teneurs diminuent progressivement de la zone fluviale vers l'estuaire externe, les concentrations en mercure dissous sont également inversement corrélées au gradient de salinité. Pour les années 1999-2000, la moyenne des concentrations en mercure dissous au niveau du barrage de Poses a été estimée à  $1.94 \pm 0.75$   $ng.l^{-1}$  (Laurier, 2001).

Il apparaît que les teneurs analysées dans les eaux interstitielles de Dyva-2 et Dyva-3 sont supérieures à celles de la colonne d'eau, un facteur d'enrichissement d'environ 25 et 15 est observé respectivement pour la vasière Nord et la vasière de Oissel.

Les concentrations en mercure total dans les eaux interstitielles de l'estuaire sont tout à fait comparables à la gamme de concentration que nous pouvons rencontrer dans la littérature (Bloom *et al.*, 1999 ; Mason *et al.*, 1998 ; Gagnon *et al.*, 1996). Elles sont cependant généralement plus fortes que celles rapportées pour certains sédiments d'eaux douces (Gilmour *et al.*, 1998), estuariens (Cossa et Gobeil, 2000 ; Gobeil et Cossa, 1993) ou marins (Hines *et al.*, 2001).

#### 4.3.3.2. Répartition du mercure entre les phases solides et dissoutes

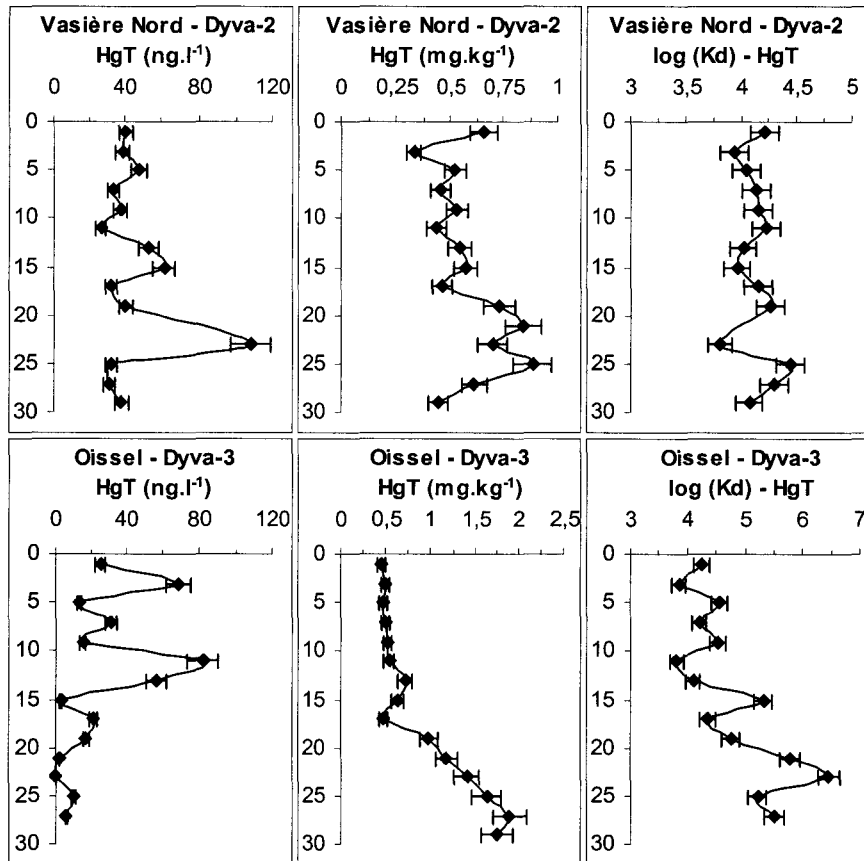
La distribution du mercure entre les phases particulaire et dissoute du sédiment a été calculée sous la forme d'un coefficient de distribution ( $K_d$ ). Ce dernier s'exprime par le rapport :

$$K_d = (HgT)_P / (HgT)_D \quad \text{Eq.4.9.}$$

où  $(HgT)_P$  est la concentration en mercure particulaire par kilogramme de sédiment sec et  $(HgT)_D$ , la concentration en mercure total dissous par litre d'eau interstitielle. La distribution des valeurs de  $K_d$  pour les carottes Dyva-2 et Dyva-3 est représentée sous forme de  $\log(K_d)$  sur la figure 4.23. Les profils de mercure total dissous et particulaire observés pour ces deux carottes sont rappelés en parallèle.

Les valeurs de  $\log(K_d)$  calculés pour Dyva-2 (vasière Nord, mai 2001) sont comprises entre 3.81 et 4.44 pour une moyenne de  $4.13 \pm 1.04$  (Fig.4.23.). La répartition du mercure entre les deux phases semble homogène sur toute la colonne sédimentaire. Les valeurs de  $\log(K_d)$  évoluent en effet très peu en fonction de la profondeur. Nous remarquons une certaine similitude entre les profils de mercure dissous et particulaire qui explique en partie que les coefficients de répartition sont réguliers le long de la carotte. Particulièrement dans les couches les plus profondes (15-30 cm), nous pouvons observer que les teneurs maximales de mercure total particulaire s'accompagnent d'un pic dans les eaux interstitielles.

Pour la vasière de Oissel concernant la carotte Dyva-3 (juillet 2001), les  $\log(K_d)$  apparaissent beaucoup plus dispersés en fonction de la profondeur (Fig.4.23.). Les valeurs varient de 3.81 à 4.56 pour une moyenne de  $4.19 \pm 0.27$ . Pour cette même carotte, nous distinguons deux tendances le long de la colonne sédimentaire : (i) une couche de surface (0-10 cm) pour laquelle les  $\log(K_d)$  d'environ 4.0 sont similaires à ceux mesurés pour le sédiment de la vasière Nord, et (ii) une couche inférieure (10-30 cm) où les valeurs augmentent progressivement avec la profondeur pour atteindre un maximum de l'ordre de 5.20 à 6.45. Les deux profils de mercure dissous et particulaire établis pour cette carotte sont inversés l'un par rapport à l'autre. Le maximum de fer dissous est observé dans la couche de surface, moins contaminée en mercure particulaire. Au contraire plus en profondeur, où les teneurs en mercure augmentent progressivement, le sédiment s'appauvrit alors presque totalement en mercure dissous.



**Figure 4.23.** Evolution du mercure total dissous ( $\text{ng.l}^{-1}$ ), particulaire ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) et du coefficient de distribution  $\log(Kd)$  ( $\text{HgT particulaire} / \text{HgT dissous}$ ) en fonction de la profondeur (cm).

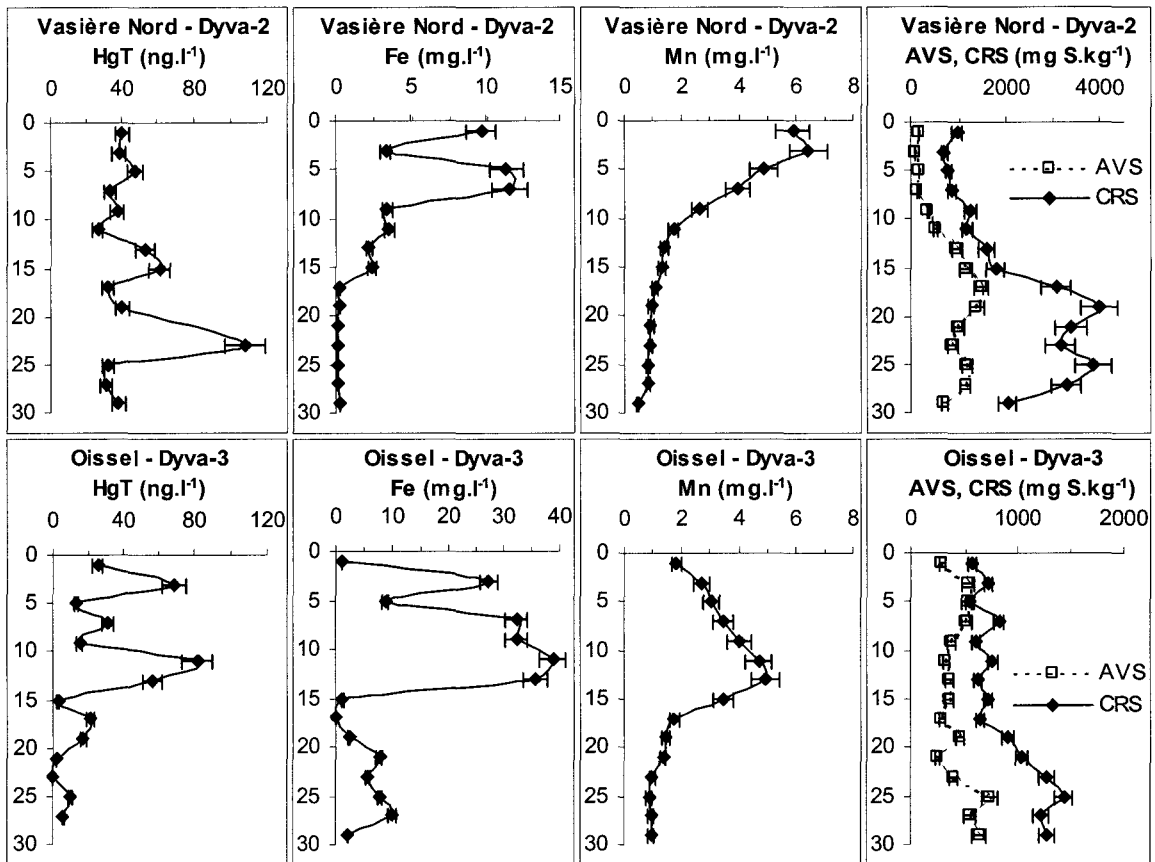
Lorsque nous considérons les valeurs moyennes, le  $\log(Kd)$  entre les deux vasières de l'estuaire est très peu différent. Alors que la vasière de Oissel est constituée uniquement d'eaux douces, la vasière Nord est soumise à une salinité variable. Cette différence ne semble cependant pas avoir une influence sur les coefficients de distribution calculés. Une similitude entre les  $\log(Kd)$  au niveau du fleuve et ceux du bouchon vaseux a été rapportée par Coquery (1994) lors de son étude sur la colonne d'eau pour l'ensemble de l'estuaire. Des valeurs de  $\log(Kd)$  respectives de 5.8 à 6.2 et de 5.8 à 6.0 avaient été alors déterminées.

#### 4.3.3.3. Relation avec les espèces dissoutes

La distribution du mercure dans les eaux interstitielles sédimentaires peut s'expliquer par différents processus. Tout d'abord au niveau de l'interface eau-sédiment, la dégradation de la matière organique la plus labile entraîne parfois le relargage du mercure qui y est associé (Ullrich *et al.*, 2001). Les plus fortes concentrations observées ensuite dans la zone sub-oxique du sédiment sont elles expliquées par la dissolution des oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse (Gobeil et Cossa, 1993 ; Cossa et Gobeil, 2000). Dans les couches oxiques, ces oxy-hydroxydes participent en effet efficacement à l'adsorption du mercure sous forme particulaire.



Lorsque le sédiment devient légèrement réducteur sous l'effet de la dégradation bactérienne de la matière organique, la dissolution des oxydes entraîne alors la libération du mercure qui y est associé. Enfin dans les zones anoxiques du sédiment, la présence de sulfures dissous en excès semble accroître la solubilité du mercure par formation de complexes de sulfures solubles (Paquette et Helz, 1997). Afin de déterminer quel(s) processus est (sont) à l'origine de la présence de mercure dissous dans les sédiments de l'estuaire de la Seine, nous avons placé en parallèle les profils de mercure obtenus, à ceux de fer et manganèse dissous ainsi qu'à ceux des sulfures particuliers (Fig.4.24.).



**Figure 4.24.** Evolution du mercure total (ng.l<sup>-1</sup>), du fer et manganèse (mg.l<sup>-1</sup>) dissous et des teneurs en sulfures particuliers (AVS et CRS en mg S.kg<sup>-1</sup>) en fonction de la profondeur (cm).

Pour la vasière Nord, la distribution du mercure total dissous ne semble pas être liée aux cycles d'oxydoréduction des oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse. En effet, leur dissolution mise en évidence (Fig.4.24.) entre l'interface eau-sédiment et 10-15 cm de profondeur ne semble pas générer de relargage plus important de mercure dans les eaux interstitielles des couches sédimentaires correspondantes. Le mercure dissous de la carotte Dyva-2 augmente en revanche de façon importante à partir de 15-20 cm, profondeur où les teneurs en sulfures particuliers (AVS et CRS) croissent rapidement et au delà de laquelle les eaux interstitielles s'appauvrissent en fer et manganèse dissous. Dans le paragraphe précédent, nous avons émis l'hypothèse, pour cette carotte, de la présence de sulfures dissous dans la couche plus profonde de sédiment. L'augmentation du mercure dissous pourrait alors être attribuée à la formation de complexes polysulfurés reconnus solubles.

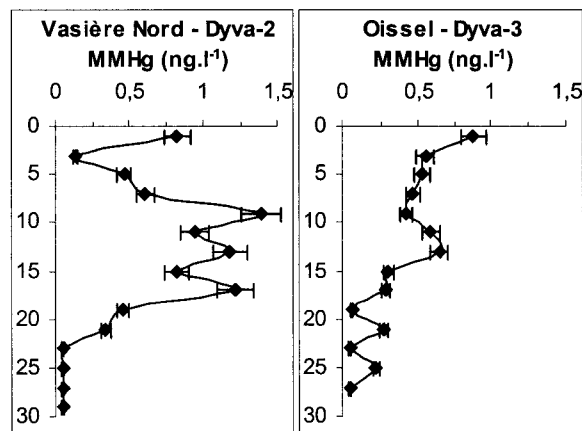
Pour la vase de Oissel en revanche, l'évolution du mercure dissous (*Fig.4.24.*) suit parfaitement celle du manganèse et du fer dissous. D'après les profils, nous observons en effet des teneurs maximales simultanées entre ces trois espèces. La présence de mercure dans les eaux interstitielles de la couche superficielle (0-15 cm) apparaît ainsi fortement associée à la dissolution des oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse. Contrairement à la vase Nord, nous noterons également que le mercure dissous disparaît des eaux interstitielles de façon synchrone avec le fer et le manganèse à partir de la profondeur où les teneurs en sulfures particuliers deviennent plus importantes.

La distribution du mercure dissous dans les sédiments des deux vasières semble ainsi liée à des processus différents. Alors que la présence de mercure dissous en profondeur dans les sédiments de la vase Nord serait attribuée à la formation de polysulfures de mercure, celle de la couche superficielle de la vase de Oissel semble issue de la dissolution des oxydes et hydroxydes de fer et manganèse.

#### 4.3.4. Méthylmercure dissous

##### 4.3.4.1. Distribution verticale

La spéciation du mercure a été également réalisée sur les deux carottes Dyva-2 et Dyva-3 des vasières Nord et de Oissel respectivement. Les teneurs déterminées sont présentées en fonction de la profondeur figure 4.25.



**Figure 4.25.** Evolution des concentrations en méthylmercure dissous (MMHg)<sub>D</sub> en ng.l<sup>-1</sup> en fonction de la profondeur (cm).

Sur la vase Nord (Dyva-2), un maximum de 0.8 ng.l<sup>-1</sup> en méthylmercure dissous au niveau de l'interface eau-sédiment est observé. Après une diminution en sub-surface, les teneurs augmentent rapidement jusqu'à 8 cm de profondeur pour atteindre un palier. Les eaux interstitielles montrent alors entre 8 et 17 cm, plusieurs pics dont les concentrations maximales sont comprises entre 0.8 et 1.4 ng.l<sup>-1</sup>. Au delà de 20 cm de profondeur, les concentrations diminuent alors fortement pour atteindre à partir de 23 cm, des valeurs inférieures à la limite de détection (< 0.05 ng.l<sup>-1</sup>).

Sur la vase de Oissel (Dyva-3), les concentrations en méthylmercure dissous (Fig.4.25.) diminuent progressivement de la surface vers le fond de la carotte. Nous passons d'une concentration maximale de  $0.9 \text{ ng.l}^{-1}$  au niveau de l'interface eau-sédiment à des valeurs en-dessous de la limite de détection ( $< 0.05 \text{ ng.l}^{-1}$ ) pour les couches sédimentaires les plus profondes. Le profil peut être divisé en deux sections : (i) une première section de 3 à 13 cm de profondeur avec une teneur moyenne de l'ordre de  $0.6 \text{ ng.l}^{-1}$  ; et (ii) une seconde au delà de 15 cm pour laquelle les teneurs sont très faibles, le plus souvent non-détectables et au maximum égales à  $0.2 \text{ ng.l}^{-1}$ .

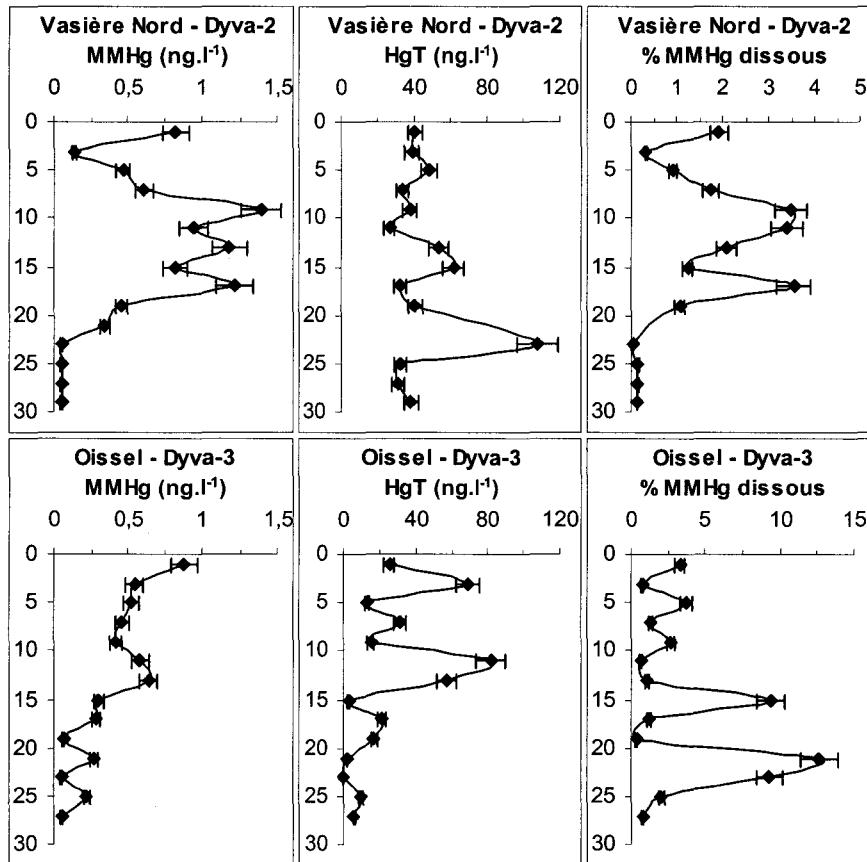
Les deux sites présentent des évolutions de méthylmercure dissous en fonction de la profondeur assez comparables. Les valeurs maximales sont observées dans les couches superficielles du sédiment. Au delà (10-15 cm), les concentrations diminuent fortement pour atteindre des valeurs minimales non-détectables. Nous sommes ainsi en présence de couches plus profondes pour lesquelles le méthylmercure est quasi-absent de la phase dissoute. Notons que dans cette première section du profil où est présent le méthylmercure, les valeurs sont en moyenne plus importantes dans les eaux interstitielles de la vase Nord ( $0.8 \pm 0.4 \text{ ng.l}^{-1}$ ) que dans celles de la vase de Oissel ( $0.6 \pm 0.2 \text{ ng.l}^{-1}$ ). L'ensemble des carottes sédimentaires analysées par Mikac *et al.* (1999) présentait des concentrations inférieures à la limite de détection établie alors à  $2.0 \text{ ng.l}^{-1}$ . Seules les couches de surface atteignaient des concentrations légèrement supérieures, ce qui correspond parfaitement à la tendance que nous venons de mettre en évidence dans cette étude.

Au niveau de la colonne d'eau, Laurier (2001) rapporte que les teneurs en méthylmercure dissous dans n'importe quelles conditions hydrodynamiques ont toujours été situées en dessous de la limite de détection, à savoir  $0.01 \text{ ng.l}^{-1}$ . Comme le mercure total, il apparaît que les eaux interstitielles des sédiments des deux vases étudiées contiennent largement plus de méthylmercure que la colonne d'eau surnageante. De façon générale dans la littérature, les concentrations en méthylmercure dans les eaux interstitielles sont de l'ordre de quelques  $\text{ng.l}^{-1}$  (Cossa et Gobeil, 2000 ; Covelli *et al.*, 2001) voire parfois légèrement inférieures à  $1.0 \text{ ng.l}^{-1}$  (Gilmour *et al.*, 1998).

#### **4.3.4.2. Relation avec le mercure total dissous**

Les concentrations en méthylmercure dissous représentent pour la carotte Dyva-2 (mai 2001) de la vase Nord entre 0.4 et 3.6 % du mercure total (Fig.4.26.). Les pourcentages ainsi déterminés sont proches de ceux calculés par Mikac *et al.* (1999). Il est intéressant de noter que les distributions de méthylmercure et de mercure total dissous en fonction de la profondeur sont inversées l'une de l'autre. Alors que les valeurs maximales de MMHg sont observées en surface, il apparaît que le mercure total dissous est particulièrement important dans la couche plus profonde de la carotte où les eaux interstitielles ne présentent que très peu de méthylmercure.

Pour la carotte Dyva-3 (juillet 2001) de la vase de Oissel, les pourcentages de méthylmercure en surface (Fig.4.26.) varient de 0.7 à 3.8 %. Le MMHg plus en profondeur représente en revanche une part beaucoup plus importante du mercure total dissous (jusqu'à 13 %).



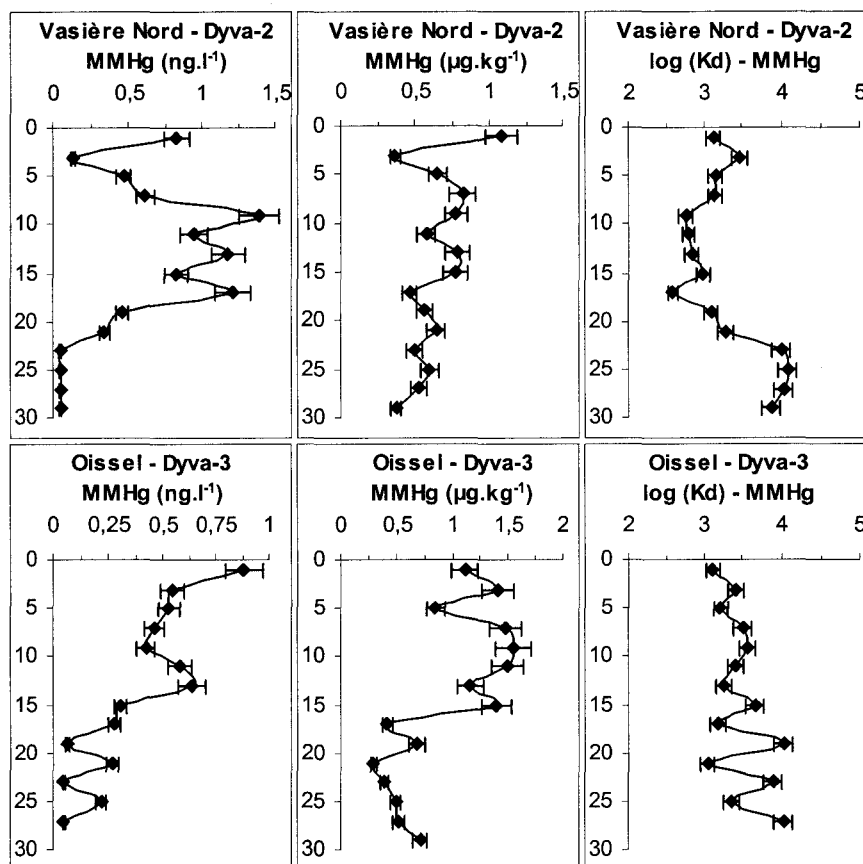
**Figure 4.26.** Evolution du méthylmercure, du mercure total ( $\text{ng.l}^{-1}$ ) et du pourcentage de méthylmercure (% MMHg) par rapport au mercure total dans la phase dissoute du sédiment en fonction de la profondeur (cm).

Il est possible, dans la littérature, de rencontrer des pourcentages de l'ordre de 10 % comme ceux-ci jusqu'à plus de 30 % (Gagnon *et al.*, 1996). Nous pensons cependant que les plus forts pourcentages calculés pour cette carotte sont plutôt le résultat d'une sur-estimation liée aux limites de détection analytiques. Nous avons vu en effet que le MMHg et le HgT dissous à certaines profondeurs pouvaient être très faibles et en dessous des limites de détection or les maximums observés correspondent systématiquement à ces couches.

A l'exception de ces valeurs, il apparaît que le méthylmercure dissous représente de façon générale un pourcentage du mercure total analogue à celui de la vasière Nord. Il en ressort cependant, pour ce site, que le méthylmercure et mercure total dissous se comportent de façon similaire avec des valeurs maximales en surface et des concentrations qui diminuent fortement à partir de 15 cm de profondeur.

#### 4.3.4.3. Répartition du méthylmercure entre les phases solides et dissoutes

Comme pour le mercure total, la répartition du méthylmercure entre les phases solides et dissoutes du sédiment a été représentée sous forme d'un  $\log(K_d)$ . Les profils correspondants pour les deux carottes Dyva-2 et Dyva-3 sont présentés figure 4.27. en parallèle avec ceux du méthylmercure dissous et particulaire.



**Figure 4.27.** Evolution du méthylmercure dissous ( $\text{ng.l}^{-1}$ ), particulaire ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) et du coefficient de distribution  $\log(Kd)$  (MMHg particulaire / MMHg dissous) en fonction de la profondeur (cm).

La carotte Dyva-2 (mai 2001) de la vasière Nord présente deux valeurs moyennes de  $\log(Kd)$  pour le méthylmercure, distinctes en fonction de la profondeur. D'après le profil établi (Fig.4.27.), nous définissons une couche superficielle de 0 à 15 cm pour laquelle les valeurs de  $\log(Kd)$  sont comprises entre 2.6 et 3.5. Au delà, une deuxième couche est mise en évidence avec des coefficients de répartition qui augmentent progressivement pour atteindre des valeurs largement plus importantes de 3.1 à 4.1.

Sur la carotte Dyva-3 (juillet 2001) de la vasière de Oissel, la répartition du méthylmercure entre les phases dissoutes et particulaires présente une certaine similitude à celle de Dyva-2 (Fig.4.27.). Nous notons des valeurs de  $\log(Kd)$  plus faibles en surface de la colonne sédimentaire qui varient de 3.1 à 3.7 et qui augmentent à partir de 15 cm pour osciller entre 3.1 et 4.1.

Bloom *et al.* (1999) lors de leur étude sur des carottes sédimentaires en provenance de la baie de Lavaca (Texas) ont mis en évidence des valeurs minimales de  $\log(Kd)$  pour le méthylmercure au niveau des premières couches de sédiment où les teneurs en fer dissous sont particulièrement importantes. Concernant les deux vasières de cette étude (Fig.4.27.), un comportement tout à fait similaire est observé. Les valeurs minimales de  $Kd$  calculées pour les carottes correspondent parfaitement aux échantillons présentant du fer dissous.

Ceci tendrait à prouver que la répartition du méthylmercure, observée entre les phases sédimentaires pour les vasières Nord et de Oissel, est en grande partie liée aux cycles red-ox des oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse.

Nous remarquerons également d'après la figure 4.27. pour les deux vasières, une grande ressemblance entre les profils de méthylmercure dissous et particulaire. Nous retrouvons pour les deux phases les valeurs maximales de mercure organique dans la partie superficielle du sédiment entre l'interface eau-sédiment et 15 cm de profondeur.

## 4.4. Conclusions

Les activités bactériennes de dégradation de la matière organique et de sulfato-réduction ont été mises en évidence pour chacune des carottes étudiées : (i) par le développement de conditions réductrices dès les premiers centimètres de la colonne sédimentaire ; (ii) par l'intermédiaire de la réduction des oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, et enfin (iii) par la présence importante de sulfures particulaires (AVS et CRS). Dans le cadre du projet pluridisciplinaire DYVA, les études menées sur les bactéries sulfato-réductrices ont permis de montrer une abondance et une activité maximale de ces dernières dans le sédiment de sub-surface de chaque site (entre 2 et 10 cm).

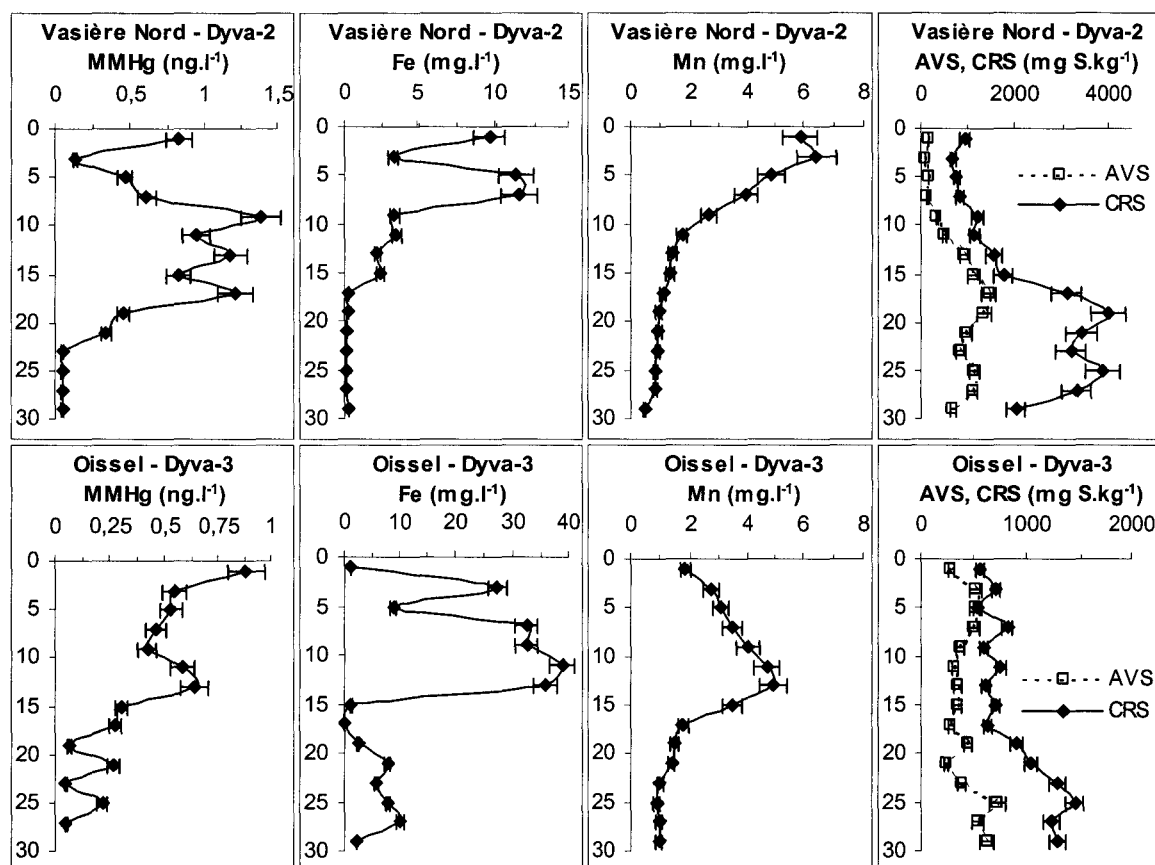
Les concentrations en mercure total et méthylmercure rencontrées dans les phases solides et dissoutes sédimentaires pour les deux sites sont récapitulées dans le tableau 4.8.

	HgT	MMHg	% MMHg
<b>Vasière Nord</b>			
<i>Particulaire</i>	90 – 970	0.10 – 1.10	0.04 – 0.17
( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$600 \pm 190$	$0.60 \pm 0.20$	$0.10 \pm 0.03$
<i>Dissous</i>	26.0 – 108.0	0.05 – 1.40	0.04 – 3.55
( $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ )	$44.0 \pm 22.2$	$0.60 \pm 0.45$	$1.45 \pm 1.25$
Log $K_D$	3.81 – 4.44	2.59 – 4.08	
( $\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$4.13 \pm 1.04$	$3.27 \pm 0.48$	
<b>Vasière de Oissel</b>			
<i>Particulaire</i>	390 – 2150	0.30 – 1.55	0.02 – 0.28
( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$1060 \pm 600$	$0.80 \pm 0.40$	$0.11 \pm 0.09$
<i>Dissous</i>	0.5 – 82.0	0.05 – 0.90	0.35 – 12.65
( $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ )	$25.1 \pm 25.0$	$0.40 \pm 0.25$	$3.50 \pm 3.50$
Log $K_D$	3.81 – 6.45	3.03 – 4.03	
( $\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	$4.76 \pm 1.40$	$3.47 \pm 0.92$	

**Tableau 4.8.** Concentrations en mercure total et méthylmercure particulaires et dissous mesurées dans les sédiments des vasières de l'estuaire de la Seine.

Les concentrations en mercure total particulaire sont en moyenne plus importantes sur la vasière de Oissel, principalement à cause de la présence d'une couche inférieure plus contaminée. Si nous considérons le sédiment de surface, les teneurs en espèces mercurielles sont alors assez comparables entre les deux sites. Concernant le méthylmercure particulaire, les valeurs maximales pour les deux vasières sont observées dans le sédiment de surface de la colonne sédimentaire (0-15 cm). La vasière de Oissel présente des teneurs un peu plus importantes que celles déterminées pour la vasière Nord.

L'étude de la spéciation du mercure dans les eaux interstitielles des deux carottes Dyva-2 (vasière Nord) et Dyva-3 (vasière de Oissel), nous permet d'émettre certaines hypothèses sur les processus de méthylation (Fig.4.28.).



**Figure 4.28.** Evolution du méthylmercure ( $\text{ng.l}^{-1}$ ), du fer et manganèse ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) dissous et des teneurs en sulfures particuliers (AVS et CRS en  $\text{mg S.kg}^{-1}$ ) en fonction de la profondeur (cm).

D'après les profils établis de méthylmercure dissous pour les carottes Dyva-2 (mai 2001) et Dyva-3 (juillet 2001), il apparaît que la colonne sédimentaire peut être décomposée en deux parties présentant deux comportements différents du méthylmercure (Fig.4.28.) : (i) une première couche comprise entre l'interface eau-sédiment et 17 cm de profondeur où les teneurs en méthylmercure (dissous et particulaires) sont maximales et (ii) une deuxième plus profonde (15-30 cm) où les concentrations diminuent progressivement jusqu'à des valeurs minimales.

Le fait que les teneurs en méthylmercure soient maximales dans la couche sédimentaire de surface (0-15 cm) peut supposer que les conditions environnementales sont favorables aux processus de méthylation. D'après l'ensemble des paramètres étudiés, il apparaît que cette partie de la carotte ainsi définie correspond à une zone d'anoxie où les activités bactériennes de sulfato-réduction ont été démontrées maximales et où la présence de quantités importantes de manganèse et de fer dissous (Fig.4.21.) nous laisse supposer l'absence de sulfures dans les eaux interstitielles.



Ces données viennent rejoindre les conditions optimales de production de méthylmercure définies par un grand nombre d'études réalisées sur les facteurs environnementaux de contrôle des processus de méthylation (*Chapitre 1*).

La limite inférieure de cette même couche pour les deux vasières coïncide avec la stabilisation des sulfures et avec l'augmentation importante de leurs teneurs particulières. Concernant la vase de Oissel, il est intéressant de noter que la disparition du méthylmercure en profondeur correspond également avec l'augmentation progressive des teneurs en mercure total particulière. A cause des faibles teneurs de méthylmercure (*Fig.4.28.*) observées en profondeur, nous présumons que les conditions permettant la production de méthylmercure n'y sont plus favorables. Les limitations à la méthylation seront développées dans la dernière partie du chapitre suivant (*Chapitre 5 - La baie de Kaštela*) où nous effectuerons une comparaison des différents processus observés pour les trois sites d'étude de ce travail.

Cette étude détaillée de la spéciation du mercure dans les phases solides et dissoutes des sédiments de l'estuaire de la Seine, va maintenant nous conduire à faire une comparaison avec le comportement géochimique du mercure dans un troisième système aquatique : la baie de Kaštela située sur le littoral croate et qui présente la particularité d'être fortement contaminée en mercure.

## Chapitre 5

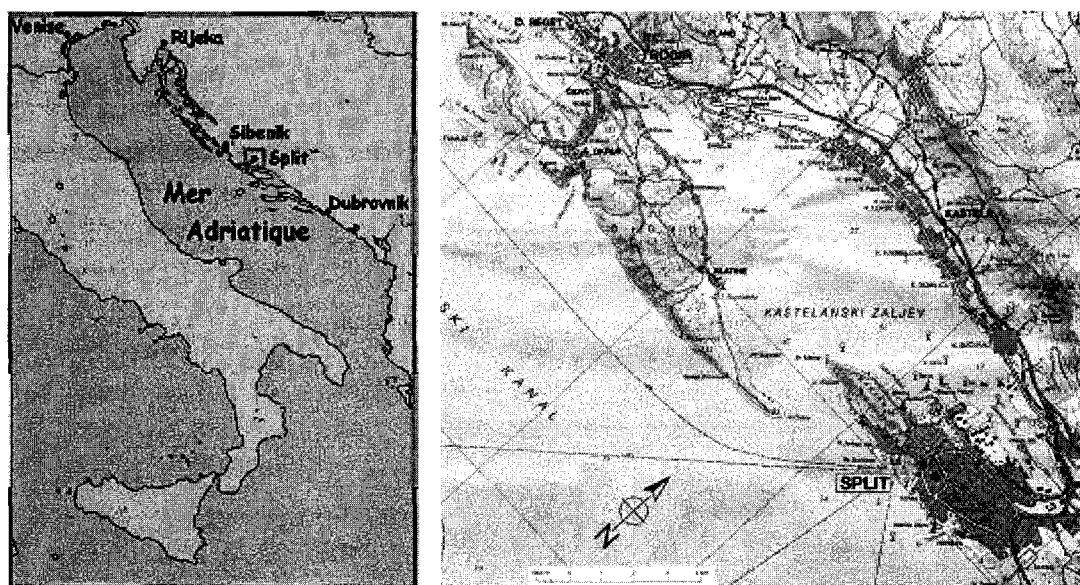
# La baie de Kaštela

---

### 5.1. Introduction

#### 5.1.1. Cadre géographique

La baie de Kaštela est située sur la côte Est de la mer Adriatique sur le littoral croate (Fig.5.1.). D'une profondeur moyenne de 23 mètres et d'une surface totale d'environ 61 km<sup>2</sup>, elle représente la plus large baie marine de la région. La ville la plus proche, Split, qui compte plus de 300 000 habitants, est la plus importante zone portuaire de la côte, la seconde ville de Croatie et le centre économique et administratif de la région de Dalmatie.



**Figure 5.1.** Localisation de la baie de Kaštela sur le littoral croate et de notre site de prélèvement au sein de la baie.

### 5.1.2. Contexte de l'étude

La baie de Kaštela est globalement un écosystème fortement affecté par les rejets d'une activité industrielle (industries chimiques, cimenteries, chantiers de construction naval...) et urbaine intense. Parmi les polluants, le mercure est d'un intérêt particulier. En effet, suite aux rejets mercuriels d'une usine de production de chlore et de soude dans l'eau de la baie, les différents compartiments écologiques du site présentent la caractéristique d'être fortement contaminés en mercure. La baie est ainsi depuis longtemps identifiée comme la zone du littoral croate la plus contaminée vis à vis de ce métal (Stegnar *et al.*, 1980 ; Mikac *et al.*, 1985). Le tableau 5.1. regroupe les valeurs moyennes en mercure total particulaire observées sur différents sites de la Croatie (Fig.5.1.).

Site d'étude	(HgT) <sub>p</sub> mg.kg <sup>-1</sup> min. – max. (moy.)	Référence
Mer Adriatique	0.11 - 0.43	Martincic <i>et al.</i> , 1989
	0.02 - 0.13 (0.08 ± 0.06)	Ferrara et Maserti, 1992
Estuaire de la Krka (Šibenik)	0.17 - 0.41	Martincic <i>et al.</i> , 1989
	0.26 - 1.50	Mikac <i>et al.</i> , 1989
Iles Kornati	0.24 - 0.42	Martincic <i>et al.</i> , 1989
	0.23	Mikac <i>et al.</i> , 1989
Côte de Dubrovnik	0.14 - 0.56	Martincic <i>et al.</i> , 1989
Baie de Kaštela (Split)	8.50	Stegnar <i>et al.</i> , 1980
	0.3 - 6.20	Martincic <i>et al.</i> , 1989
	1.20 - 12.20	Mikac <i>et al.</i> , 1985
	14.0 - 74.0	Kwokal <i>et al.</i> , 2002

**Tableau 5.1.** Etat de contamination en mercure total particulaire (HgT)<sub>p</sub> de la côte croate.

Nous savons que l'activité de l'usine de production de chlore et de soude a débuté en 1949 pour ne cesser que 40 années plus tard, en 1989. A partir de la quantité connue de chlore (Cl<sub>2</sub>) produite, Tudor (1993) a estimé la quantité de mercure sous forme élémentaire rejetée quotidiennement au sein de la baie à 3 kg Hg.jour<sup>-1</sup>, soit environ 39 tonnes au total pendant toute la durée d'activité. Le même auteur a estimé la quantité de mercure piégée au sein du sédiment de la baie à 5.9 tonnes. Il apparaît que la plus grande partie du mercure (environ 85 %), introduite dans l'eau par les rejets de l'usine, a été rejetée à l'extérieur de la baie grâce à des phénomènes périodiques de remise en suspension des sédiments de surface. Cela a cependant contribué à contaminer l'ensemble de la baie (Tudor, 1993 ; Martincic *et al.*, 1989). Bien que l'usine ait maintenant cessé toute activité depuis plus de 10 ans, les sédiments de surface présentent toujours des teneurs très importantes en mercure (Kwokal *et al.*, 2002 ; Kwokal et Branica, 2001 ; Bilinski *et al.*, 2001).

### 5.1.3. Stratégie des campagnes de prélèvements

Nous avons effectué trois campagnes de prélèvement dans la baie de Kaštela, sur le site de Kaštel Sućurac (localisé par un carré rouge sur la figure 5.1.), détaillées dans le tableau 5.2. :

Site	Carotte	Date	Longueur de la carotte	Atmosphère de découpage
Kaštel Sućurac	KB-1	09/06/00	20 cm	N <sub>2</sub>
Kaštel Sućurac	KB-2	27/02/01	20 cm	N <sub>2</sub>
Kaštel Sućurac	KB-3	27/02/01	45 cm	air
Kaštel Sućurac	KB-4	06/10/01	20 cm	N <sub>2</sub>
Kaštel Sućurac	KB-5	08/10/01	45 cm	air

**Tableau 5.2.** Données générales des campagnes d'échantillonnage dans la baie de Kaštela.

Les prélèvements en totalité ont été réalisés par un plongeur, à 10 mètres de profondeur et environ 100 mètres de l'émissaire de l'usine. Lors de ces différentes campagnes, deux types de carottages ont été effectués (Tab.5.2.) : (i) des carottes comprises entre 18 et 25 cm de long ont été prélevées pour l'étude des processus de méthylation du mercure, et (ii) des carottages plus longs (jusqu'à 45 cm) ont été également réalisés pour des études complémentaires.

En règle générale, les carottes plus courtes ont été découpées sur le site immédiatement après leur prélèvement, sous azote, en tranches d'épaisseurs variables suivant la profondeur (1 cm, 1.5 et 2 cm). Un nombre différent de tranches suivant la hauteur de sédiment carotté et suivant les campagnes a été obtenu. Le pas d'échantillonnage choisi résulte d'un compromis entre augmenter la définition verticale et extraire suffisamment d'eaux interstitielles pour les études de spéciation du mercure dans chacune des couches sédimentaires. Les carottes plus longues ont été sub-divisées à l'air libre en tranches variables de 1 à 5 cm.

Les analyses effectuées pour chaque carotte sont présentées dans le tableau 5.3. Dans la partie qui va suivre, nous présentons successivement les résultats obtenus pour l'ensemble des carottes sur les paramètres liés aux processus diagenétiques puis sur la spéciation du mercure dans les phases solides et dissoutes. L'ensemble des résultats obtenus suite aux campagnes effectuées sur la baie de Kaštela sont disponibles en Annexe n°5.

Carotte	Dissous	Particulaire	Paramètres physico-chimiques
KB-1	Fe ; Mn ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HgT ; MMHg AVS ; CRS Ctot. ; Corg. ; Cmin. granulométrie <sup>(3)</sup> ; radio-nucléides <sup>(4)</sup>	pH ; Eh
KB-2		HgT ; MMHg AVS ; CRS Ctot. ; Corg. ; Cmin.	
KB-3		HgT ; MMHg Ctot. ; Corg. ; Cmin. radio-nucléides <sup>(4)</sup>	
KB-4	HgT <sup>(1)</sup> ; MMHg <sup>(2)</sup> Fe ; Mn ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Stot. ; S <sup>2-</sup> ; Sorg. ; S <sup>0</sup> <sup>(5)</sup>	HgT ; MMHg AVS ; CRS Ctot. ; Corg. ; Cmin. granulométrie <sup>(3)</sup> ; radio-nucléides <sup>(4)</sup>	pH ; Eh
KB-5		HgT ; MMHg Ctot. ; Corg. ; Cmin. radio-nucléides <sup>(4)</sup>	

**Tableau 5.3.** Analyses effectuées lors des campagnes d'échantillonnage dans la baie de Kaštela.

<sup>(1)</sup> : les analyses de HgT dissous de la carotte KB-4 ont été réalisées en collaboration avec Z. Kwokal à la station marine de Martinska de l'Institut Rudjer Bošković (IRB), (Zagreb, Croatie).

<sup>(2)</sup> : les analyses de MMHg dissous de la carotte KB-4 ont été réalisées en collaboration avec V. Fajon et M. Logar à l'Institut Jožef Stefan (Ljubljana, Slovénie).

<sup>(3)</sup> : la distribution granulométrique des carottes KB-1 et KB-4 a été effectuée par le Dr. N. Vdović, IRB de Zagreb (Croatie).

<sup>(4)</sup> : les analyses de radio-nucléides pour les carottes KB-1, KB-3 et KB-5 ont été effectuées par le Dr. D. Barisić, IRB de Zagreb (Croatie).

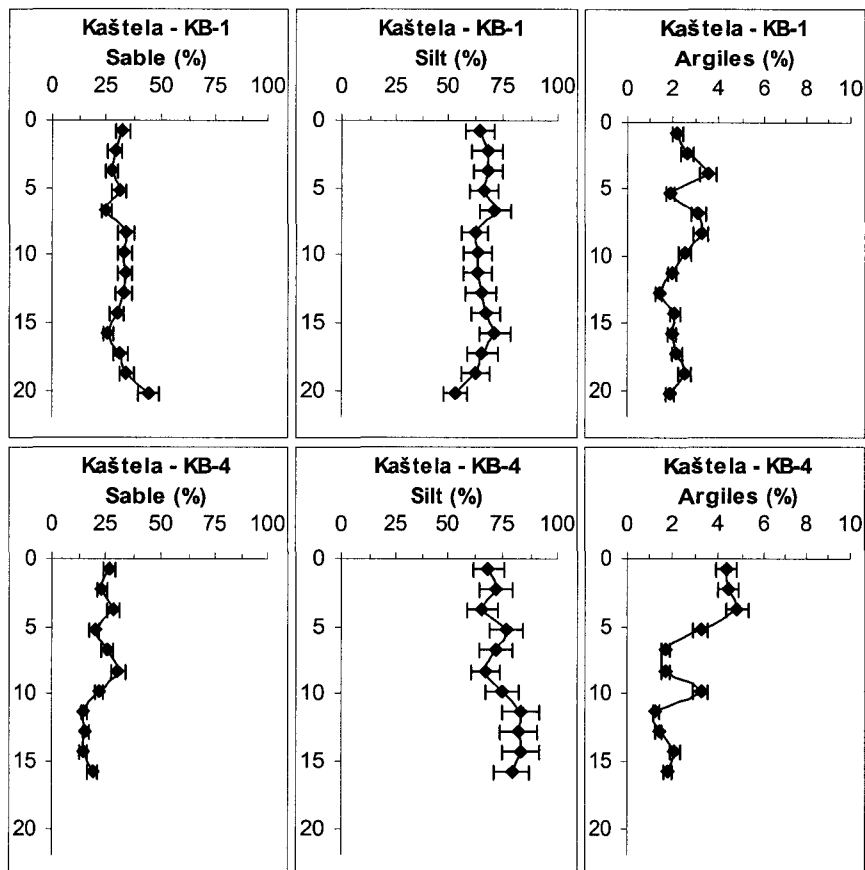
<sup>(5)</sup> : enfin, la spéciation du soufre dissous de la carotte KB-4 a été réalisée par le Dr. I. Ciglencečki, IRB de Zagreb (Croatie).

## 5.2. Diagenèse précoce des sédiments de la baie de Kaštela

### 5.2.1. Caractéristiques générales des sédiments

#### 5.2.1.1. Distribution granulométrique

Les particules sédimentaires ont été réparties d'après leur granulométrie en trois catégories : (i) celles dont la taille excède  $63 \mu\text{m}$  que nous noterons «sable» ; (ii) la fraction dénommée «silt», pour laquelle la taille des particules est comprise entre  $2$  et  $63 \mu\text{m}$  ; et enfin (iii) les particules d'un diamètre inférieur à  $2 \mu\text{m}$ , que nous considérons essentiellement comme des minéraux argileux. Ces analyses granulométriques ont été entreprises sur deux des carottes en provenance de la baie de Kaštela, à savoir KB-1 prélevée en juin 2000 et KB-4 en octobre 2001. Pour les trois classes de tailles définies, les données obtenues sont exprimées en pourcentage (%) par rapport au sédiment total (Fig.5.2.).



**Figure 5.2.** Evolution des pourcentages en sables, silts et argiles en fonction de la profondeur (cm).

Lors de la campagne réalisée en juin 2000 (KB-1), la totalité de la carotte présente un pourcentage de particules de taille supérieure à  $63 \mu\text{m}$  compris entre 25.0 et 45.0 %. Ces sables sont régulièrement répartis en fonction de la profondeur. Nous noterons une faible augmentation de leur part relative à partir de 16 cm pour passer d'un pourcentage moyen de  $31.0 \pm 3.0$  % à une valeur de l'ordre de 45.0 % dans la dernière couche sédimentaire (21 cm).

Inversement, les particules de tailles inférieures à 63  $\mu\text{m}$ , argiles exceptées, fluctuent entre 54.0 et près de 72.0 % au maximum. Les minéraux argileux (< 2  $\mu\text{m}$ ), pour leur part, représentent 1.5 à 3.0 % des particules sédimentaires.

Pour la carotte prélevée en octobre 2001 (KB-4), la distribution granulométrique est sensiblement la même (Fig.5.2.). Nous observons cependant que la proportion de particules fines (< 63  $\mu\text{m}$ ) est légèrement supérieure avec une moyenne de l'ordre de  $75.0 \pm 7.0$  % pour l'ensemble de la carotte. Nous remarquons, à partir d'environ 10 cm de profondeur, un sédiment qui devient légèrement moins grossier. La distribution des argiles, quant à elle, au sein de la carotte sédimentaire peut se décomposer en deux parties : (i) une couche de surface jusqu'à 4 cm de profondeur avec un pourcentage maximal de l'ordre de 4.5 % ; et (ii) une couche inférieure pour laquelle la proportion d'argiles plus faible varie entre 1.5 et 3.3 %.

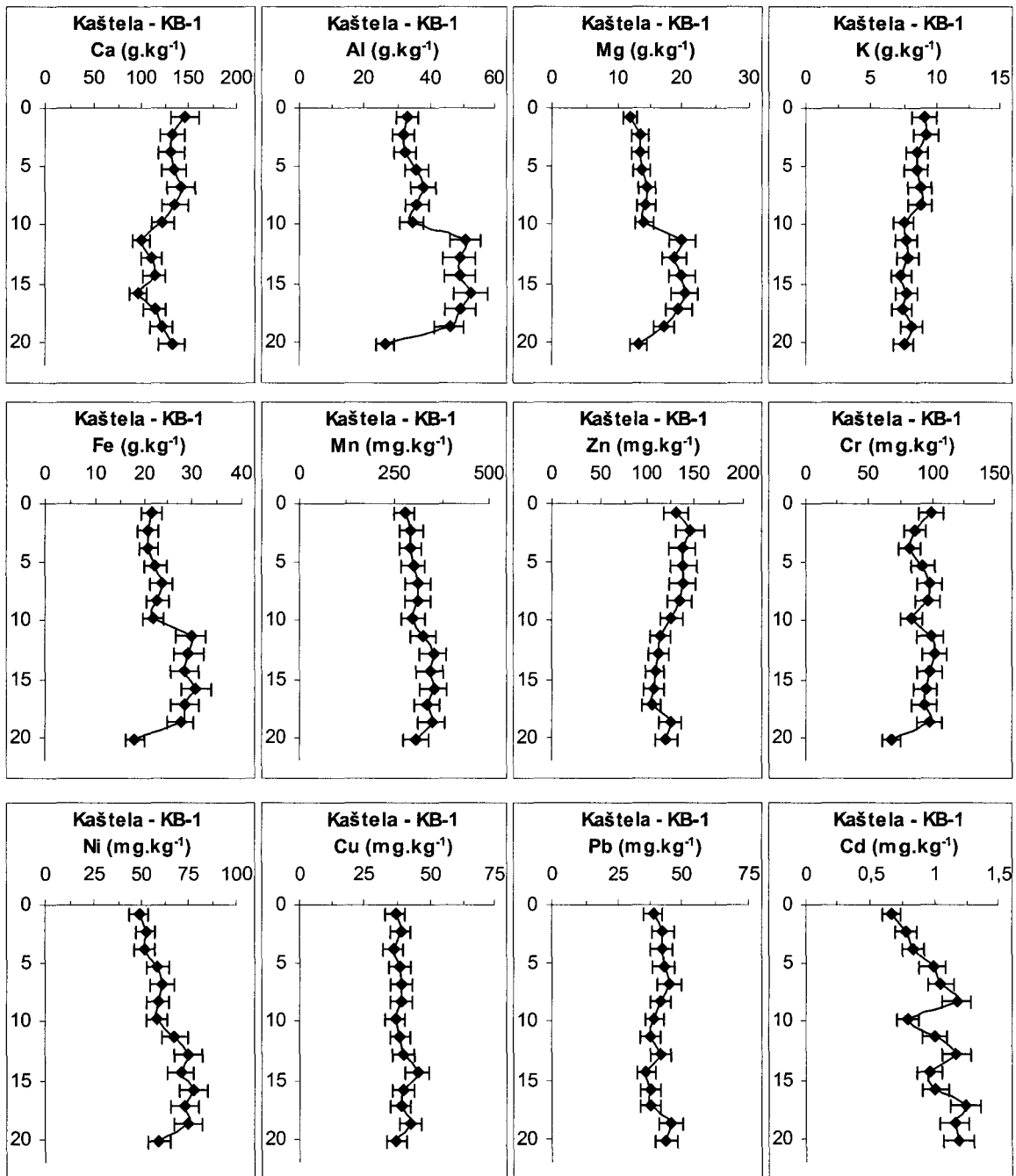
La granulométrie des sédiments dans cet endroit de la baie semble peu variable à la fois en fonction de la profondeur (0-20 cm) et également selon la date de prélèvement. Pour la plupart des profils une certaine homogénéité verticale de la colonne sédimentaire est observée.

Des distributions similaires ont été rapportées pour des sédiments prélevés au même endroit (Ujevic *et al.*, 1998b). Aussi une étude de l'ensemble de la baie de Kaštela par le même auteur (Ujevic *et al.*, 2000) a montré que malgré sa relative petite taille, les distributions granulométriques des particules peuvent varier fortement en fonction de l'emplacement considéré. L'ensemble des sédiments situés au nord de la baie ainsi qu'à l'ouest à proximité de la ville de Trogir présentent la caractéristique d'être plus grossiers. La hauteur de la colonne d'eau, dans cette zone, dépasse rarement 10 à 12 mètres. Aussi les processus de remise en suspension du sédiment de surface, induits par l'activité des vagues et le transport des particules plus fines vers le milieu de la baie, entraînent une présence prédominante de particules de plus grosse taille à l'endroit de notre prélèvement. Au contraire pour les sédiments plus profonds au niveau de l'entrée et du milieu de la baie où la remise en suspension est négligeable, la fraction fine domine alors très fortement et les sables y sont quasiment absents.

#### **5.2.1.2. Distribution des métaux (Hg excepté)**

Une étude sur la distribution des métaux dans les sédiments a été réalisée lors de la première campagne de prélèvement en juin 2000 (KB-1). Nous avons rapporté, pour cette carotte, les variations de la concentration de chaque métal en fonction de la profondeur (Fig.5.3.). Il est important de distinguer deux types d'éléments métalliques : (i) tout d'abord ceux dits majeurs (exprimés ici en  $\text{g.kg}^{-1}$ ) comme le calcium (Ca), l'aluminium (Al), le magnésium (Mg), le potassium (K) ou le fer (Fe) ; et enfin (ii) ceux dits mineurs (exprimés en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) tels que le manganèse (Mn), le zinc (Zn), le chrome (Cr), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le plomb (Pb) ou bien encore le cadmium (Cd).

Les premiers, présents en plus grandes quantités, sont à la base de la composition du sédiment et leurs teneurs vont ainsi varier en fonction de l'origine et de la nature même de l'échantillon. En revanche, les seconds, présents généralement à l'état de traces, présentent des teneurs beaucoup plus faibles qui sont associées à l'état de pollution et de contamination du site considéré.



**Figure 5.3.** Evolution des concentrations en calcium (Ca), aluminium (Al), magnésium (Mg), potassium (K), fer (Fe) en g.kg<sup>-1</sup> de sédiment sec et en manganèse (Mn), zinc (Zn), chrome (Cr), nickel (Ni), cuivre (Cu), plomb (Pb) et cadmium (Cd) en mg.kg<sup>-1</sup> de sédiment sec en fonction de la profondeur (cm).



Suite à l'observation de la distribution des différents métaux sur la carotte KB-1 (Fig.5.3.), il apparaît que ces deux groupes ont, en fonction de la profondeur, un comportement différent. En ce qui concerne les éléments majeurs, nous pouvons remarquer que les profils se décomposent en deux parties distinctes de concentrations moyennes différentes : (i) une couche superficielle comprise entre la surface et 10 cm de profondeur ; et (ii) une couche inférieure jusqu'en bas du profil. Le comportement ainsi défini est particulièrement marqué en ce qui concerne l'aluminium (Al), le magnésium (Mg) et le fer (Fe). Il est plus atténué si nous considérons le calcium (Ca) et le potassium (K). Cependant pour chacun de ces cas, la distribution métallique ne semble pas obéir aux variations granulométriques précédemment décrites, ce qui nous amène à penser que nous sommes en présence de deux couches sédimentaires de nature différente.

Les teneurs moyennes mesurées sur la totalité la colonne sédimentaire, et pour l'ensemble des éléments métalliques sont regroupés dans le tableau 5.4.

Métaux	Baie de Kaštela	Valeur référence	IC
Ca (g.kg <sup>-1</sup> )	125 ± 15	-	-
Al (g.kg <sup>-1</sup> )	40 ± 10	-	-
Mg (g.kg <sup>-1</sup> )	16 ± 3	-	-
K (g.kg <sup>-1</sup> )	8.0 ± 1.0	-	-
Fe (g.kg <sup>-1</sup> )	25 ± 4	10	2.5 ± 0.4
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	315 ± 25	250	1.3 ± 0.1
Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	125 ± 15	75	1.7 ± 0.2
Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	92 ± 9	25	3.7 ± 0.4
Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	64 ± 9	-	-
Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	39 ± 2	20	2.0 ± 0.1
Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	41 ± 3	20	2.1 ± 0.2
Cd (mg.kg <sup>-1</sup> )	1.0 ± 0.2	0.5	2.0 ± 0.4

**Tableau 5.4.** Teneurs moyennes en Ca, Al, Mg, K, Fe, Mn, Zn, Cr, Ni, Cu, Pb, Cd dans les sédiments de la baie de Kaštela (KB-1), valeurs références du fond géologique de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie et valeurs des indices de contamination (IC).

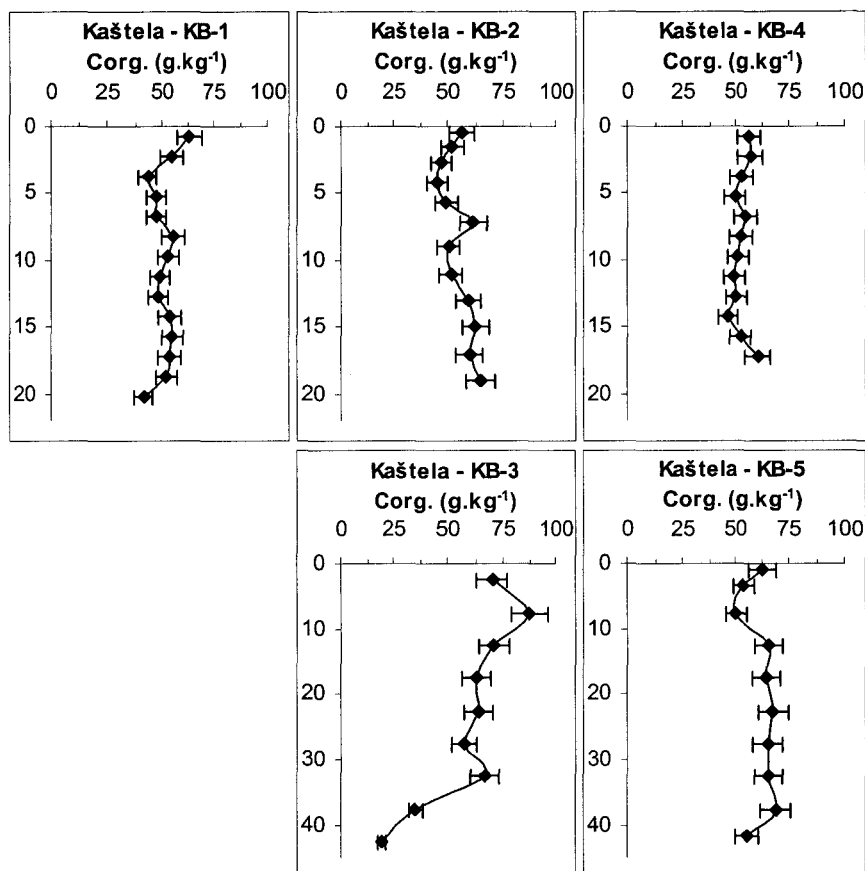
Les concentrations mesurées sont du même ordre de grandeur que celles observées lors d'études précédentes au même emplacement (Stegnar *et al.*, 1980) et dans l'ensemble de la baie de Kaštela (Ujevic *et al.*, 2000). Elles sont, de plus, tout à fait semblables et guère plus importantes à celles mesurées dans des sédiments de la mer Adriatique (Fabbri *et al.*, 2001a) et même légèrement inférieures, chrome excepté, aux teneurs reportées dans les sédiments de l'estuaire de la Seine (Martin, 1996 ; Billon, 2001 ; Foucher *et al.*, 2002). En effet, les concentrations dans la baie sont 2.0 à 3.0 fois moins fortes pour le cadmium (Cd) et 1.5 à 2.0 fois pour le manganèse (Mn), le zinc (Zn), le cuivre (Cu) et le plomb (Pb).

Aussi pour évaluer de façon plus précise l'état de contamination de la baie de Kaštela vis à vis d'un certain nombre de ces métaux (Fe, Mn, Zn, Cr, Cu, Pb et Cd), nous avons calculé les indices de contamination (IC) correspondants. Rappelons pour mémoire que cet indice IC est défini comme le rapport entre la concentration observée dans le sédiment et celle de référence donnée pour le même élément par l'Agence de l'eau Artois-Picardie (Eq.4.8.). Cette dernière représente de façon générale la concentration en deçà de laquelle il n'y a pas de contamination significative du sédiment considéré. Pour un IC inférieur à 3, la situation est considérée comme normale avec une faible contamination. Pour des IC compris entre 3 et 9, la contamination est qualifiée de moyenne. Lorsqu'elle est supérieure à 9, elle est alors considérée comme importante. Pour les sédiments de la baie de Kaštela, il apparaît que l'ensemble des indices IC (Tab.5.4.) est proche de 2.0 (Fe, Cu, Pb et Cd), voire légèrement inférieur (Mn et Zn), témoignant d'une contamination faible pour ces métaux. Seul le chrome (Cr) présente un IC supérieur à 3.0 avec une valeur de 3.7 correspondant selon l'échelle de pollution établie par l'Agence de l'Eau à une contamination moyenne. Bien que la baie de Kaštela ait été recensée comme l'un des sites les plus pollués du littoral de la Croatie pour l'ensemble des métaux traces (Ujevic *et al.*, 1998a), il est difficile de conclure dans cette étude à l'existence d'une très forte contamination métallique générale.

### 5.2.1.3. Distribution du carbone organique

La quantité de matière organique contenue dans le sédiment a été évaluée par mesure du carbone organique sur la totalité des échantillons prélevés lors des différentes campagnes dans la baie de Kaštela. Les résultats sont regroupés dans la figure 5.4. Nous retrouvons dans un premier temps la distribution du carbone organique en fonction de la profondeur dans les plus courtes carottes KB-1, KB-2 et KB-4, prélevées respectivement en juin 2000, février et enfin octobre 2001. En dessous, apparaissent les résultats des deux carottages plus profonds (KB-3 et KB-5) réalisés respectivement lors des deux campagnes de 2001.

De façon générale, jusqu'à 20 cm de profondeur (KB-1, KB-2 et KB-4), le sédiment contient entre 40.0 et 65.0 g.kg<sup>-1</sup> de carbone organique (Fig.5.4.). Tout le long des profils, les concentrations sont relativement constantes et centrées autour d'une valeur de 54.0 ± 6.0 g.kg<sup>-1</sup>. Nous remarquons, sur les trois carottes considérées, une diminution des teneurs entre l'interface eau-sédiment jusqu'à environ 5 cm de profondeur. Le phénomène est particulièrement marqué pour la carotte KB-1 qui montre une teneur de 63.5 g C.kg<sup>-1</sup> en surface pour atteindre une concentration de 43.0 g.kg<sup>-1</sup> à 4 cm de profondeur. Il est cependant difficile d'affirmer que le même phénomène, plus atténué pour les deux autres carottes KB-2 et KB-4, témoigne d'une dégradation réelle de la matière organique après son dépôt à la surface de la colonne sédimentaire. Si nous comparons la valeur de carbone organique observée en surface (62.0 ± 5.0 g C.kg<sup>-1</sup>) à celle au-delà de 5 cm de profondeur (53.0 ± 5.0 g C.kg<sup>-1</sup>), il n'y a en effet peu ou pas de différence significative entre les deux.



**Figure 5.4.** Evolution des concentrations en carbone organique (Corg.) en  $g.kg^{-1}$  de sédiment sec en fonction de la profondeur (cm).

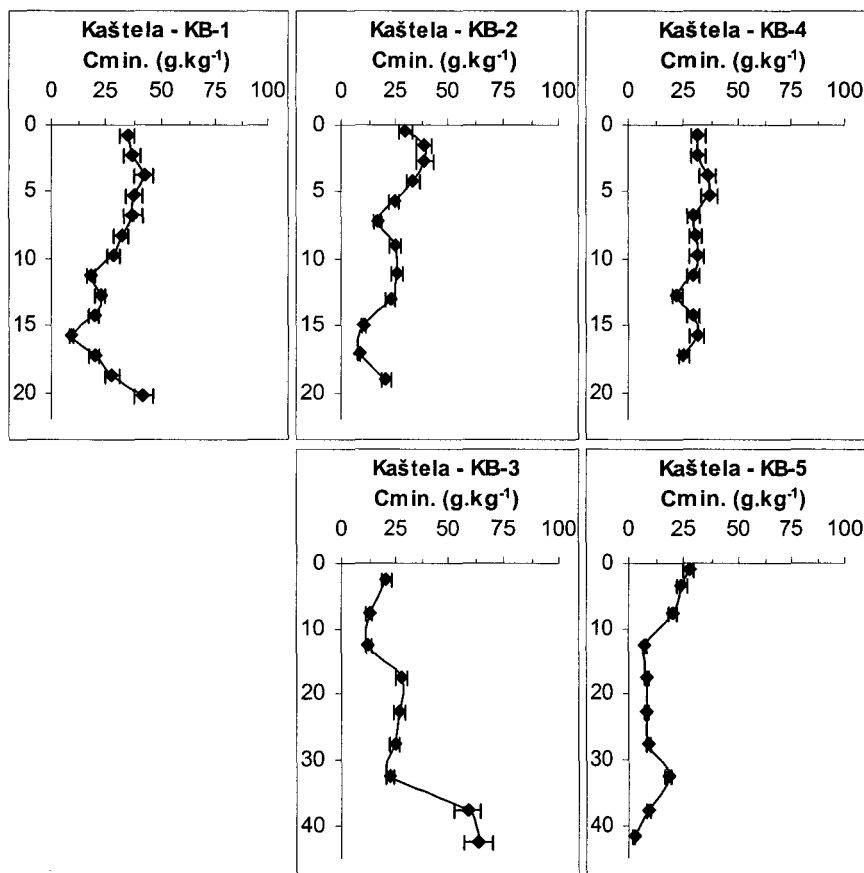
La carotte KB-5, à l'image des carottes plus courtes, montre une diminution des teneurs en surface jusqu'à près de 10 cm de profondeur. Au delà, les concentrations ( $65.0 \pm 5.0 g C.kg^{-1}$ ) sont stables et ne varient pas de façon significative. En revanche, KB-3 se singularise par un gradient qui traduit un appauvrissement en matière organique progressif tout le long de la colonne sédimentaire qui s'accroît à partir de 30 cm de profondeur. D'une concentration de surface de l'ordre de  $70.0 g.kg^{-1}$ , nous atteignons à 40 cm une teneur inférieure à  $20.0 g.kg^{-1}$ .

Les valeurs de carbone organique observées dans la baie de Kaštela sont particulièrement importantes et indiquent un site très riche en matière organique comparé à la Seine et à d'autres baies marines citées dans la littérature (Ligero *et al.*, 2002 ; Cornwell et Sampou, 1995 ; Bloom *et al.*, 1999). Elles sont cependant représentatives des valeurs obtenues dans l'ensemble de la baie lors d'études précédentes (Ujevic *et al.*, 2000) pour lesquelles les teneurs en carbone organique variaient de  $55.0$  à plus de  $100.0 g.kg^{-1}$  en fonction de l'emplacement considéré. De telles valeurs sont généralement caractéristiques de milieux continentaux très riches en matière organique. Aussi la présence d'une industrie diverse et très développée tout autour de la baie ainsi que la proximité de la ville de Split (> 300 000 habitants) permettent d'expliquer les fortes teneurs observées.

Une grande partie des eaux usées de cette activité industrielle et urbaine se décharge directement dans la baie sans traitement préalable. De tels rejets contiennent de la matière organique en grande quantité. Aussi ces valeurs élevées d'origine anthropique peuvent avoir une influence directe sur les processus de diagenèse décrits dans le chapitre précédent. En effet, lorsque la fraction de carbone organique est importante, la quantité de matière organique biodégradable est toujours en excès et ne constitue pas un facteur limitant des phénomènes diagénétiques. En conséquence, nous n'observons pas de diminution des teneurs en fonction de la profondeur. La fraction consommée et dégradée par l'activité bactérienne est certainement négligeable ce qui conduit à un phénomène de préservation apparente du carbone organique.

#### 5.2.1.4. Distribution du carbone minéral

Le carbone minéral a été également mesuré sur l'ensemble des carottes sédimentaires prélevées dans la baie de Kaštela (KB-1-5). Les profils obtenus sont présentés figure 5.5. Les concentrations obtenues fluctuent entre 3.0 et 65.0 g C.kg<sup>-1</sup>. De façon générale, la distribution du carbone minéral en fonction de la profondeur est beaucoup moins homogène que celle du carbone organique.



**Figure 5.5.** Evolution des concentrations en carbone minéral (C<sub>min.</sub>) en g.kg<sup>-1</sup> de sédiment sec en fonction de la profondeur (cm).

Dans les carottes prélevées en juin 2000 (KB-1) et février 2001 (KB-2), l'évolution des teneurs dans la colonne sédimentaire est assez comparable. Les concentrations de l'ordre de  $35.0 \text{ g.kg}^{-1}$  en surface diminuent progressivement en fonction de la profondeur pour atteindre une valeur minimale de  $8.0 \text{ g.kg}^{-1}$  aux alentours de 15 cm. Nous observons ensuite plus en profondeur une augmentation assez rapide des teneurs. Les valeurs observées lors de la campagne d'octobre 2001 (KB-4) sont en revanche relativement stables. Le carbone minéral compris entre 22.5 et  $37.5 \text{ g.kg}^{-1}$  présente une concentration moyenne pour cette carotte de  $31.0 \pm 4.0 \text{ g.kg}^{-1}$ .

Si nous considérons les deux carottages réalisés sur plus de 40 cm de longueur (KB-3 et KB-5), nous pouvons observer des teneurs en carbone minéral très variables en fonction de la profondeur. Le profil obtenu pour la carotte KB-3 peut se décomposer en trois parties, pour lesquelles les concentrations augmentent progressivement de la surface vers le bas de la carotte. Nous avons une couche superficielle, jusqu'à 13 cm de profondeur, dont la teneur en carbone minéral est de  $15.3 \pm 5.0 \text{ g C.kg}^{-1}$ , une couche intermédiaire comprise entre 18 et 32 cm de concentration égale à  $25.5 \pm 2.5 \text{ g.kg}^{-1}$  et enfin une couche inférieure à partir de 35 cm pour laquelle le carbone minéral atteint  $60.0 \text{ g.kg}^{-1}$ . La carotte KB-5, de la même façon, peut se diviser en trois parties mais avec une distribution bien différente dans le sens où la concentration cette fois diminue progressivement en fonction de la profondeur. D'une valeur maximale de l'ordre de  $25.0 \text{ g C.kg}^{-1}$  au niveau de l'interface eau-sédiment, nous passons à une concentration de  $8.3 \pm 0.5 \text{ g.kg}^{-1}$  entre 13 et 37 cm et nous atteignons une valeur minimale de  $2.5 \text{ g.kg}^{-1}$  à 40 cm de profondeur.

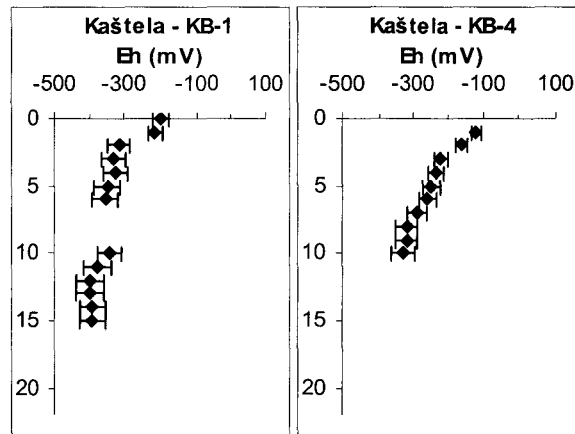
Les concentrations en carbone minéral mesurées dans les sédiments de la baie sont légèrement plus faibles que celles rapportées pour les deux vasières de l'estuaire de la Seine. Elles sont cependant assez importantes pour des sédiments, résultat certainement de l'importance des carbonates dans la composition minérale du relief entourant la baie de Kaštela et ce secteur du littoral croate.

## 5.2.2. Paramètres physico-chimiques

### 5.2.2.1. Evolution du potentiel d'oxydoréduction

Lors des campagnes de prélèvements en baie de Kaštela, les paramètres physico-chimiques tels que le potentiel d'oxydoréduction (Eh) et le pH ont été mesurés à deux reprises en juin 2000 (KB-1) et octobre 2001 (KB-4) sur des petites carottes de 15 cm de hauteur. Pour des raisons matérielles (électrode cassée), le potentiel d'oxydoréduction n'a pu être mesuré en octobre 2001 que jusqu'à 10 cm de profondeur (*Fig.5.6.*).

Nous constatons, sur les deux carottes prélevées (KB-1 et KB-4), la présence dès la surface de la colonne sédimentaire de potentiels d'oxydoréduction déjà largement négatifs, ce qui indique une anoxie marquée du milieu. Nous avons ainsi, au sein du sédiment, un développement de conditions très réductrices dès les premiers centimètres.



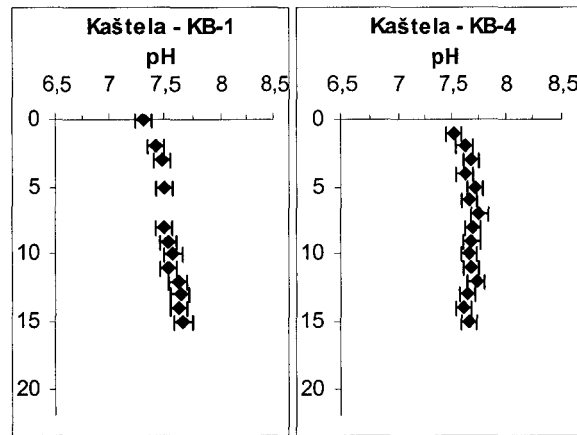
**Figure 5.6.** Evolution du potentiel d'oxydoréduction (Eh) en  $mV_{(vs Ag/AgCl)}$  en fonction de la profondeur (cm).

Le phénomène est particulièrement prononcé dans le cas de la carotte KB-1 prélevée en juin 2000. Le potentiel d'oxydoréduction au niveau de l'interface eau-sédiment atteint une valeur de  $-200$  mV puis diminue très rapidement dans les couches suivantes pour tomber en dessous de  $-300$  mV à 2 cm de profondeur et enfin se stabiliser autour de  $-400$  mV à partir de 12 cm. Les potentiels en surface mesurés lors de la campagne d'octobre 2001 (KB-4) sont légèrement plus importants. D'une valeur de  $-100$  mV en surface, le potentiel diminue plus progressivement en fonction de la profondeur. A 3 cm, le potentiel passe en dessous de  $-200$  mV alors que  $-300$  mV sont mesurés à partir de 8 cm. Cependant il apparaît que les dernières valeurs de potentiel d'oxydoréduction mesurées à 10 cm de profondeur sur KB-4 rejoignent celles alors observées à la même profondeur lors de la campagne en juin 2000 (KB-1). Si l'anoxie est déjà bien mise en évidence dès les couches superficielles des deux carottes sédimentaires, un caractère légèrement plus réducteur est observé pour la carotte KB-1 avec des valeurs de potentiel plus faibles au niveau de l'interface. Cette observation rejoint celle établie lors de l'étude des profils de carbone organique. Une dégradation plus importante dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire avait été notée sur la carotte KB-1 comparée à KB-4. De telles valeurs confirment cependant, pour les deux prélèvements présentés ici, la présence d'une activité bactérienne importante responsable de la dégradation de la matière organique dans les sédiments de la baie de Kaštela.

Les potentiels d'oxydoréduction dans les sédiments de la baie de Kaštela, au moins en ce qui concerne la couche superficielle de la colonne sédimentaire, traduisent une anoxie nettement plus marquée et établie plus rapidement en profondeur que dans les deux vasières de la Seine présentées précédemment. La baie de Kaštela, située en mer Adriatique, est très peu soumise aux phénomènes de marées contrairement à l'estuaire de la Seine. Aussi les sédiments qui la compose ne se retrouvent jamais émergés et de ce fait sont beaucoup moins confrontés à des processus de réoxydation directs. Nous observerons cependant qu'à partir de 10-15 cm de profondeur, l'ensemble des sédiments étudiés lors de ce travail présente des conditions réductrices très importantes.

### 5.2.2.2. Evolution du pH

Les valeurs de pH ont été mesurées lors de ces mêmes campagnes de prélèvement (juin 2000 et octobre 2001). Les profils établis en fonction de la profondeur sont présentés figure 5.7.



**Figure 5.7.** Evolution du pH en fonction de la profondeur (cm).

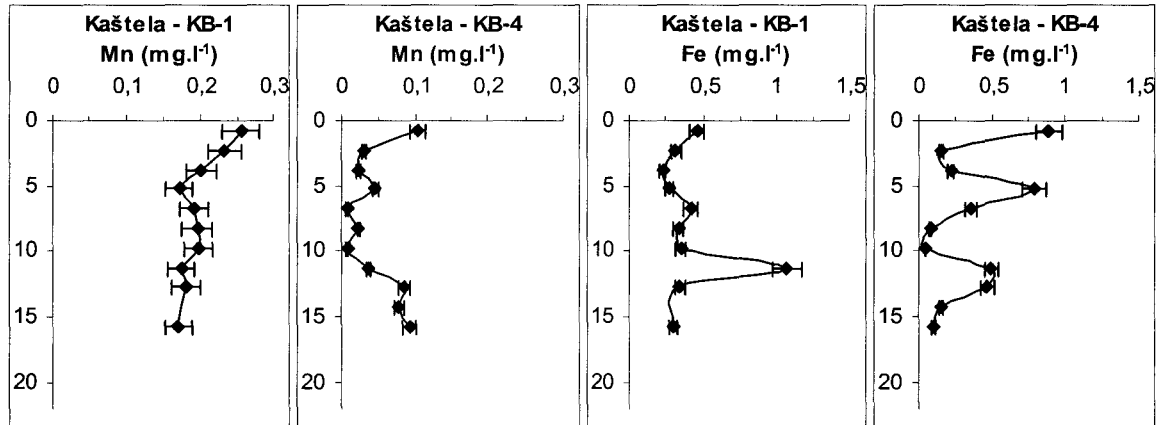
Les valeurs de pH sont similaires quelque soit la campagne de prélèvement considérée. Elles s'échelonnent de façon générale de 7,3 à 7,8 avec une valeur moyenne pour l'ensemble des mesures de  $7,6 \pm 0,1$ . Excepté une légère augmentation des valeurs sur les premiers centimètres, commune aux deux carottes, les profils de pH ne montrent pas de gradient significatif en fonction de la profondeur. Il est vrai que le caractère marin de la baie confère aux sédiments ici étudiés un pouvoir tampon prononcé. Les variations de pH qui pourraient être observables suite aux processus de dégradation de la matière organique sont ainsi largement atténuées. Nous observerons cependant que les valeurs dans les couches superficielles de la carotte KB-1 (juin 2000) sont légèrement inférieures à celles déterminées pour KB-4 en octobre 2001. Cette observation vient corroborer la différence mise en évidence dans les mêmes niveaux de la colonne sédimentaire entre les deux campagnes pour les valeurs de potentiel d'oxydoréduction et de carbone organique. Des valeurs de pH plus faibles sont associées à un potentiel d'oxydoréduction plus faible, représentatif d'une activité bactérienne et donc d'une dégradation de la matière organique plus importantes comme en témoigne le profil en carbone organique de KB-1 sur les premiers cm.

Les valeurs de pH mesurées dans les sédiments de la baie de Kaštela sont peu différentes de celles de l'estuaire de la Seine que ce soit sur la vasière Nord ou sur la vasière de Oissel. Les valeurs, de façon générale, sont du même ordre de grandeur bien que les trois sites présentent un large gradient de salinité.

### 5.2.3. Analyses chimiques des eaux interstitielles

#### 5.2.3.1. Distribution du manganèse et du fer dissous

Nous avons représenté sur la figure 5.8. les profils de manganèse et de fer dissous établis pour les deux carottes sédimentaires KB-1 et KB-4 prélevées respectivement en juin 2000 et octobre 2001.



**Figure 5.8.** Evolution des concentrations en manganèse (Mn) et fer (Fe) en mg.l<sup>-1</sup> dans les eaux interstitielles en fonction de la profondeur (cm).

Les profils relatifs au manganèse dissous présentent des concentrations variant de 0.01 à un peu plus de 0.25 mg.l<sup>-1</sup> au maximum. Lors de la campagne de juin 2000 (KB-1), la teneur en manganèse est maximale au niveau de l'interface eau-sédiment et diminue progressivement dans les couches suivantes pour atteindre un palier à partir de 5 cm de profondeur d'une moyenne de  $0.18 \pm 0.01$  mg.l<sup>-1</sup>. Les concentrations mesurées en octobre 2001 (KB-4) sont plus faibles sur l'ensemble du profil. Les teneurs maximales d'environ 0.1 mg.l<sup>-1</sup> sont observées au niveau de la surface et plus en profondeur à partir de 13 cm. En revanche dans la couche sédimentaire intermédiaire comprise entre 2 et 12 cm, le manganèse dissous est quasiment absent de l'eau interstitielle (0.01-0.04 mg.l<sup>-1</sup>).

Concernant le fer dissous, les concentrations sont comprises entre 0.05 et 1.10 mg.l<sup>-1</sup>. Pour la carotte KB-1, exceptée la teneur maximale à 11 cm de profondeur de 1.10 mg.l<sup>-1</sup>, une valeur moyenne de  $0.35 \pm 0.1$  mg.l<sup>-1</sup> est observée. En octobre 2001 (KB-4), le profil fait apparaître plusieurs pics de fer dissous compris entre 0.5 et 0.9 mg.l<sup>-1</sup> à différentes profondeurs de la carotte correspondant parfaitement à ceux du manganèse. Les autres couches sédimentaires ont des eaux interstitielles fortement appauvries en fer (0.05-0.20 mg.l<sup>-1</sup>).

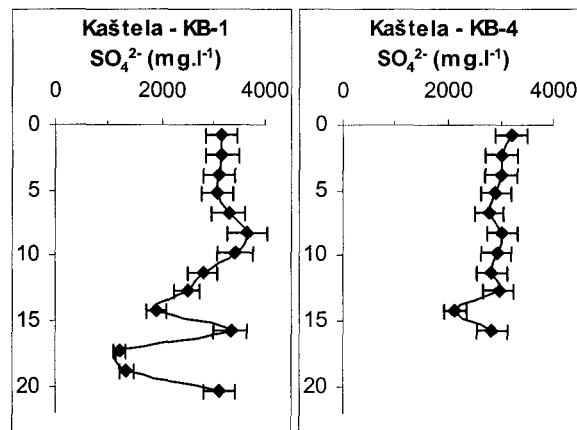
De façon générale, les profils de manganèse et de fer dissous, quelle que soit la campagne considérée, montrent des valeurs importantes voire maximales au niveau de l'interface eau-sédiment. Nous noterons également que l'ordre de grandeur des concentrations mesurées est, pour les deux éléments, comparable.



Nous avons mis en évidence lors de notre étude sur les sédiments de l'estuaire de la Seine que les oxydes et hydroxydes de manganèse et de fer éventuellement présents dans la colonne sédimentaire, sous l'effet d'un potentiel d'oxydoréduction de plus en plus négatif, deviennent instables et se dissolvent rapidement dès les premiers centimètres. Cependant, bien que les conditions d'oxydoréduction soient largement favorables à la dissolution des composés oxydés, une augmentation assez faible est observée au niveau de l'interface eau-sédiment des deux carottes prélevées en baie de Kaštela. Pour expliquer ces faibles concentrations de manganèse et de fer dissous dans les eaux interstitielles, nous pouvons supposer une précipitation quasi totale des espèces métalliques réduites avec les sulfures ou les carbonates. Nous sommes, sur le site de la baie de Kaštela, en présence d'un sédiment qui est en surface beaucoup moins remobilisé que celui des vasières de l'estuaire de la Seine et donc, par définition, moins soumis aux phénomènes de réoxydation. Comme en témoignent les profils de potentiels d'oxydoréduction, l'anoxie est très marquée sur toute la colonne sédimentaire, ce qui nous laisse supposer la présence d'espèces réactives (sulfures) dès les premiers centimètres et donc l'immobilisation immédiate du manganèse ou du fer dissous par reprécipitation.

### 5.2.3.2. Distribution des sulfates

Parallèlement au manganèse et au fer dissous, les teneurs en sulfates dans les eaux interstitielles de la baie ont été mesurées pour les deux carottes KB-1 et KB-4. Leur distribution en fonction de la profondeur est présentée figure 5.9.



**Figure 5.9.** Evolution des concentrations en sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) en  $\text{mg.l}^{-1}$  dans les eaux interstitielles en fonction de la profondeur (cm).

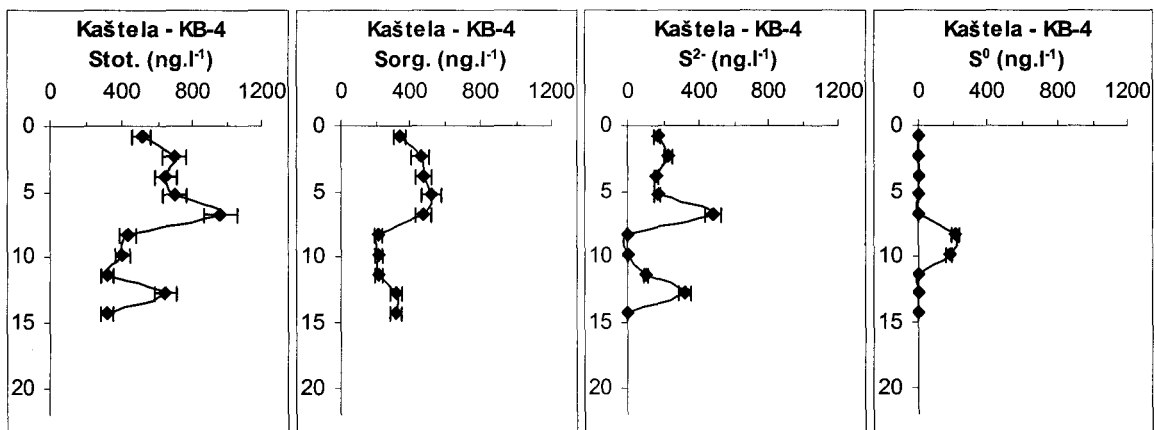
Les concentrations en sulfates mesurées sur l'ensemble des échantillons prélevés fluctuent de 1200 jusqu'à près de 3700  $\text{mg.l}^{-1}$ . Le profil établi lors de la campagne de juin 2000 (KB-1) se divise en deux phases distinctes : (i) une partie superficielle située entre la surface et environ 10 cm de profondeur pour laquelle les teneurs sont maximales et constantes, d'une valeur moyenne de  $3300 \pm 200 \text{ mg.l}^{-1}$  ; et (ii) une seconde partie plus en profondeur pour laquelle les valeurs sont plus faibles et peuvent diminuer jusqu'à  $1200 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Les concentrations obtenues lors de la campagne d'octobre 2001 (KB-4) présentent moins de variations en fonction de la profondeur. Une valeur moyenne de  $3000 \pm 150 \text{ mg.l}^{-1}$  est observée entre l'interface eau-sédiment et 13 cm de profondeur. Les sulfates semblent diminuer plus lentement que pour la carotte KB-1. Cependant d'une campagne à l'autre, les teneurs sont réellement similaires.

En milieu anoxique, lorsque la demande en oxydant est forte, les bactéries sulfato-réductrices utilisent les sulfates comme agents pour décomposer la matière organique biodégradable (Eq.4.7.). Une diminution progressive des teneurs est observée dans le cas des sédiments de la baie de Kaštela à partir d'une certaine profondeur (environ 10 cm) ce qui laisserait supposer une réduction bactérienne des sulfates dans la couche inférieure du sédiment. Les concentrations très importantes observées en surface de la colonne sédimentaire sont tout à fait représentatives des teneurs généralement déterminées dans l'eau de mer ( $\sim 3 \text{ g.l}^{-1}$ ). Aussi, une telle constance des valeurs sur plusieurs centimètres peut être très certainement la conséquence d'apports continus par diffusion de sulfates en provenance de la colonne d'eau ce qui nous empêcherait de déceler une réduction de ces derniers et donc une activité bactérienne sulfato-réductrice plus en surface.

### 5.2.3.3. Spéciation du soufre dissous

La spéciation du soufre présent dans l'eau interstitielle de la carotte KB-4 (octobre 2001) a été réalisée. Le soufre total (Stot.), après détermination, a été séparé selon différentes formes, à savoir le soufre organique (Sorg.), les sulfures ( $\text{S}^{2-}$ ) et le soufre élémentaire ( $\text{S}^0$ ). Les profils résultants de cette étude sont présentés ci-dessous figure 5.10.



**Figure 5.10.** Evolution des concentrations en soufre total (Stot.), soufre organique (Sorg.), soufre réduit ( $\text{S}^{2-}$ ) et soufre élémentaire ( $\text{S}^0$ ) dans la phase dissoute en  $\text{ng.l}^{-1}$  en fonction de la profondeur (cm).

Le soufre total sous forme dissoute est compris dans une gamme de concentration entre 320 et  $960 \text{ ng.l}^{-1}$ . De façon générale, nous pouvons observer que le soufre organique représente la plus large part de soufre dissoute dans l'eau interstitielle des sédiments de la baie de Kaštela (50-99 %), suivi par les sulfures (0-50 %) et enfin le soufre élémentaire (0-49 %).

Les sulfures présentent globalement une concentration qui varie de 160 à 480 ng.l<sup>-1</sup> (quand elle est supérieure à la limite de détection). Ces concentrations sont relativement faibles pour un sédiment montrant une telle anoxie. Billon *et al.* (2001) pour des sédiments de la vasière Nord de l'estuaire de la Seine rapportent des concentrations de l'ordre de 3200 ng.l<sup>-1</sup> soit environ 7 à 20 fois les teneurs déterminées pour les sédiments de la baie de Kaštela. Des niveaux de concentration similaires aux nôtres sont malgré tout parfois observés comme par exemple dans la baie marine de Santa-Barbara (Kuwabara *et al.*, 1999).

Nous remarquerons cependant la présence de sulfures dès les premiers centimètres témoignant une fois de plus du caractère réducteur du sédiment dès l'interface eau-sédiment. Aussi, bien que nous n'ayons pas observé de variation dans la concentration en sulfates dans les cinq premiers centimètres, la présence d'espèces réduites en surface de la colonne sédimentaire confirme que nous avons certainement une réduction bactérienne des sulfates dès l'interface eau-sédiment.

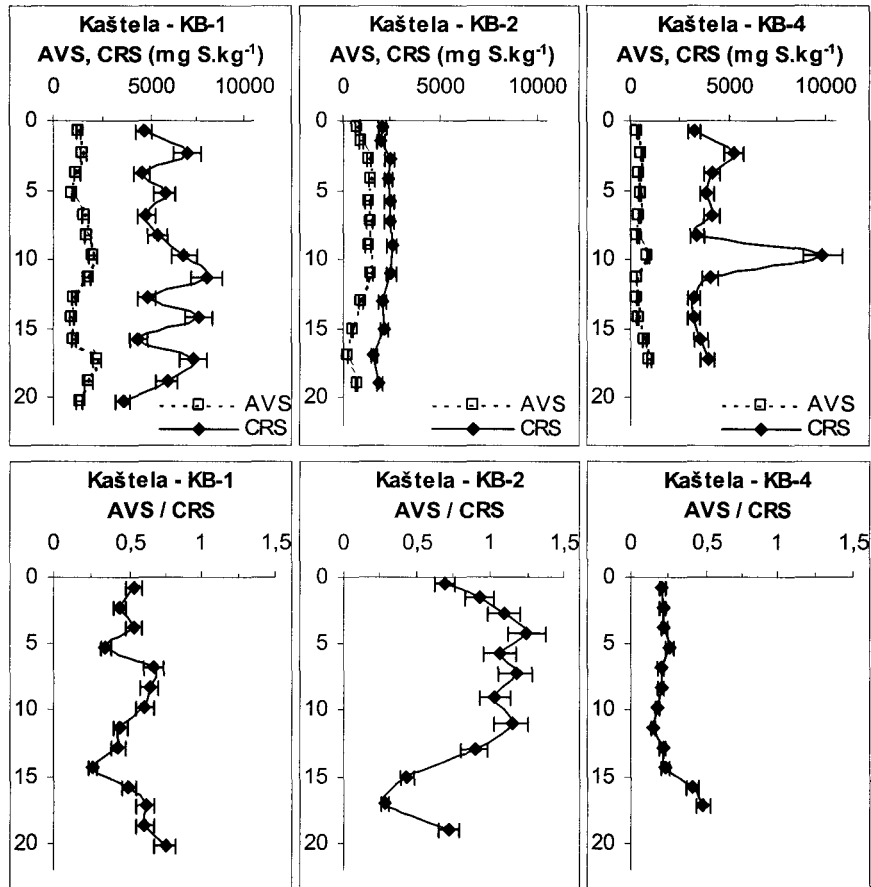
#### 5.2.4. Spéciation des sulfures particulaires

La spéciation des sulfures particulaires a été effectuée sur les trois plus courtes carottes prélevées KB-1 (juin 2000), KB-2 (février 2001) et enfin KB-4 (octobre 2001). Les profils déterminés pour les deux types de sulfures AVS (Acide Volatile Sulfide) et CRS (Chromium Reducible Sulfur) sont regroupés figure 5.11.

Les teneurs en AVS pour les carottes KB-1 et KB-2 sont du même ordre de grandeur et en moyenne respectivement de  $1460 \pm 400$  et  $1010 \pm 420$  mg S.kg<sup>-1</sup>. Les concentrations déterminées pour la carotte KB-4 calculées à  $510 \pm 215$  mg S.kg<sup>-1</sup> sont elles en revanche 2 à 3 fois plus faibles. De façon générale sur le site, les profils établis en AVS sont assez homogènes tout le long de la colonne sédimentaire. Aussi nous noterons que des concentrations importantes (entre 300 et 1200 mg S.kg<sup>-1</sup>) sont observées dès les premières couches de sédiment et ce pour les trois carottes prélevées.

Les concentrations en CRS, déterminées à partir des mêmes sédiments, sont systématiquement plus importantes que celles des AVS. Également présents dès l'interface eau-sédiment, ils montrent en revanche des variations en fonction de la profondeur beaucoup plus prononcées. Pour la carotte KB-1, les concentrations fluctuent entre 3500 et 8000 mg S.kg<sup>-1</sup> pour une valeur moyenne de  $5710 \pm 1380$  mg S.kg<sup>-1</sup>. Les valeurs concernant la carotte KB-4 sont assez similaires et égales à  $4300 \pm 1830$  mg S.kg<sup>-1</sup>. La carotte KB-2 quant à elle se singularise des deux autres avec des teneurs largement inférieures ( $2190 \pm 300$  mg S.kg<sup>-1</sup>).

Si la carotte KB-4 présente un peu moins de fluctuations le long de la colonne sédimentaire, nous observons cependant un pic isolé à 10 cm de profondeur où la concentration en CRS atteint une valeur maximale de 9800 mg S.kg<sup>-1</sup>.



**Figure 5.11.** Evolution des concentrations en AVS et en CRS ( $\text{mg S.kg}^{-1}$  de sédiment sec) et du rapport AVS / CRS dans la phase particulaire en fonction de la profondeur (cm).

La spéciation des sulfures particulaires pour cet échantillon a été vérifiée à plusieurs reprises, aussi il est peu probable que la différence observée provienne d'une erreur analytique. Si nous examinons en parallèle les profils de fer, manganèse (*Fig.5.8.*), et sulfures dissous (*Fig.5.10.*), nous pouvons noter à cette profondeur une disparition de ces espèces dans l'eau interstitielle. L'absence de fer ainsi que de sulfures nous indique pour cette couche une précipitation efficace des sulfures formés qui est en effet corrélée par une concentration plus importante en AVS. Aussi la présence de soufre élémentaire, à cette même profondeur (*Fig.5.10.*) a certainement favorisé le processus de pyritisation des AVS ce qui peut expliquer la concentration très importante en CRS qui l'accompagne.

Les teneurs déterminées en sulfures particulaires (AVS et CRS) pour les carottes de la baie de Kaštela sont légèrement plus importantes que celles observées pour la vasière Nord de l'estuaire de la Seine et ce particulièrement dans les couches de surface de la colonne sédimentaire (0-15 cm). Le potentiel d'oxydoréduction mesuré pour ce site indique de façon générale, une zone d'anoxie en surface largement plus marquée ce qui permet d'expliquer les teneurs plus importantes en sulfures qui sous ces conditions sont plus stables.

Nous pouvons remarquer cependant pour les carottes KB-1 (juin 2000) et KB-4 (octobre 2001) que les rapports AVS / CRS (*Fig.5.11.*) sont plutôt faibles sur l'ensemble de la colonne sédimentaire, indiquant aussi une transformation importante des AVS en pyrite. Ces rapports sont ici proches de ceux déterminés pour les deux vasières Nord et de Oissel si nous considérons le sédiment de fond, qui présentait alors des conditions anoxiques similaires à celles mises en évidence ici pour la baie de Kaštela.

Concernant la carotte KB-2 (février 2001), les rapports (AVS / CRS) établis sont plus importants que dans le cas des deux autres carottes et atteignent une valeur maximale de l'ordre de 1.10 sur les 12 premiers centimètres. La majorité des sulfures mesurés dans cette carotte correspondent donc à des sulfures fraîchement précipités (AVS) qui n'ont pas encore eu le temps de se transformer en pyrite ( $\text{FeS}_2$ ). Le processus de pyritisation est reconnu comme un mécanisme lent. Le remaniement plus fréquent des sédiments de cette partie de la baie pendant la période hivernale est peut être la cause de cette observation.

L'ensemble des paramètres étudié dans cette partie démontre la présence d'une activité bactérienne de dégradation de la matière organique (potentiels d'oxydoréduction négatifs, présence de fer et de manganèse dissous) et de sulfato-réduction (présence de sulfures dissous et particulaires, réduction des sulfates) importantes dans la colonne sédimentaire considérée et ce pour les différentes campagnes de prélèvements qui y ont été réalisées.

## 5.3. Spéciation du mercure dans les sédiments de la baie de Kaštela

### 5.3.1. Mercure total particulaire

#### 5.3.1.1. Distribution spatiale

Dès les premières études réalisées sur la totalité de la baie de Kaštela, différents auteurs ont mis en évidence la variabilité des teneurs en mercure dans les sédiments en fonction de leur emplacement au sein de la baie (Stegnar *et al.*, 1980) mais également en fonction de leur distance à l'usine de production chlore-soude (Martincic *et al.*, 1989).

La vasière Nord et la vasière de Oissel sont soumises à des rejets diffus apportés par le fleuve en provenance de sources diverses situées en amont, ce qui permet d'expliquer la relative homogénéité des teneurs en contaminant observée d'une campagne de prélèvements à l'autre. A l'opposé, le site de Kaštel Sućurac a été soumis pendant de nombreuses années à une contamination en mercure intense et très locale ce qui a très certainement amenée à une hétérogénéité dans la contamination des sédiments en fonction de leur emplacement spatial. Pendant la campagne de février 2001, deux échantillons de sédiments de surface ont été prélevés à proximité de l'émissaire des eaux usées de l'usine à une distance estimée de 2 et 5 m. Les teneurs en mercure ont été évaluées respectivement à 230.0 et 140.0 mg.kg<sup>-1</sup> de sédiment sec et ont montré en effet une forte différence en fonction de l'emplacement considéré. Le tableau 5.5. regroupe l'ensemble des valeurs en mercure que nous avons mesurées lors de cette étude en fonction de leur distance à la source mercurielle ainsi que celles d'autres auteurs publiées pendant la même période. Il apparaît que les concentrations dans les sédiments sont en effet inversement proportionnelles à la distance qui les séparent de l'usine.

Distance à l'émissaire (m)	(HgT) <sub>P</sub> en mg.kg <sup>-1</sup>	Référence
2	230.0	cette étude
5	140.0	cette étude
50	85.0	Kwokal et Branica, 2001
100	32.5	cette étude
150	10.0	Kwokal et Branica, 2001

**Tableau 5.5.** Concentrations en mercure total particulaire (mg.kg<sup>-1</sup>) en fonction de la distance à l'émissaire de l'usine de production chlore-soude (m).

Il est important de noter également que les sédiments de surface proches de l'exutoire ont encore de très fortes teneurs en mercure (230.0-140.0 mg.kg<sup>-1</sup>) et doivent représenter toujours une source continue de contamination pour les sédiments environnants. Tudor (1993) a montré le transport très efficace du mercure au sein de la baie par remise en suspension périodique de ces sédiments peu profonds sous l'effet des tempêtes qui peuvent avoir lieu sur la côte. Le transport de ces particules particulièrement chargées en mercure plus au large permet ainsi d'alimenter de façon régulière la surface de la colonne sédimentaire environnante.

Ceci explique les concentrations importantes, et donc l'enrichissement récent en mercure, que nous avons pu constater dans les sédiments superficiels étudiés, bien que l'usine ait cessé toute activité depuis maintenant plus de 10 ans.

Lors d'une étude plus approfondie sur la distribution spatiale du mercure dans les sédiments et son transport dans la baie, Tudor (1993) a démontré que la quantité de mercure dans les sédiments de surface (0-5 cm) diminue en fonction de la profondeur et de l'éloignement à l'usine, répondant à la formule :

$$(\text{HgT})_p = 1000 \times h^{-2/3} \times R^{-1/2} \quad \text{Eq.5.1.}$$

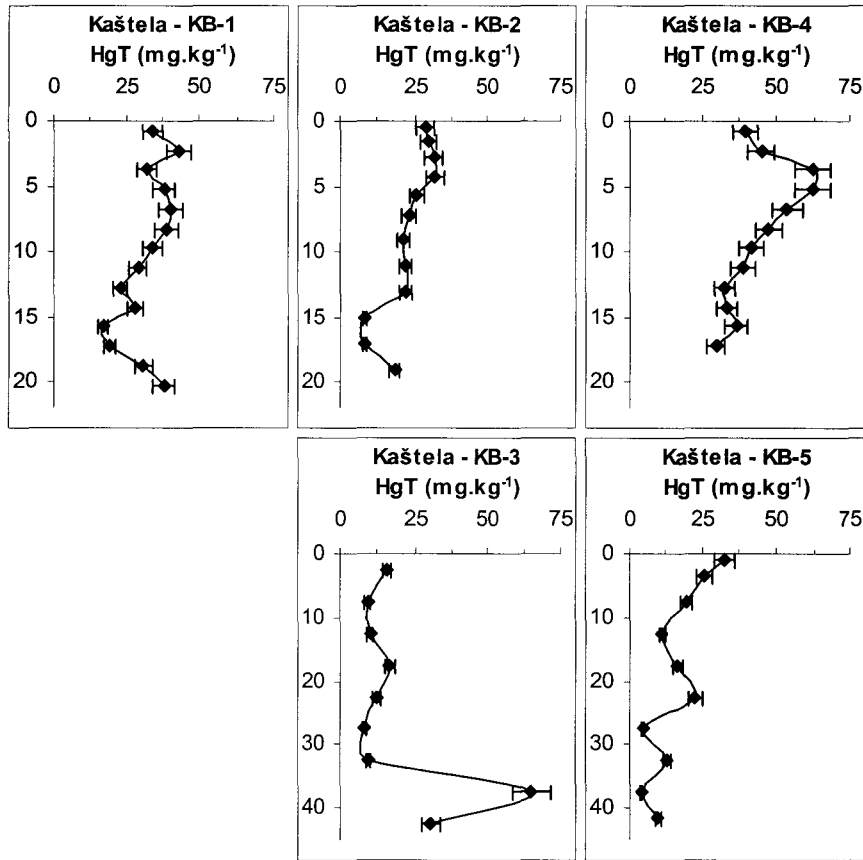
avec  $(\text{HgT})_p$ , la concentration en mercure total particulaire en  $\text{mg.kg}^{-1}$  ;  $h$ , la hauteur de la colonne d'eau en m ; et enfin  $R$ , la distance du sédiment à la source mercurielle en m. Aussi d'après la relation ainsi établie, il apparaît que la variabilité spatiale des teneurs en mercure est d'autant plus marquée que les sédiments sont proches de l'usine et peu profonds. Il se peut ainsi que d'une campagne à une autre, les différences observées quant aux concentrations moyennes en mercure particulaire soient attribuables à l'hétérogénéité spatiale du site vis à vis de sa contamination mercurielle.

### **5.3.1.2. Distribution verticale**

Les distributions le long de la colonne sédimentaire des concentrations en mercure total particulaire déterminées pour les échantillons prélevés lors des trois campagnes réalisées dans la baie de Kaštela en 2000 et 2001 sont présentées figure 5.12.

Les teneurs en mercure total particulaire  $(\text{HgT})_p$  mesurées dans les sédiments de la baie de Kaštela sont comprises entre 4.0 et 65.0  $\text{mg.kg}^{-1}$ . De façon générale, nous observons que les concentrations ne présentent aucune variation ordonnée en fonction de la profondeur et que les valeurs moyennes varient d'une campagne de prélèvement à l'autre. Lors de la campagne de juin 2000 (KB-1), les teneurs dans le sédiment de surface jusqu'à 8 cm varient de 32.0 à 43.0  $\text{mg.kg}^{-1}$  pour une valeur moyenne de  $38.0 \pm 4.0 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Nous observons ensuite une diminution progressive jusqu'à environ 15 cm de profondeur pour passer à moins de 20.0  $\text{mg.kg}^{-1}$ . Au delà, le mercure total augmente rapidement pour atteindre de nouveau une concentration de 38.0  $\text{mg.kg}^{-1}$  dans la dernière couche sédimentaire, à 21 cm de profondeur.

La carotte KB-2 prélevée en février 2001 présente un profil assez similaire à celui observé pour KB-1, avec une diminution régulière des teneurs jusqu'à des valeurs minimales à 15 cm de profondeur. Nous remarquerons cependant que les concentrations, de façon globale, sont légèrement inférieures à celles de juin 2000. D'une moyenne de  $30.0 \pm 2.0 \text{ mg.kg}^{-1}$  en surface, la carotte montre une couche intermédiaire comprise entre 6 et 13 cm pour laquelle la teneur moyenne est de  $23.0 \pm 2.0 \text{ mg.kg}^{-1}$ . A 15 et 17 cm de profondeur, une concentration minimale de 8.0  $\text{mg.kg}^{-1}$  est alors observée.



**Figure 5.12.** Evolution des concentrations en mercure total particulaire ( $HgT$ )<sub>P</sub> en  $mg.kg^{-1}$  de sédiment sec en fonction de la profondeur (cm).

La carotte KB-4 prélevée en octobre 2001 se singularise des deux premières par une distribution en fonction de la profondeur très différente et des teneurs moyennes en mercure supérieures. Nous distinguons deux couches sédimentaires : (i) une première couche de l'interface eau-sédiment à 5 cm avec un gradient de concentration important, de 40.0 à plus de 60.0  $mg.kg^{-1}$  et (ii) une deuxième couche où les teneurs diminuent progressivement jusqu'à une valeur de près de 30.0  $mg.kg^{-1}$  à 17 cm de profondeur.

Nous savons que l'usine de production chlore-soude, située à proximité, a débuté son activité en 1949 pour la cesser en 1989. Bien que les rejets mercuriels au sein de la baie aient cessés depuis maintenant plus de 10 années, il apparaît clairement que la couche superficielle est encore très fortement contaminée. Au lieu de voir une diminution des teneurs en mercure dans le sédiment plus jeune, déposé après la fermeture de l'usine, nous observons ici un comportement inverse. Les plus fortes concentrations sont obtenues dans cette même couche de surface ne traduisant ainsi aucune diminution dans l'état de contamination générale du site.

Afin d'établir l'état de contamination au delà de 20 cm de profondeur, nous avons réalisé en février et octobre 2001 deux carottages plus longs jusqu'à 45 cm et mesuré les teneurs en mercure total correspondant à ces couches plus profondes.



En ce qui concerne la carotte KB-3, alors que les concentrations jusqu'à 35 cm fluctuent entre 8.0 et 17.0 mg.kg<sup>-1</sup> pour une valeur moyenne de 11.5 ± 3.5 mg.kg<sup>-1</sup>, nous notons à 37 cm de profondeur un pic d'une valeur maximale de 65.0 mg.kg<sup>-1</sup>. Une telle concentration n'a cependant pas été confirmée lors du deuxième prélèvement réalisé en octobre 2001 (KB-5) pour lequel la distribution en mercure selon la profondeur est bien différente. Les teneurs les plus importantes sont observées en surface avec une valeur de 33.0 mg.kg<sup>-1</sup>. Elles diminuent de façon générale avec des fluctuations allant de 4.0 à 13.0 mg.kg<sup>-1</sup>. Si nous considérons la carotte KB-3, nous pouvons constater une contamination importante du sédiment, particulièrement dans les couches les plus profondes. Aussi, même si les teneurs observées à la même profondeur pour la carotte KB-5 sont largement inférieures, elles témoignent tout de même d'une contamination anthropique marquée du sédiment au delà de 40 cm.

### 5.3.1.3. Influence anthropique

Les valeurs présentées ici se situent, de façon générale, dans le même niveau de contamination que ceux rapportés dans la littérature jusqu'à maintenant pour des sédiments proches de l'usine (Stegnar *et al.*, 1980 ; Martincic *et al.*, 1989 ; Tudor, 1993 ; Bogner, 1996 ; Kwokal et Branica, 2001). Aussi, si nous appliquons le modèle de distribution (Eq.5.1.) développé par Tudor (1993) à notre site de prélèvement (h = 10 et R = 100), nous obtenons une concentration théorique en mercure total particulaire de l'ordre de 21.0 mg.kg<sup>-1</sup>. Cette dernière apparaît relativement proche de la teneur moyenne mesurée dans les sédiments prélevés lors de cette étude qui est de 36.5 ± 12.5 mg.kg<sup>-1</sup> en surface (0-5 cm) et de 27.0 ± 15.0 mg.kg<sup>-1</sup> pour la totalité de la colonne sédimentaire.

Il est intéressant de ramener ces valeurs à celles observées par Ferrara et Maserti (1992) à partir de sédiments prélevés en mer Adriatique centrale, à mi-chemin entre la Croatie et l'Italie. Comprises entre 0.02 et 0.13 mg.kg<sup>-1</sup> pour une valeur moyenne de 0.08 ± 0.06 mg.kg<sup>-1</sup>, elles peuvent être considérées comme les teneurs naturelles en mercure présentes dans les sédiments de la région. Considérant les concentrations de la baie de Kaštela, qui sont environ 400 fois plus importantes, nous pouvons ainsi estimer à 99.8 % la part de mercure particulaire d'origine anthropique.

Les concentrations rapportées ici pour la baie de Kaštela, représentent respectivement 35 à 55 fois les teneurs observées sur la vasière de Oissel et la vasière Nord de l'estuaire de la Seine. De telles concentrations sont bien sûr relatives à un sédiment globalement très fortement contaminé. Seuls les endroits très marqués anthropiquement par la présence à proximité d'une usine de même type, d'une mine de cinabre ou bien encore de lieux d'extraction d'or présentent des niveaux de contamination comparables (de l'ordre du mg Hg.kg<sup>-1</sup>). Parmi d'autres, nous pouvons citer la baie de Lavaca aux Etats-Unis (Bloom *et al.*, 1999), les lagons de Ravenna (Fabbri *et al.*, 1998 ; Misericchi *et al.*, 1993) en Italie, le golfe de Trieste (Covelli *et al.*, 2001 ; Hines *et al.*, 2001) ou la rivière Idrija (Horvat *et al.*, 2001) en Slovénie ou enfin la mine de cinabre d'Almaden en Espagne (Martin-Doimeadios *et al.*, 2000).

#### 5.3.1.4. Relation avec les espèces solides

Des corrélations positives entre le mercure total, la fraction fine, le carbone organique ou bien encore les sulfures dans la phase particulaire des sédiments sont souvent rapportées dans la littérature. Dans la baie de Kaštela, pour l'ensemble des métaux traces (Ujevic *et al.*, 2000), y compris le mercure (Bogner, 1996) contenus dans les sédiments de surface (0-5 cm), une corrélation positive très importante a été mise en évidence concernant leur répartition au sein de la baie en fonction de la part relative de la fraction fine ainsi que la quantité de matière organique. De la même façon, dans l'estuaire de la rivière Krka, située à quelques dizaines de kilomètres de la baie, Mikac *et al.* (1989) ont démontré le même type de relation entre ces trois éléments en fonction de la profondeur. Hormis les sédiments du littoral croate, bien qu'elle ne soit pas systématiquement observée (Fabbri *et al.*, 2001b), la relation entre les teneurs en mercure et la matière organique et cela même pour des sédiments fortement contaminés en mercure, est souvent rapportée (Fabbri *et al.*, 1998).

En ce qui concerne le mercure et les sulfures particulaires, la corrélation entre les deux espèces n'a encore jamais été étudiée dans la baie de Kaštela. De façon générale, pour des sédiments fortement anoxiques comme le sont ceux présentés ici, l'association des métaux, ainsi que celle du mercure aux sulfures (quantifiés par les CRS), a été mise en évidence (Huerta-Diaz et Morse, 1992). Des corrélations positives entre les AVS et le mercure total particulaire sont aussi parfois rapportées (Leermakers, 1998).

Afin de mieux appréhender les facteurs pouvant contrôler les distributions spatiales et verticales du mercure au sein du sédiment, nous avons calculé les coefficients de corrélations ( $r$ ) reliant les différentes espèces solides du sédiment (carbone et soufre) ainsi que la répartition granulométrique des particules, aux teneurs en mercure total particulaire.

D'après les coefficients de corrélation ( $r$ ) regroupés dans le tableau 5.6. et obtenus pour l'ensemble des carottes présentées précédemment, il apparaît que, contrairement à ce qui a pu être publié jusqu'à présent sur Kaštela, les sédiments de cette partie de la baie, situés à proximité de l'usine de production chlore-soude, ne répondent pas aux mêmes relations entre espèces. En effet, la distribution du mercure ne semble contrôlée ni par la fraction fine, ni par la quantité de matière organique présente dans les couches sédimentaires successives. Aucune tendance significative et commune à toutes les carottes ne peut être mise en évidence concernant les corrélations pouvant exister entre ces trois espèces solides.

Lors d'une étude plus approfondie, dont les résultats ne sont pas présentés dans ce tableau, aucune relation n'a également été soulignée entre la fraction fine du sédiment (silts + argiles) et le carbone organique ( $r = 0.231$  pour KB-1 et  $-0.693$  pour KB-4). De même, comme pour le mercure, aucun des métaux traces analysés lors de la première campagne réalisée dans la baie (KB-1, juin 2000) n'a montré de corrélation positive et significative à la composition granulométrique du sédiment ou à la matière organique ( $r < 0.5$ ).

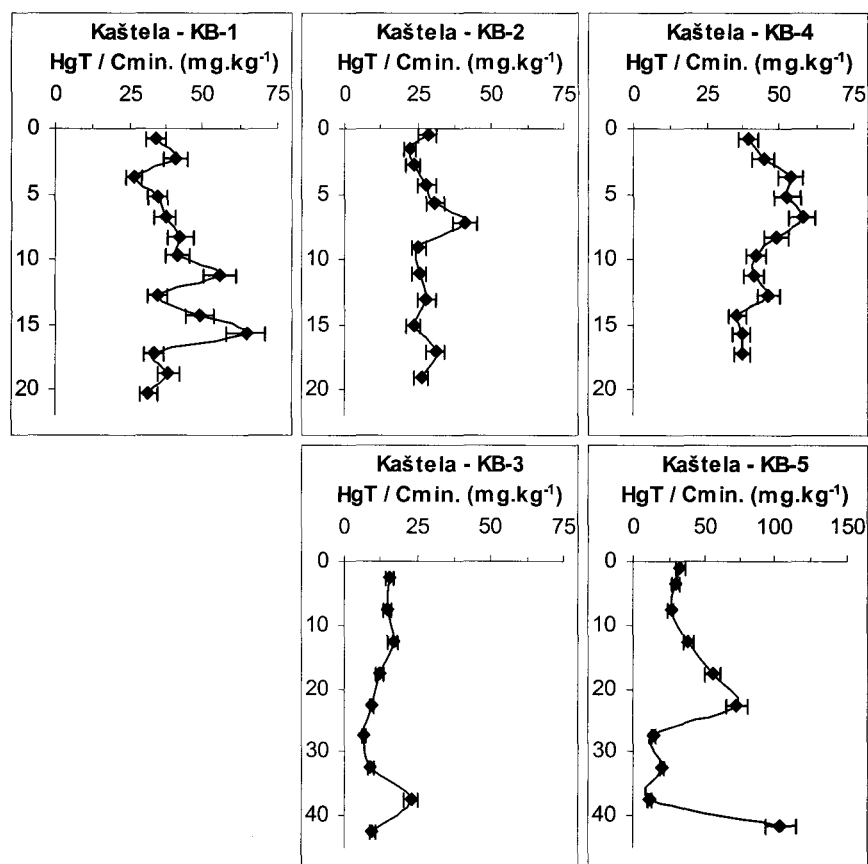
(r, HgT)	KB-1	KB-2	KB-3	KB-4	KB-5
Sables	0.177	-	-	0.569	-
Silts	-0.242	-	-	-0.595	-
Argiles	0.452	-	-	0.447	-
Corg.	-0.142	-0.709	-0.680	-0.092	-0.316
<b>Cmin.</b>	<b>0.830</b>	<b>0.922</b>	<b>0.810</b>	<b>0.799</b>	<b>0.733</b>
AVS	0.030	0.702	-	-0.214	-
CRS	-0.107	0.498	-	0.061	-

**Tableau 5.6.** Coefficient de corrélation ( $r$ ) entre le mercure total particulaire ( $HgT$ )<sub>p</sub> et les autres espèces solides analysées dans les sédiments de la baie de Kaštela.

Concernant les espèces de sulfures particulaires, à savoir les AVS et CRS, aucune corrélation significative, qu'elle soit positive ou négative, n'a pu être établie concernant les sédiments étudiés, avec le mercure total particulaire. Bien que le sédiment soit fortement anoxique, et ce dès l'interface eau-sédiment, la distribution de ce dernier ne semble pas être contrôlée par la quantité de sulfures précipités.

Nous remarquons en revanche une corrélation positive et significative liant la distribution verticale du carbone minéral à celle du mercure total tout le long de la colonne sédimentaire, dès la surface et jusqu'à plus de 45 cm de profondeur. Pour l'ensemble des carottes prélevées lors de cette étude, la relation entre ces deux espèces est particulièrement bien établie avec des coefficients de corrélation qui varient entre 0.733 et 0.922 (Tab.5.6.). Considérant le mercure total normalisé à la quantité de carbone minéral, nous notons en effet des profils beaucoup moins variables en fonction de la profondeur (Fig.5.13.). Le cas est particulièrement marqué pour les carottes KB-2 et KB-3 prélevées en février 2001 qui présentent une concentration de mercure normalisée quasiment homogène tout le long de la colonne sédimentaire. Pour KB-1, prélevée lors de la campagne de juin 2000, il apparaît que les valeurs minimales observées en dessous de 15 cm de profondeur sont associées à un comportement tout à fait similaire du carbone minéral. Aussi pour KB-4, de la mission d'octobre 2001, les teneurs maximales mesurées aux alentours de 5 cm sont dans le cas présent assez atténuées. Seul le carottage KB-5 indique une corrélation un peu moins marquée en profondeur.

Il est à noter que les plus fortes valeurs observées pour cette dernière carotte à 42 cm, ainsi que celles de KB-1 à 12 et 17 cm, sont liées à des concentrations en carbone minéral particulièrement faibles dans les couches sédimentaires correspondantes.



**Figure 5.13.** Evolution des concentrations en mercure total particulaire normalisées par rapport au carbone minéral ( $HgT, mg.kg^{-1} Cmin.$ ) en fonction de la profondeur (cm).

Le carbone minéral est généralement associé aux carbonates qui constituent, au moins pour les sédiments du littoral croate, la fraction la plus grossière des particules (que nous avons notés sous le terme de «sables») or il est largement reconnu que les sables ne contiennent quasiment pas de métaux. Mikac *et al.* (1989) pour des sédiments de la rivière Krka (Croatie) ont en effet établi une corrélation négative entre le pourcentage de sables et les concentrations en mercure particulaire. Ainsi, à notre connaissance, une corrélation si nette entre le mercure total et le carbone minéral n'a jamais été rapportée dans la littérature, que ce soit pour les sédiments de la baie de Kaštela ou pour tout autre type de sédiment.

L'étude des différents radio-nucléides, présentée au chapitre suivant, nous a permis de comprendre cette relation peu commune entre le mercure particulaire et le carbone minéral, ainsi que l'hétérogénéité observée le long de la colonne sédimentaire.

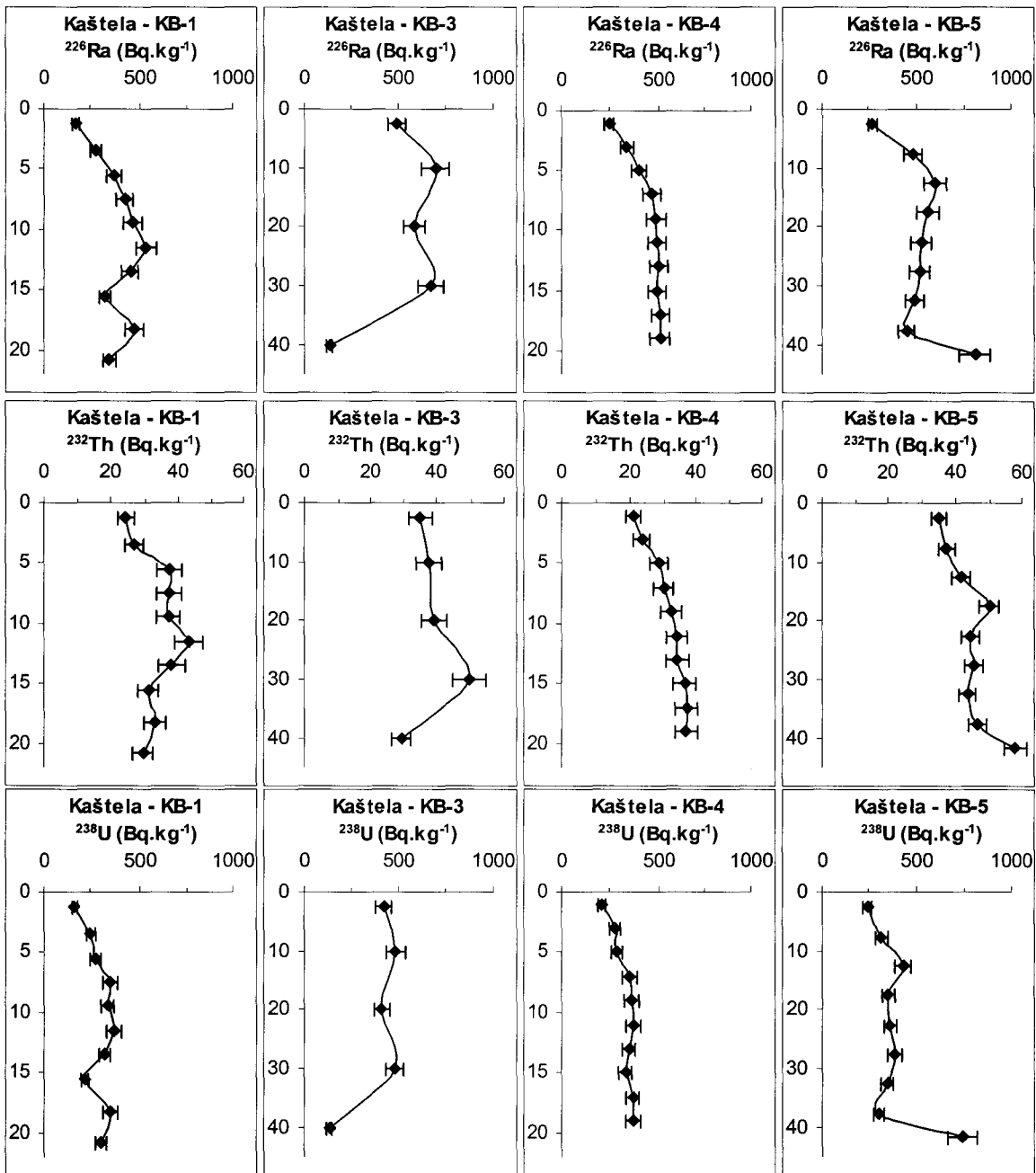
### 5.3.2. Radio-nucléides

#### 5.3.2.1. Distribution verticale

La décroissance d'activité des radio-nucléides, exprimée en  $\text{Bq.kg}^{-1}$  de sédiment, est relative à leur durée de demi-vie. Certains sont intégrés dans les réseaux cristallins des minéraux, en particulier les argiles, d'autres peuvent être adsorbés à la surface de ces mêmes matériaux fins. Connaissant leurs origines et leurs durées d'activité, les radio-éléments deviennent pour les sédimentologues des « horloges » qui peuvent permettre de quantifier certains paramètres de l'origine géologique des matériaux fins (Dupont *et al.*, 2001).

Il existe dans la nature une grande variété de radio-nucléides. Nous avons coutume de les diviser en deux groupes : (i) les radio-nucléides dits « naturels » parce qu'ils sont naturellement présents dans l'environnement ; et (ii) ceux dits « artificiels » parce qu'ils proviennent des utilisations civiles et militaires de l'énergie nucléaire. Les premiers sont dits primordiaux tels que le potassium 40 ( $^{40}\text{K}$ ) ou les radio-nucléides des séries du thorium 232 ( $^{232}\text{Th}$ ), de l'uranium 238 ( $^{238}\text{U}$ ) ou du radium 226 ( $^{226}\text{Ra}$ ), soit cosmogéniques parce qu'ils sont produits en permanence dans la haute atmosphère de la Terre tel que le béryllium 7 ( $^7\text{Be}$ ). Les seconds proviennent des retombées des essais atmosphériques des armes nucléaires tel que le césium 137 ( $^{137}\text{Cs}$ ), d'activités des centrales nucléaires, voire des suites de retombées de l'accident de Tchernobyl. Prenons l'exemple du  $^{137}\text{Cs}$ , il est connu en effet que ce radio-nucléide a été introduit dans l'environnement à partir de 1954 par les premiers essais d'armes nucléaires. Son activité maximale a été atteinte durant les années 1962-63 à cause de l'augmentation des tests mentionnés précédemment. Des événements plus récents, comme l'accident de Tchernobyl en 1986, ont provoqué l'introduction d'une quantité particulièrement importante de ce même élément dans l'environnement. Ces maximums d'activité quand ils sont retrouvés dans le sédiment, peuvent être utilisés comme une méthode alternative à la méthode utilisant le plomb 210 ( $^{210}\text{Pb}$ ) pour dater le sédiment accumulé depuis une cinquantaine d'années (Ligero *et al.*, 2002).

Dans le cadre de cette étude, la recherche des radio-éléments ( $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) liés à la phase sédimentaire a été développée pour répondre à la question de l'hétérogénéité de la colonne sédimentaire étudiée au cours des diverses campagnes réalisées en 2000 et 2001. Les résultats obtenus pour l'ensemble des carottes présentées précédemment, excepté KB-2 prélevée en février 2001 pour laquelle la recherche des radio-nucléides n'a pas été réalisée, sont représentés figure 5.14. Les profils du potassium 40 ( $^{40}\text{K}$ ) n'y figurent pas car les activités obtenues pour ce radio-élément ont été très homogènes à la fois en fonction de la profondeur mais aussi d'une carotte à l'autre quelle que soit la campagne de prélèvement considérée. Dans un souci d'améliorer la lecture de la figure, nous avons choisi de présenter ici les radio-éléments présentant une variabilité verticale intéressante, à savoir le  $^{226}\text{Ra}$ , le  $^{232}\text{Th}$  et le  $^{238}\text{U}$ , les profils du  $^{137}\text{Cs}$  étant présentés ultérieurement dans ce paragraphe.



**Figure 5.14.** Evolution de l'activité en  $\text{Bq.kg}^{-1}$  de sédiment sec des radio-nucléides  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  et  $^{238}\text{U}$  en fonction de la profondeur (cm).

Considérons tout d'abord les deux carottages les plus courts, KB-1 (juin 2000) et KB-4 (octobre 2001) qui présentent un échantillonnage plus détaillé entre la surface et 20 cm de profondeur, l'ensemble des profils est assez similaire. De façon globale, nous observons une augmentation régulière des activités des trois radio-éléments de l'interface eau-sédiment jusqu'à une profondeur moyenne de 10 cm à partir de laquelle elles se stabilisent autour d'une valeur maximale. Dans la couche superficielle des deux carottages plus longs KB-3 (février 2001) et KB-5 (octobre 2001), les mêmes variations sont notées. Nous constatons que les activités atteintes à 10 cm de profondeur se maintiennent bien au delà de 20 cm. Ce n'est qu'à partir de 30-35 cm que l'ensemble de ces activités varie à nouveau jusqu'à des niveaux minimums pour KB-3 et maximums pour KB-5.

Ces fluctuations nettes de l'activité des radio-nucléides au sein de la colonne sédimentaire peuvent être interprétées comme la conséquence d'une variation importante de l'origine géologique des particules composant le sédiment. A priori, sur 45 cm de profondeur, nous définissons ainsi trois couches de composition bien différente (Fig.5.14.) : (i) une première couche de la surface à 10 cm de profondeur pour laquelle la composition semble varier progressivement ; (ii) une deuxième couche homogène comprise entre 10 et environ 35 cm ; et enfin (iii) au delà, le début d'une troisième couche sédimentaire. Ces conclusions viennent confirmer et compléter celles établies lors de l'études de l'ensemble des métaux pour la première carotte KB-1 prélevée dans la baie de Kaštela en juin 2000. Nous avons alors observé à 10 cm de profondeur (Fig.5.3.) un changement significatif dans les teneurs moyennes des métaux dits «majeurs» que nous considérons habituellement comme les métaux représentatifs de la nature même du sédiment et de sa composition.

Les activités du  $^{226}\text{Ra}$ , du  $^{232}\text{Th}$  et du  $^{238}\text{U}$ , mesurées pour les quatre carottes sédimentaires, sont globalement très élevées et beaucoup plus importantes que celles généralement rencontrées dans des sédiments marins du même type. Le tableau 5.7a., présenté ci-dessous, regroupe l'ensemble des activités moyennes observées lors de cette étude et celles mesurées lors d'une étude antérieure (Barisic *et al.*, 1996) sur l'ensemble du littoral croate et de la mer Adriatique.

Site	$^{40}\text{K}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{232}\text{Th}$	$^{238}\text{U}$
Mer Adriatique <sup>(1)</sup>	470 ± 165	20.5 ± 3.0	24.0 ± 5.5	20.5 ± 0.5
Littoral croate <sup>(1)</sup>	220 ± 120	18.5 ± 4.0	16.8 ± 6.5	17.6 ± 4.3
Baie de Kaštela <sup>(2)</sup>	230 – 370	130 – 810	21.0 – 58.0	130 – 750
	295 ± 30	460 ± 145	36.5 ± 8.0	345 ± 110
Cendres <sup>(2)</sup>	200 – 250	820 – 1410	34.0 – 62.0	570 – 860
	220 ± 30	1170 ± 315	52.5 ± 16.0	745 ± 155

**Tableau 5.7a.** Activités moyennes en  $\text{Bq.kg}^{-1}$  des radio-nucléides pour les sédiments de la baie de Kaštela et d'autres sites (<sup>1</sup>, données de Barisic *et al.*, 1996 ; <sup>2</sup>, données de cette étude).

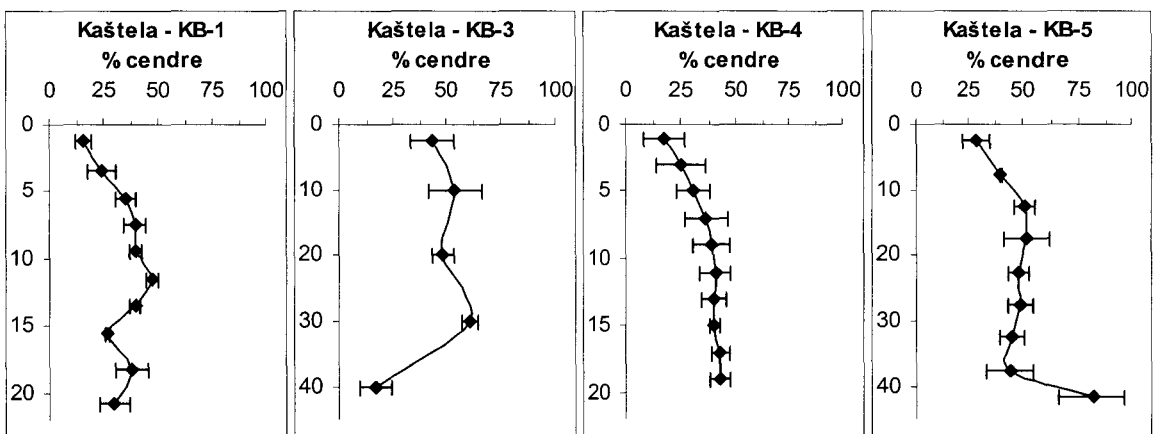
Dans la baie de Kaštela, nous observons des activités au sein du sédiment, respectivement 20 et 25 fois supérieures comparées au reste de la côte croate, concernant le  $^{238}\text{U}$  et le  $^{226}\text{Ra}$ , et seulement 2 fois supérieures pour le  $^{232}\text{Th}$ . Bien que le contexte géologique de la baie de Kaštela ne diffère pas de ceux des autres sites du littoral, les activités ici mesurées sont largement supérieures. Le même constat est établi comparativement à des sédiments de la mer Adriatique.

Parallèlement aux différentes carottes sédimentaire, la recherche des mêmes radio-éléments a été entreprise sur des cendres de charbon, utilisé comme énergie par l'usine de production chlore-soude pendant son activité, et présentes à l'air libre et à proximité du complexe industriel. Les activités sont comparées dans le tableau 5.7a. à celles obtenues pour les échantillons sédimentaires prélevés en 2000 et 2001 et à celles déterminées sur le littoral croate et la mer Adriatique. Nous notons que les activités mesurées dans les sédiments de la baie se rapprochent beaucoup plus de celles du charbon récupéré en surface que de celles des sédiments d'autres sites de la côte. Ceci nous amène à penser qu'une quantité importante de cendres est présente au sein de la colonne sédimentaire à proximité de l'usine modifiant ainsi le cycle naturel de sédimentation et la nature même du sédiment.

Partant de cette hypothèse, à partir des activités moyennes de  $^{226}\text{Ra}$  déterminées dans les sédiments des différentes carottes et dans les cendres de charbon en provenance de l'usine, nous avons calculé les pourcentages de ces dernières pouvant être présentes dans les différents échantillons sédimentaires. Considérant l'activité moyenne du  $^{226}\text{Ra}$  dans les sédiments du littoral croate comme l'activité naturelle de ce radio-élément dans les sédiments de la région ( $^{226}\text{Ra}_{[0]}$ ), les pourcentages de cendre à une profondeur donnée (% cendre<sub>[x]</sub>) ont été déterminés selon la formule :

$$\% \text{ cendre}_{[x]} = \frac{{}^{226}\text{Ra}_{[x]} - {}^{226}\text{Ra}_{[0]}}{{}^{226}\text{Ra}_{[\text{cendres}]}} \times 100 \quad \text{Eq.5.2.}$$

Les mêmes calculs ont été effectués à partir des activités du thorium 232 ( $^{232}\text{Th}$ ) et de l'uranium 238 ( $^{238}\text{U}$ ). Les pourcentages de cendres ont ainsi été déterminés à chaque profondeur en moyennant les résultats obtenus à partir des trois radio-nucléides. Les profils sont représentés dans la figure 5.15. Les écarts les plus importants ont été observés pour les couches sédimentaires présentant les plus faibles radio-activités, ce qui explique que les échantillons de surface présentent les plus forts pourcentages d'erreurs.



**Figure.5.15.** Evolution des pourcentages moyens de cendres dans les sédiments de la baie de Kaštela en fonction de la profondeur en cm (les écarts types ont été déterminés par rapport aux trois calculs effectués à partir du  $^{226}\text{Ra}$ , du  $^{232}\text{Th}$  et de  $^{238}\text{U}$ ).

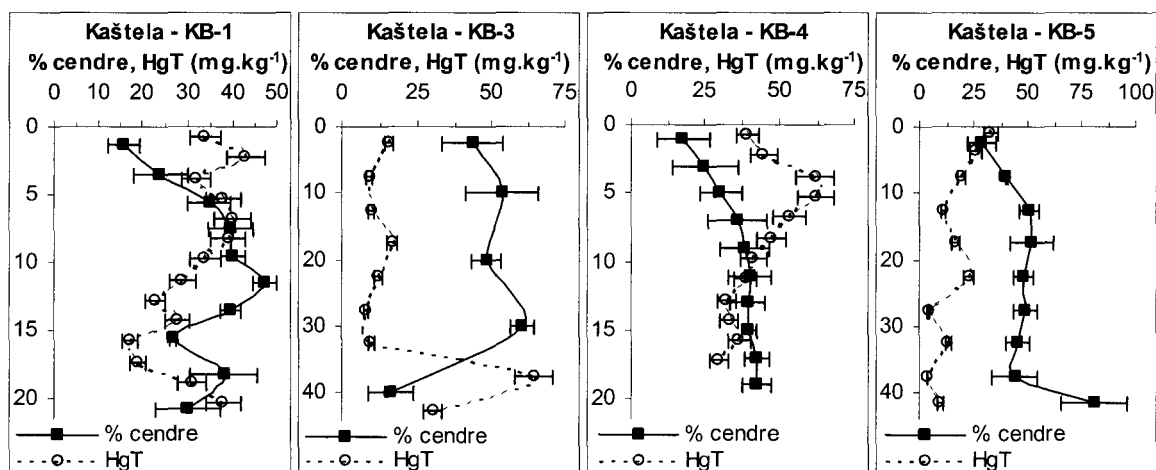


D'après les calculs réalisés, il apparaît qu'une quantité importante de cendre, comprise entre 15.0 et 80.0 %, serait présente dans le sédiment (Fig.5.15.). Les différentes couches définies précédemment correspondent ainsi à un pourcentage de cendres variable en fonction de la profondeur. Dans la couche superficielle, cette part relative augmente progressivement jusqu'à 10 cm pour passer d'un pourcentage de l'ordre de 16.0 %, au niveau de l'interface eau-sédiment, à environ 35.0 à 60.0 % plus en profondeur. Les pourcentages minimum et maximum sont observés à la même profondeur de 40-45 cm sur les carottes KB-3 et KB-5. Les prélèvements de cendres de charbon en surface ont été insuffisants (3 échantillons) pour déterminer avec exactitude leurs pourcentages dans le sédiment environnant de l'usine. Ces derniers ont été calculés lors de cette étude afin d'essayer de comprendre la distribution du mercure sur notre site. Aussi le plus important est de noter que d'après les résultats obtenus, il semblerait que le sédiment soit mélangé à ce matériel de façon importante et très irrégulière, et ce tout le long de la colonne sédimentaire au delà de 45 cm de profondeur.

Nous définissons ainsi deux types de sédiment distincts : (i) un premier à partir de 10 cm, majoritairement d'origine anthropique (> 50.0 % de cendres) ; et (ii) un second plus en surface et dit plus « naturel ». La couche comprise entre 10 et 40 cm de profondeur ne correspond donc pas à un sédiment naturel. Elle est le résultat de mélanges ponctuels et localisés de particules sédimentaires avec de grandes quantités de cendres. Cela expliquerait l'hétérogénéité non seulement verticale, mais également spatiale du sédiment à cet endroit de la baie vis à vis de la contamination en mercure. L'usine de production chlore-soude a cessé toute activité à partir de 1989. Nous pouvons supposer que cette rupture des profils d'activités des radio-nucléides, ainsi que ceux des métaux majeurs, observée à 10 cm de profondeur pour la carotte KB-1 puisse correspondre à cette même période. Cela expliquerait que les pourcentages de cendres diminuent progressivement lorsque que nous nous rapprochons de l'interface eau-sédiment. Les pourcentages cependant encore significatifs rencontrés en surface sont certainement liés à la remobilisation régulière des 10 premiers centimètres de sédiment par l'action des vagues. De ce fait, nous pouvons espérer que cette couche superficielle corresponde à un sédiment qui se serait naturellement accumulé, probablement pendant les dix dernières années.

### **5.3.2.2. Relation avec le mercure total particulaire**

Les profils de mercure et ceux des pourcentages de cendres calculés précédemment sont présentés figure 5.16. Les variations en mercure total particulaire apparaissent comme étant inversement corrélés à celles des radio-nucléides  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  et  $^{238}\text{U}$  et donc aux quantités de cendres présentes dans le sédiment. En effet d'après l'observation des profils établis, nous pouvons remarquer que les couches sédimentaires présentant les plus grandes quantités de cendres correspondent à celles dont les teneurs en mercure total sont les plus faibles. Aussi dans les dix premiers centimètres, où le sédiment est dit plus « naturel » et contient moins de cendres, nous observons les plus fortes teneurs en mercure.



**Figure 5.16.** Evolutions des concentrations en mercure total particulaire ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) et des pourcentages de cendres présents dans le sédiment en fonction de la profondeur (cm).

La concentration en mercure total particulaire dans les cendres prélevées en surface a été déterminée à environ  $2.0 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Tab.5.7b.). Cette teneur est largement plus faible, comparée à celle du sédiment analysé lors de cette étude. Les apports en mercure par les cendres sont donc considérés négligeables par rapport aux teneurs moyennes rapportées pour le sédiment. Aussi les tendances inverses observées entre le mercure total particulaire et les radio-nucléides semblent indiquer que la concentration en mercure dans chacun des échantillons est principalement dépendante de la fraction de cendres présente. La distribution du mercure sur le site ne semble donc pas contrôlée par des caractéristiques naturelles du sédiment comme la répartition granulométrique des particules ou la quantité de matière organique, comme c'est généralement le cas pour des sédiments aquatiques.

Ctot. $\text{g.kg}^{-1}$	Cmin. $\text{g.kg}^{-1}$	Corg. $\text{g.kg}^{-1}$	(HgT) <sub>P</sub> $\text{mg.kg}^{-1}$
53.2 - 93.8	12.3 - 23.8	37.3 - 69.9	1.8 - 22.0
$66.0 \pm 24.0$	$17.5 \pm 6.0$	$49.0 \pm 18.0$	$8.8 \pm 12.0$

**Tableau 5.7b.** Teneurs en carbone total (Ctot.), minéral (Cmin.), organique (Corg.) en  $\text{g C.kg}^{-1}$  et en mercure total particulaire (HgT)<sub>P</sub> en  $\text{mg.kg}^{-1}$  contenues dans des cendres de charbon récupérées à proximité de l'usine.

Les cendres de charbon récupérées sont composées de particules fines et montrent une quantité de carbone organique (Tab.5.7b.) tout à fait similaire à celle du sédiment (Fig.5.4.). Aucune variation verticale traduisant la présence de cendres au sein de la colonne sédimentaire n'est donc apparue suite à l'observation des profils de répartition granulométrique ou des teneurs en matière organique. C'est ainsi qu'aucune corrélation positive et significative n'a pu être établie entre la fraction fine et le carbone organique, alors que de telles relations avaient déjà été mises en évidence pour d'autres endroits de la baie, manifestement non perturbés par de tels apports anthropiques (Bogner, 1996).

Pour un pourcentage de cendres de 50 % dans le sédiment, nous estimons qu'au maximum 50 % du carbone organique analysé dans le sédiment (*Fig.5.4.*) est issu de ces cendres.

La fraction de carbone minéral présente dans les cendres (*Tab.5.7b.*) est en revanche plus faible que celle déterminée pour les sédiments (*Fig.5.5.*). Si nous considérons en effet un sédiment déjà mélangé avec les cendres de charbon, les teneurs en carbone minéral rencontrées varient de 20.0 à 60.0 mg.kg<sup>-1</sup>. Aussi, il apparaît que pour un sédiment qui ne contient pas (ou peu) de cendre, et donc considéré plus "naturel", comme c'est le cas de la couche plus profonde de la carotte KB-3, la teneur en carbone minéral atteint alors au moins 60.0 mg Cmin.kg<sup>-1</sup>. Un sédiment non perturbé contiendrait ainsi 3 à 4 fois les teneurs déterminées dans les cendres (12.0-16.0 mg Cmin.kg<sup>-1</sup>).

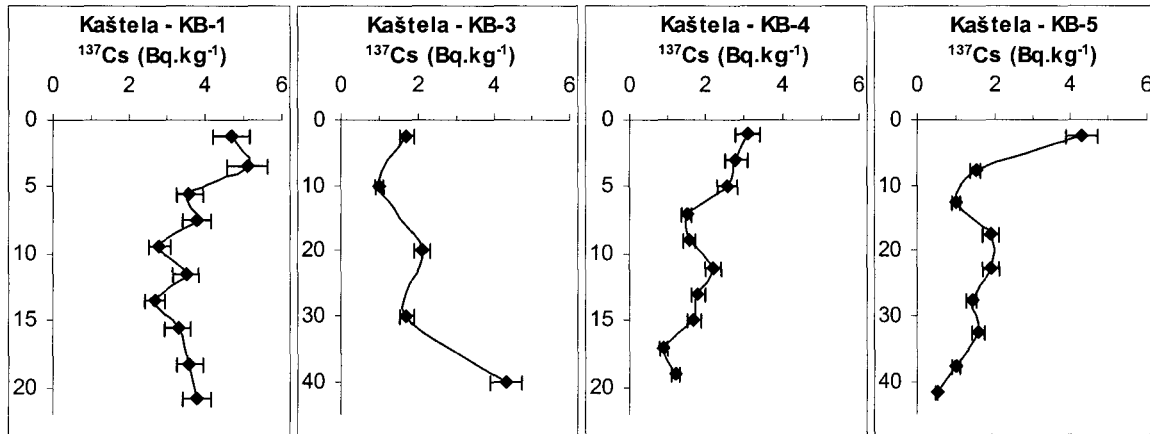
Le fait que le mercure total soit si bien corrélé au carbone minéral, ce qui n'est généralement pas le cas pour des sédiments du littoral croate, est donc une conséquence des mélanges avec ce matériel qui contient moins de carbone minéral que le sédiment. Au même titre que le mercure, le carbone minéral au sein du sédiment s'est retrouvé «dilué» par la présence de ce matériel pauvre en ces deux éléments.

Le mercure, de façon générale, diminue de la surface vers le fond jusqu'à 10 cm de profondeur (*Fig.5.16.*). Au delà nous venons de voir que les concentrations varient de façon irrégulière en relation avec le pourcentage de cendres. Cependant, nous noterons pour les carottes KB-1 et KB-4, dont les profils sont plus détaillés en surface sur les trois à cinq premiers centimètres de la colonne sédimentaire, que les concentrations en mercure diminuent lorsque l'on se rapproche de l'interface eau-sédiment. Ceci est probablement lié à une remobilisation régulière de la surface du sédiment vers la colonne d'eau. C'est pourquoi dans cette première partie du profil, les concentrations en mercure et le pourcentage de cendre apparaissent certainement plus faiblement anti-corrélées que dans le fond des carottes. La tendance est particulièrement marquée pour KB-4, prélevée en octobre 2001.

Sans les profils des radio-nucléides, il nous aurait été impossible d'expliquer les distributions verticales et spatiales de mercure total particulaire observées dans les carottes sédimentaires prélevées dans cette partie de la baie. Aussi la présence de deux couches sédimentaires différentes dans l'ensemble des carottes prélevées demande une attention particulière lors de l'interprétation des résultats. Nous pensons que la partie superficielle (0-10 cm) de chacune des carottes correspondant à un sédiment plus naturel doit être traitée séparément, particulièrement en ce qui concerne les études de corrélations inter-espèces.

### **5.3.2.3. Distribution du <sup>137</sup>Cs**

Pour compléter la recherche des radio-nucléides, l'activité du <sup>137</sup>Cs a également été déterminée dans les carottes de la baie. Les profils obtenus sont proposés dans la figure 5.17.



**Figure 5.17.** Evolution de l'activité en  $\text{Bq.kg}^{-1}$  de sédiment sec du radio-nucléide  $^{137}\text{Cs}$  en fonction de la profondeur (cm).

Les activités mesurées sont assez importantes et fluctuent de façon générale de 0.5 à  $5.1 \text{ Bq.kg}^{-1}$ . Les valeurs maximales sont localisées en surface de la colonne sédimentaire où elles varient de  $3.0$  à  $5.0 \text{ Bq.kg}^{-1}$ . Nous observons ensuite une diminution progressive plus ou moins importante selon la carotte considérée. Cependant en bas de profil, excepté pour KB-5, des activités encore élevées comprises entre  $1.2$  et  $4.3 \text{ Bq.kg}^{-1}$  sont notées.

Nous remarquons que les profils de  $^{137}\text{Cs}$  sont complètement opposés à ceux des autres radio-nucléides présentés précédemment ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  et  $^{238}\text{U}$ , Fig.5.14.). Ce phénomène est la conséquence d'une faible concentration de  $^{137}\text{Cs}$  présente dans les cendres de charbon ( $1.0 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ) comparée à celle des sédiments de cette étude ( $0.5$ - $5.1 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ) et de ceux généralement déposés après l'accident de Tchernobyl qui a eu lieu en 1986. Pour des latitudes similaires, il est connu en effet que les activités du  $^{137}\text{Cs}$  liées à des sédiments déposés suite à cet accident sont plus élevées et généralement comprises entre  $5.0$  et  $10.0 \text{ Bq.kg}^{-1}$  (Ligero *et al.*, 2002). Les plus faibles proportions de cendres dans le sédiment entraînent ainsi des niveaux de  $^{137}\text{Cs}$  assez élevés comme nous pouvons l'observer pour les premiers centimètres de chaque carotte (Fig.5.17.).

Les maximums d'activités relatifs au  $^{137}\text{Cs}$  sont souvent utilisés comme des indices permettant de dater certaines couches sédimentaires et donc de déterminer un taux moyen de sédimentation correspondant au site d'étude. Cependant, dans notre cas, les apports anthropiques importants de cendres ont modifié complètement le cycle naturel de sédimentation de cet endroit de la baie. Il nous est devenu tout à fait impossible de reconstituer de façon satisfaisante l'histoire de la contamination du site d'après ce que nous savons des activités de l'usine et des profils de mercure total particulaire que nous avons définis. De la même façon, les profils de  $^{137}\text{Cs}$  deviennent difficilement interprétables. Ils nous permettent cependant de mettre en évidence deux constats tout à fait intéressants.

L'activité maximale observée à 45 cm de profondeur pour KB-3 indique que les sédiments mélangés aux cendres, même à une telle profondeur, sont plutôt jeunes et correspondent à un matériel particulaire déposé après 1986.

En effet, des sédiments antérieurs à l'accident devraient alors contenir des teneurs en  $^{137}\text{Cs}$  largement inférieures et similaires à celles contenues dans les cendres de charbon présentes en surface, à savoir  $< 1.0 \text{ Bq.kg}^{-1}$ .

Aussi, partant de l'hypothèse que la couche superficielle, comprise entre l'interface eau-sédiment et 10 cm de profondeur, correspond à un sédiment accumulé naturellement depuis l'arrêt de l'usine, c'est à dire depuis environ 10 ans, nous aboutissons à un taux de sédimentation « naturel » dans cette partie de la baie de l'ordre de  $1 \text{ cm.an}^{-1}$ . Bogner (1996) à partir de carottes préservées à la fois des apports anthropiques mais aussi des phénomènes de remobilisation liés à l'activité des vagues, avait déterminé pour le centre de la baie un taux de sédimentation de  $3.6 \text{ mm.an}^{-1}$ . La valeur très approximative de  $1 \text{ cm.an}^{-1}$  déterminée lors de cette étude est largement supérieure, elle n'est cependant pas aberrante. Tudor (1993) a démontré que la sédimentation dans ces endroits proches de la côte était fortement hétérogène et plus élevée.

Par l'action des vagues, les particules les plus fines sont facilement transportées plus au large ce qui a pour effet d'enrichir le sédiment côtier en grosses particules qui sont plus rapides à sédimenter. Il a ainsi observé, dans un rayon de 500 m autour de l'ancienne usine de production chlore-soude, des taux de sédimentation variant de 7 à  $22.5 \text{ mm.an}^{-1}$ . La valeur que nous venons de déterminer à partir de la couche superficielle de sédiment entre parfaitement dans la gamme établie par l'auteur.

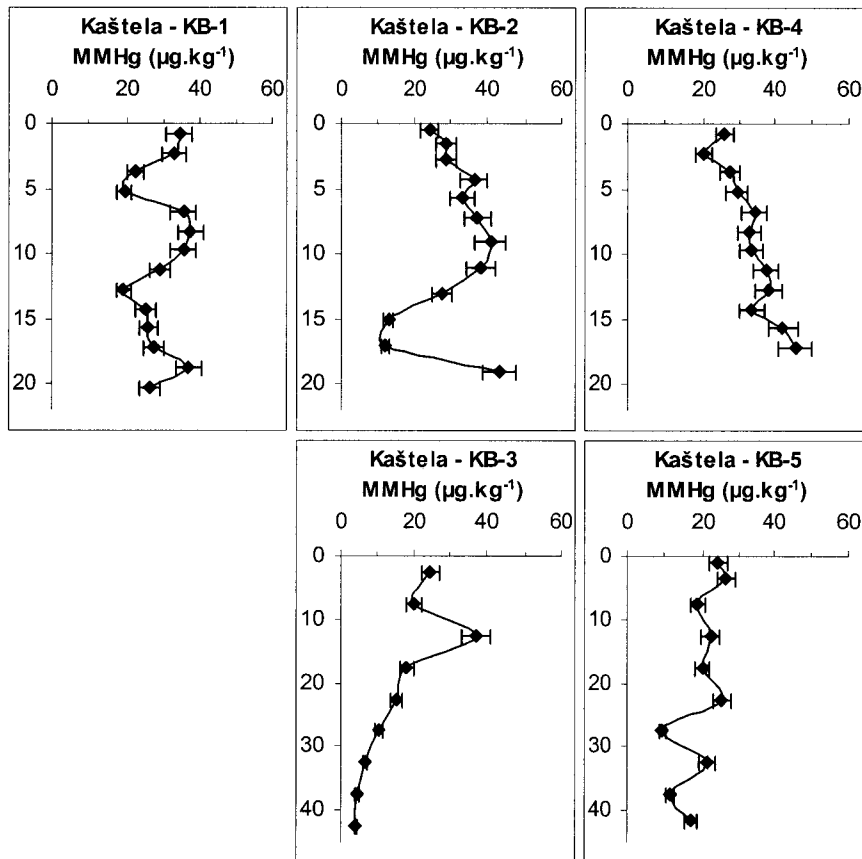
### **5.3.3. Méthylmercure particulaire**

#### **5.3.3.1. Distribution verticale**

La distribution verticale du méthylmercure particulaire ( $\text{MMHg}_p$ ) a été déterminée pour l'ensemble des campagnes réalisées dans la baie (KB-1-5). Les profils obtenus sont tous représentés figure 5.18. présente ci-dessous.

De façon générale jusqu'à 20 cm de profondeur (KB-1, KB-2 et KB-4), les concentrations en méthylmercure varient entre  $12.0$  et  $46.0 \mu\text{g.kg}^{-1}$ . Comme pour le mercure total particulaire, nous observons que la répartition verticale du méthylmercure est fortement dépendante de la carotte sédimentaire considérée. En revanche, les teneurs moyennes, calculées sur la totalité des profils (0-20 cm), sont cette fois très peu dispersées et similaires quelle que soit la campagne de prélèvements :  $29.0 \pm 6.0$  ,  $30.0 \pm 10.0$  et enfin  $33.5 \pm 7.0 \mu\text{g.kg}^{-1}$  pour KB-1, KB-2 et KB-4 respectivement.

Lors de la campagne de juin 2000 (KB-1), les concentrations en mercure organique fluctuent de  $20.0$  à  $35.0 \mu\text{g.kg}^{-1}$  et ne montrent aucune tendance en fonction de la profondeur. Nous remarquons une alternance de couches plus ou moins concentrées sans pouvoir les expliquer.



**Figure 5.18.** Evolution des concentrations en méthylmercure particulaire (MMHg)<sub>p</sub> en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  de sédiment sec en fonction de la profondeur (cm).

Les carottes KB-2 et KB-4 prélevées en février et octobre 2001 présentent, au moins jusqu'à 10 cm de profondeur, une distribution verticale identique. Nous observons une augmentation régulière des teneurs à partir de la surface en direction des sédiments plus profonds. Les concentrations en méthylmercure d'environ  $25.0 \mu\text{g.kg}^{-1}$  au niveau de l'interface eau-sédiment subissent ainsi un accroissement de près de 60% atteignant, à 10 cm, une valeur de l'ordre de  $40.0 \mu\text{g.kg}^{-1}$ . Au delà, les deux carottes se singularisent ; alors que KB-2 présente une couche sédimentaire entre 14 et 18 cm pour laquelle la teneur en mercure organique est minimale ( $12.0 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ), les concentrations de KB-4 continuent d'augmenter avec la profondeur jusqu'à un maximum de  $46.0 \mu\text{g.kg}^{-1}$ .

D'après les trois profils décrits ci-dessus, nous observons de fortes concentrations en méthylmercure tout le long de la colonne sédimentaire jusqu'à 20 cm en profondeur. Comme en témoigne le carottage plus profond réalisé en février 2001 (KB-3), ce n'est qu'à partir de cette profondeur que les concentrations diminuent significativement et régulièrement pour descendre en-dessous de  $5.0 \mu\text{g.kg}^{-1}$  à partir de 35 cm. Une diminution des concentrations à une profondeur similaire a également été observée lors de la campagne d'octobre 2001 (KB-5), même si elle n'est pas aussi significative que pour KB-3. En effet, d'une concentration moyenne de  $22.8 \pm 3.0 \mu\text{g.kg}^{-1}$  entre la surface et 23 cm, les concentrations en profondeur présentent une valeur moyenne de  $14.7 \pm 5.5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ .

Quoiqu'il en soit même pour la carotte KB-3 qui présente les valeurs les plus faibles, il apparaît que les sédiments les plus profonds au delà de 40 cm contiennent toujours une quantité relativement importante de méthylmercure particulaire.

Kwokal *et al.* (2002) ont récemment rapporté des concentrations en méthylmercure particulaire comprises entre 6.0 et 37.0  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  pour des sédiments de surface prélevés dans un rayon de 150 m par rapport à l'usine de production chlore-soude. Ces teneurs sont proches de celles que nous avons déterminées pendant la même période pour les campagnes de 2000 et 2001. Lors d'études antérieures, Mikac *et al.* (1985) ont également rapporté, pour des sédiments prélevés à 250 m de l'exutoire de l'usine, des teneurs comprises entre 3 et 20  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  (poids humide) soit 6 à 40  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  de sédiment sec si nous considérons une teneur en eau moyenne de 50 %. Il est intéressant d'observer également que Mikac et Picer (1985), lors d'un carottage près de l'usine, ont déterminé, comme pour cette étude, des teneurs importantes (environ 40  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ).

Nous noterons que nous sommes ici en présence de sédiments qui contiennent environ 30.0  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  de méthylmercure soit respectivement 35 à 50 fois les teneurs contenues dans les sédiments de la vasière de Oissel et la vasière Nord de l'estuaire de la Seine. Aussi, des concentrations supérieures en méthylmercure ont rarement été publiées. Excepté l'estuaire de l'Escaut (Leermakers, 1998), seuls des sites très fortement contaminés en mercure montrent des teneurs similaires en méthylmercure (Gagnon *et al.*, 1996). Le cas le plus comparable à la baie de Kaštela concernant à la fois les teneurs globales en mercure total et en méthylmercure particulaire correspond au golfe de Trieste (Covelli *et al.*, 2001 ; Hines *et al.*, 2001 ; Horvat *et al.*, 1999). Il est cependant intéressant de noter que pour ce dernier, les plus fortes concentrations en MMHg sont observées dans le centre de la baie, à l'endroit où les teneurs en mercure total particulaire deviennent plus faibles.

### **5.3.3.2. Influence saisonnière**

Les sédiments ont été prélevés lors de trois campagnes réalisées à des périodes de l'année très différentes, à savoir le début de l'été concernant la carotte KB-1 (juin 2000), le plein hiver pour KB-2 (février 2001) et enfin le début de l'automne pour KB-4 (octobre 2001). Les teneurs moyennes en méthylmercure particulaire le long de la colonne sédimentaire sont les mêmes quelle que soit la campagne de prélèvements. Si nous considérons cependant le sédiment de surface où les différences saisonnières sont généralement les plus marquées (Bloom *et al.*, 1999 ; Hintelmann et Wilken, 1995), nous remarquons un comportement différent entre les carottes. Nous pouvons observer en effet (*Fig.5.18.*) que la couche de surface (0-5 cm) de la carotte KB-1 prélevée en juin 2000 se singularise des deux autres, KB-2 (février 2001) et KB-4 (octobre 2001) avec des teneurs significativement plus importantes (34.0  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  contre 25.0 en février et octobre 2001). Cela vient confirmer une activité bactérienne plus importante dans les sédiments de surface pour cette carotte à cette période de l'année.

Une autre différence importante concerne l'évolution des concentrations en méthylmercure dans les 5 premiers centimètres entre ces deux mêmes groupes de carottes. Alors que les teneurs pour KB-1 diminuent avec la profondeur, un comportement inverse est noté pour les deux autres carottes qui présentent des valeurs croissantes avec la profondeur. Rappelons que l'effet saisonnier pour le méthylmercure est expliqué par deux phénomènes (Ullrich *et al.*, 2001) : (i) tout d'abord, par l'augmentation de la température et l'apport de matière organique fraîche pendant les mois d'été qui permet une stimulation de l'activité bactérienne et enfin (ii), par une augmentation du processus de déméthylation qui est lui favorisé pour les plus faibles températures hivernales. Les plus fortes concentrations de méthylmercure observées en surface de la carotte KB-1 confirment que la production nette de mercure organique dans la baie de Kaštela est plus importante au début de l'été (KB-1) que pour les mois de février (KB-2) ou octobre (KB-4).

Les plus faibles teneurs déterminées pour KB-2 et KB-4 sont certainement liées à une déméthylation en surface plus importante pour ces deux carottes que pour celle de KB-1. La dégradation du méthylmercure étant principalement un processus aérobie (Compeau et Bartha, 1984), les plus fortes activités sont généralement recensées dans les premières couches du sédiment qui sont plus oxygénées. Ce phénomène permettrait d'autant plus d'expliquer la diminution de plus en plus importante des teneurs en méthylmercure observées pour les carottes KB-2 et KB-4 lorsque que nous remontons vers l'interface eau-sédiment. Un comportement tout à fait similaire a été mis en évidence dans le golfe de Trieste (Duddleston *et al.*, 2001 ; Hines *et al.*, 2000).

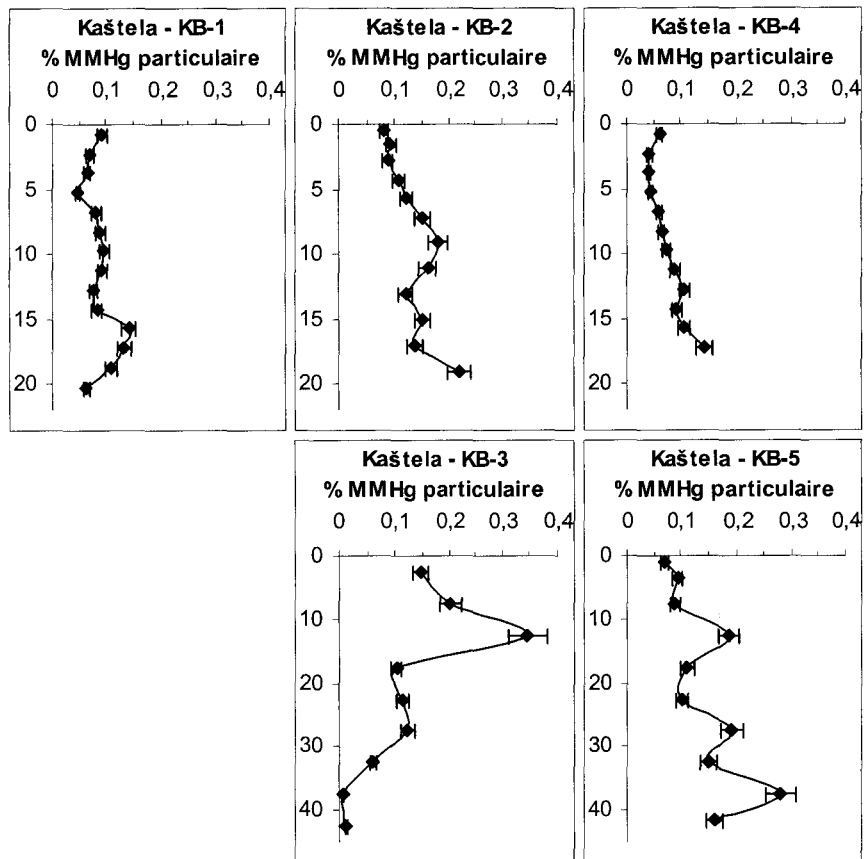
Les teneurs observées pour la totalité des carottes semblent cependant indiquer que la méthylation du mercure, dans cet endroit particulièrement de la baie, est plus ou moins efficace tout au long de l'année. Aussi, si l'influence saisonnière permet peut-être d'expliquer quelques différences de concentrations du méthylmercure dans le sédiment de surface d'une carotte à l'autre, elle ne permet pas cependant d'expliquer complètement les différences observées quant à la distribution verticale du méthylmercure dans le reste de la colonne sédimentaire.

### **5.3.3.3. Relation avec le mercure total particulaire**

Le méthylmercure contenu dans les sédiments de la baie de Kaštela, représente une très faible fraction du mercure total particulaire présent (*Fig.5.19.*). Nous déterminons pour l'ensemble des échantillons en provenance du site un pourcentage moyen de l'ordre de  $0.11 \pm 0.06$  % (minimum de 0.01 et maximum de 0.35 %). Des pourcentages similaires sont rapportés pour la baie de Kaštela par Bilinski *et al.* (2001) ou pour le golfe de Trieste par Hines *et al.* (2000).

Les profils de méthylmercure, exprimés en pourcentage de mercure total (*Fig.5.19.*) mettent en évidence une tendance assez similaire en fonction de la profondeur, quelle que soit la carotte sédimentaire considérée. Nous observons, en effet, une augmentation progressive du pourcentage de mercure organique qui passe de 0.1 % en surface à près de 0.2 % à 20 cm de profondeur, voire jusqu'à presque 0.3 % à 40 cm pour la carotte KB-5.





**Figure 5.19.** Evolution du pourcentage de méthylmercure par rapport au mercure total (% MMHg) dans la phase particulaire du sédiment en fonction de la profondeur (cm).

Seule la carotte KB-3 de la campagne de février 2001 présente un comportement assez différent avec des pourcentages très faibles en bas de profil. Rappelons que c'est pour cette même carotte et en profondeur que la concentration en mercure total maximale (Fig.5.12.) et celle minimale en méthylmercure (Fig.5.18.) ont été observées, aboutissant ainsi à un pourcentage de mercure organique très faible (environ 0.01 %).

En général, dans la littérature (Mikac *et al.*, 1999 ; Bloom *et al.*, 1999 ; Hines *et al.*, 2001), les valeurs maximales de pourcentage de méthylmercure particulaire sont associées à la couche superficielle du sédiment comprise entre 0 et 8 cm de profondeur. Différents auteurs (Gagnon *et al.*, 1996 ; Cossa et Gobeil, 2000) expliquent les proportions de MMHg maximales généralement observées au niveau de la sub-surface par la présence à cet endroit d'une couche plus oxygénée qui joue alors un rôle de barrière pour la diffusion du méthylmercure vers la colonne d'eau. Les pourcentages de MMHg plus importants en surface sont ainsi expliqués par le fait que le MMHg est piégé et accumulé par adsorption sur les oxydes et hydroxydes de fer et manganèse présents dans le sédiment superficiel oxygéné. Les sédiments de la baie ont la caractéristique d'être particulièrement réducteurs dès l'interface eau-sédiment. Une hypothèse probable serait d'admettre que les plus faibles pourcentages observés en surface sont liés à la diffusion d'une partie du méthylmercure produit dans le sédiment vers la colonne d'eau.

Ce qui serait confirmé par le fait que les organismes filtreurs, tels que les moules ou les poissons, au sein de la baie présentent des teneurs très importantes de méthylmercure (Mikac et Picer, 1985 ; Mikac *et al.*, 1985 ; Odzak *et al.*, 2000).

Il est intéressant de noter que les pourcentages obtenus ici sont tout à fait similaires à ceux calculés pour les deux vasières de l'estuaire de la Seine. Les concentrations en méthylmercure mesurées à Kaštela sont beaucoup plus importantes et environ 35 à 50 fois supérieures à celles des vasières Nord et de Oissel. Malgré tout, la part relative de ce dernier, comparée au mercure total contenu dans le sédiment, diffère très peu d'un site à l'autre, quel que soit l'état de contamination initial. Entre nos trois sites de prélèvement, alors que les concentrations moyennes en mercure total varient selon une très large gamme (0.6-30.0  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ), la part de mercure organique associée est toujours quasiment identique et égale à environ 0.1 %.

Les calculs de corrélations entre les deux espèces de mercure particulaire pour chacune des carottes sont très dispersés (Tab.5.8.). Alors que de faibles corrélations positives ( $r = 0.407$  ;  $0.523$ ) sont observées pour KB-1 et KB-2, les deux carottes KB-3 et KB-4 présentent au contraire une corrélation négative ( $r = -0.486$  ;  $-0.559$ ) entre les deux espèces. Seul le mercure organique, mesuré sur la dernière carotte KB-5 prélevée en octobre 2001, présente une bonne relation avec le mercure total particulaire ( $r = 0.831$ ). Les mêmes calculs ont été réalisés pour les trois carottes plus courtes KB-1, KB-2 et KB-4 sur les dix premiers centimètres de sédiment. Cependant les coefficients sont tout aussi dispersés que ceux calculés à partir de la totalité des carottes sédimentaires.

(r, HgT)	KB-1	KB-2	KB-3	KB-4	KB-5
MMHg	0.407	0.523	-0.486	-0.559	0.831
MMHg*	0.278	-0.607	-	0.110	-
<b>% MMHg</b>	<b>-0.715</b>	<b>-0.560</b>	<b>-0.574</b>	<b>-0.835</b>	<b>-0.890</b>
(HgT) <sub>P</sub> mg.kg <sup>-1</sup>					
min.	17.0	8.0	8.0	30.0	4.0
max.	43.0	32.0	65.0	62.0	33.0
moy.	29.0	22.3	19.6	43.5	16.7

**Tableau 5.8.** Coefficient de corrélation ( $r$ ) entre le méthylmercure particulaire (MMHg)<sub>P</sub> et le mercure total particulaire (HgT)<sub>P</sub> analysés dans les sédiments de la baie de Kaštela (\* correspond à une étude de corrélation réalisée sur les 10 premiers cm de la colonne sédimentaire).

La comparaison de ces coefficients avec les teneurs en mercure total particulaire rencontrées au sein des carottes, nous permet de mettre en évidence une tendance entre ces deux paramètres.

Pour les carottes (KB-1, KB-2 et KB-5) qui présentent des concentrations inférieures à environ  $40.0 \text{ mg.kg}^{-1}$  de mercure total, il apparaît une corrélation positive entre les concentrations en méthylmercure particulaire et le mercure total. Pour les carottes (KB-3 et KB-4) dont les concentrations atteignent en revanche plus de  $60 \text{ mg Hg.kg}^{-1}$ , nous observons alors des corrélations négatives entre les deux espèces mercurielles. Il est intéressant de noter que pour l'ensemble des carottes, une corrélation négative entre le pourcentage de méthylmercure et le mercure total particulaire est également systématiquement observée.

#### 5.3.3.4. Relation avec les autres espèces solides

Afin de mieux comprendre les facteurs qui pourraient influencer la distribution verticale du méthylmercure (MMHg) au sein de la colonne sédimentaire, nous nous sommes intéressés aux relations pouvant exister entre cette espèce et les différents autres paramètres de la phase solide.

Nous avons donc calculé pour chaque carotte la valeur des coefficients ( $r$ ) de corrélations entre le MMHg particulaire et les phases granulométriques, les teneurs en carbone organique ou minéral ainsi que celles en sulfures (AVS ou CRS). L'ensemble de ces données sont regroupées dans le tableau 5.9.

( $r$ , MMHg)	KB-1	KB-2	KB-3	KB-4	KB-5
Sables	0.028	-	-	-0.493	-
Silts	-0.095	-	-	0.611	-
Argiles	0.495	-	-	-0.853	-
<b>Corg.</b>	<b>0.493</b>	<b>-0.280</b>	<b>0.653</b>	<b>-0.007</b>	<b>-0.194</b>
<b>Corg.*</b>	<b>0.629</b>	<b>-0.061</b>	-	<b>-0.571</b>	-
Cmin.	0.107	0.408	-0.719	-0.606	0.490
<b>AVS</b>	<b>0.626</b>	<b>0.736</b>	-	<b>0.376</b>	-
<b>AVS*</b>	<b>0.775</b>	<b>0.768</b>	-	<b>0.123</b>	-
CRS	0.129	0.590	-	-0.135	-

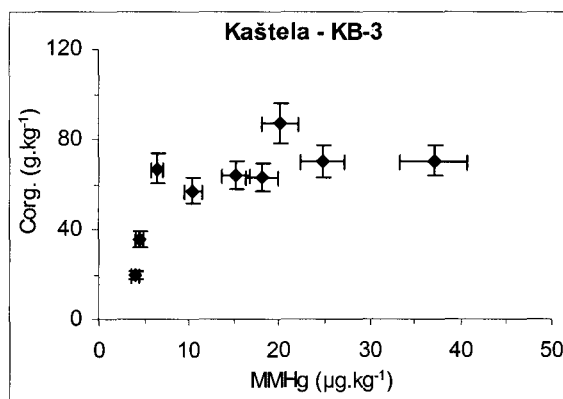
**Tableau 5.9.** Coefficient de corrélation ( $r$ ) entre le méthylmercure particulaire ( $\text{MMHg}_p$ ) et les autres espèces solides analysées dans les sédiments de la baie de Kaštela (\* correspond à une étude de corrélation réalisée sur les 10 premiers cm de la colonne sédimentaire).

Les coefficients ( $r$ ) calculés à partir des concentrations en méthylmercure et carbone organique particulières sont globalement assez faibles ( $< |0.5|$ ) et fluctuent de façon générale entre des valeurs positives et négatives. Seule la longue carotte KB-3, prélevée en février 2001, présente une relation positive et significative avec un coefficient d'une valeur de 0.65 (Tab.5.9.).

Aussi, il faut considérer les 10 premiers centimètres de la colonne sédimentaire pour mettre en évidence une relation similaire et du même ordre concernant la carotte KB-1 avec un coefficient de 0.63. Une telle association entre les deux espèces n'est cependant pas observée pour les couches sédimentaires superficielles des deux autres carottes KB-2 et KB-4. Pour mémoire, entre les trois carottes étudiées, le sédiment de surface (0-5 cm) de la carotte KB-1 correspond à celui présentant les plus fortes teneurs en méthylmercure. Nous avons alors émis l'hypothèse que ces concentrations pouvaient être associées à une activité bactérienne plus importante liée à la période de prélèvements (juin 2000). La corrélation établie ici entre le mercure et le carbone organiques pour le sédiment de surface de la carotte KB-1 vient corroborer d'une certaine façon cette supposition.

Mason et Lawrence (1999) lors de campagnes réalisées dans la baie de Chesapeake ont montré que la relation entre le mercure et le carbone organique n'était pas forcément linéaire mais plutôt de type exponentielle. Les auteurs suggèrent ainsi que la teneur en carbone organique contrôle la distribution du méthylmercure dans le sédiment excepté pour de trop fortes concentrations en espèces mercurielles.

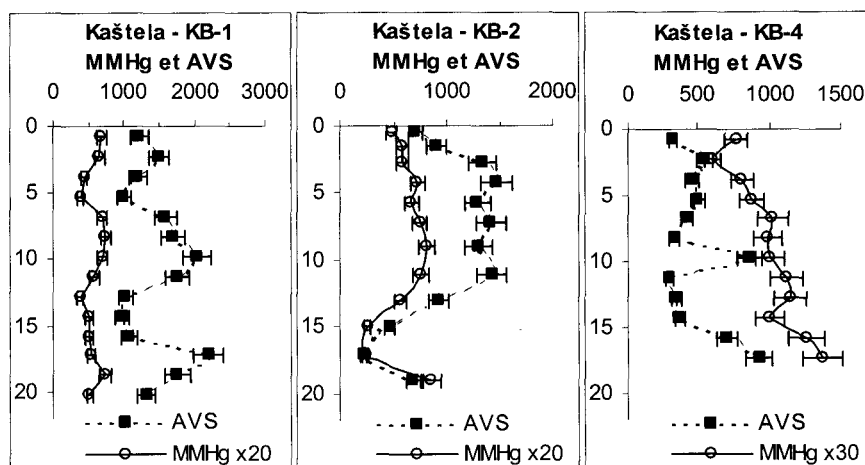
Prenons l'exemple de KB-3 (février 2001) qui présente parmi l'ensemble de nos carottes, les plus larges gammes de concentrations pour ces deux espèces (*Fig.5.20.*). Il apparaît nettement que nous sommes ici dans un cas tout à fait similaire à celui décrit par ces deux auteurs. Aussi la totalité des autres carottes de cette étude présente des teneurs en méthylmercure généralement supérieures à  $20.0 \mu\text{g.kg}^{-1}$  et des concentrations en carbone organique au delà de  $50.0 \text{g.kg}^{-1}$ . Ceci explique que pour les autres échantillons aucune relation entre ces deux espèces n'a pu être établie alors que KB-3, qui présente une plus large gamme de concentration en mercure et carbone organique, montre une relation positive et significative ( $r = 0.653$ ) entre les deux espèces.



**Figure 5.20.** Concentrations en carbone organique (Corg. en  $\text{g.kg}^{-1}$ ) en fonction de la teneur en méthylmercure particulaire (MMHg en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) pour la carotte KB-3 (février 2001).

D'après l'ensemble des corrélations (*Tab.5.9.*) définies entre le méthylmercure et les différentes espèces solides analysées, la seule relation évidente qui ressort est celle existant entre le MMHg et les AVS. En effet, pour deux des trois plus courtes carottes étudiées pour la spéciation des sulfures particulaires, des forts coefficients de corrélation ( $r$ ) de 0.626 et 0.736 ont été déterminés pour les carottes KB-1 et KB-2 respectivement.

L'observation de la figure 5.21. présentée ci-dessous, met en évidence la similitude entre la distribution des deux espèces en fonction de la profondeur pour ces deux carottes. Notons pour cette représentation graphique, que les concentrations en méthylmercure ont été multipliées 20 ou 30 fois de façon à superposer simultanément les profils des deux espèces sur la même échelle.



**Figure 5.21.** Evolution des concentrations en méthylmercure particulaire (MMHg,  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) et en AVS ( $\text{mg S.kg}^{-1}$ ) en fonction de la profondeur (cm).

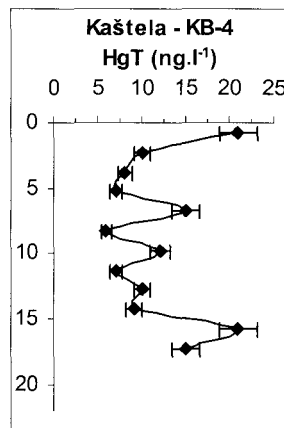
Pour KB-4, le coefficient calculé à partir de la totalité des échantillons de la carotte est assez faible ( $r = 0.376$ ) traduisant une absence de relation entre les deux espèces. Cependant d'après les profils tracés (Fig.5.21.), exceptées les premières couches sédimentaires où les deux espèces semblent anti-corrélées et celle située à 10 cm de profondeur, nous pouvons distinguer une évolution en fonction de la profondeur assez semblable entre le mercure organique et les sulfures (AVS) qui rejoint la corrélation établie pour les deux premières carottes.

Les AVS sont des indicateurs de l'activité des bactéries sulfato-réductrices, qui sont, selon certains auteurs, les principaux agents de méthylation du mercure (Compeau et Bartha, 1985). Aussi, une telle corrélation entre ces deux espèces peut suggérer que la répartition du méthylmercure en fonction de la profondeur est directement contrôlée par sa production biotique in-situ dans le sédiment. Si tel est le cas, les profils de méthylmercure et d'AVS établis dans l'ensemble des carottes sédimentaires de cette étude tendent alors à démontrer que la méthylation du mercure pour le site de Kaštela est importante tout le long de la colonne sédimentaire, dès l'interface eau-sédiment et ce jusqu'à 20 cm de profondeur. Une autre hypothèse tout aussi probable serait de considérer que la distribution du MMHg au sein du sédiment est simplement déterminée par sa complexation avec les sulfures (AVS) produits par les bactéries. Quoiqu'il en soit, il est intéressant de noter qu'à notre connaissance, concernant des carottes sédimentaires, une telle corrélation entre les AVS et le mercure organique n'a jamais été rapportée jusqu'à maintenant dans la littérature.

### 5.3.4. Mercure total dissous

#### 5.3.4.1. Distribution verticale

Parmi l'ensemble des carottes prélevées sur le site de la baie de Kaštela, les concentrations en mercure total dissous ont été déterminées pour la carotte KB-4 (octobre 2001). Les résultats obtenus sont retracés en fonction de la profondeur figure 5.22. présentée ci-dessous.



**Figure 5.22.** Evolution des concentrations en mercure total dissous ( $HgT)_D$  en  $ng.l^{-1}$  en fonction de la profondeur (cm).

Les concentrations sont globalement comprises entre 6.0 et 21.0  $ng.l^{-1}$ . Ainsi, nous observons que le mercure associé à la phase dissoute de chacune des couches sédimentaires évolue de façon variable en fonction de la profondeur. Le profil établi peut être divisé en trois parties : (i) une première section située en surface de la carotte pour laquelle la teneur en mercure dissous atteint un maximum de 21.0  $ng.l^{-1}$  ; (ii) une partie intermédiaire comprise entre 2 et 15 cm de profondeur qui présente des concentrations plus faibles variant de 6.0 à 15.0  $ng.l^{-1}$  ; et enfin (iii) une dernière section au delà de 15 cm ayant de nouveau des teneurs maximales en mercure dissous et du même ordre de grandeur que celles établies en superficie de la colonne sédimentaire (21.0  $ng.l^{-1}$ ). Il est important de noter qu'aucune couche de l'ensemble de la carotte ne présente de disparition en mercure total dissous.

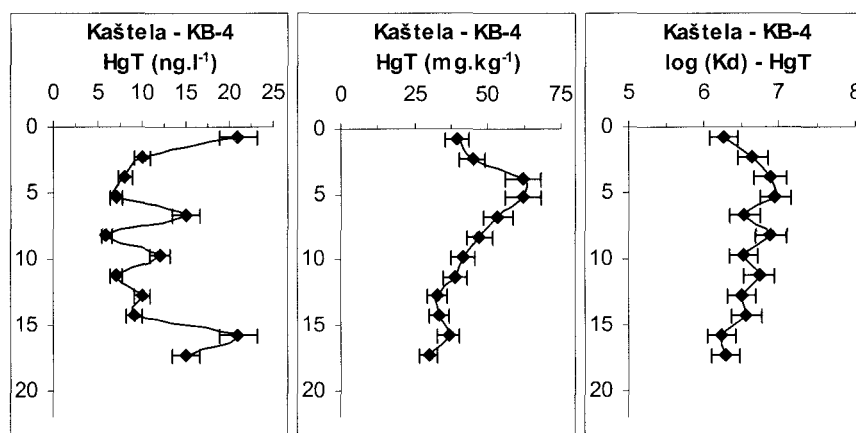
A notre connaissance, aucune référence dans la littérature ne rapporte de données concernant le mercure dans l'eau interstitielle de sédiments en provenance de la baie de Kaštela. Aussi ce type d'analyse étant apparemment réalisé pour la première fois sur des échantillons de la baie, il nous est impossible de comparer les résultats obtenus lors de cette étude à ceux de travaux antérieurs. Il est cependant intéressant de rapprocher ces valeurs à celles rapportées par d'autres auteurs dans la colonne d'eau de cette partie de la baie. Horvat *et al.* (2001) rapporte, pour la baie de Kaštela une valeur moyenne de mercure total dissous de 0.24  $ng.l^{-1}$ , soit un facteur d'enrichissement entre l'eau interstitielle et la colonne d'eau, de l'ordre de 25 à 100.

En comparaison avec les résultats présentés précédemment pour les deux vasières de l'estuaire de la Seine, les concentrations en mercure total dissous sont ici plus faibles. En effet, les maxima observés pour la baie de Kaštela sont environ 4 à 5 fois moins importants. Aussi nous noterons que cette fois les teneurs en mercure total dissous sont comprises dans une gamme de concentrations beaucoup moins étendue. Rappelons que le mercure dans l'eau interstitielle des vasières Nord et de Oissel variait de 25.0 à 110.0 ng.l<sup>-1</sup> et de 0.5 à 80.0 ng.l<sup>-1</sup> respectivement. Enfin nous constaterons pour la carotte KB-4, décrite ci-dessus, un maximum dans la couche sédimentaire superficielle absent pour les deux autres sites d'études de ce travail.

De façon générale, les concentrations en mercure total dans l'eau interstitielle de cette étude figurent parmi les plus basses teneurs rapportées dans la littérature (Gagnon *et al.*, 1996 ; Mason *et al.*, 1998 ; Bloom *et al.*, 1999 ; Mikac *et al.*, 1999). Des concentrations similaires sont néanmoins parfois publiées. Hines *et al.* (2001) ont déterminé pour le golfe de Trieste des concentrations variant de 1.2 à 7.8 ng Hg.l<sup>-1</sup>. Gilmour *et al.* (1998) concernant les Everglades en Floride rapportent des valeurs en mercure dissous de 5.0 à 15.0 ng.l<sup>-1</sup>. Cossa et Gobeil (2000) ont également déterminé des teneurs similaires dans l'estuaire du St-Laurent (Canada).

#### 5.3.4.2. Répartition du mercure entre les phases solides et dissoutes

Comme pour les deux carottes sédimentaires des vasières de l'estuaire de la Seine (Dyva-2 et Dyva-3), la distribution du mercure entre les phases particulaire et dissoute a été calculée (Eq.4.9.) sous la forme d'un coefficient de distribution (Kd). Ces derniers sous forme de log(Kd) en fonction de la profondeur sont présentés figure 5.23.

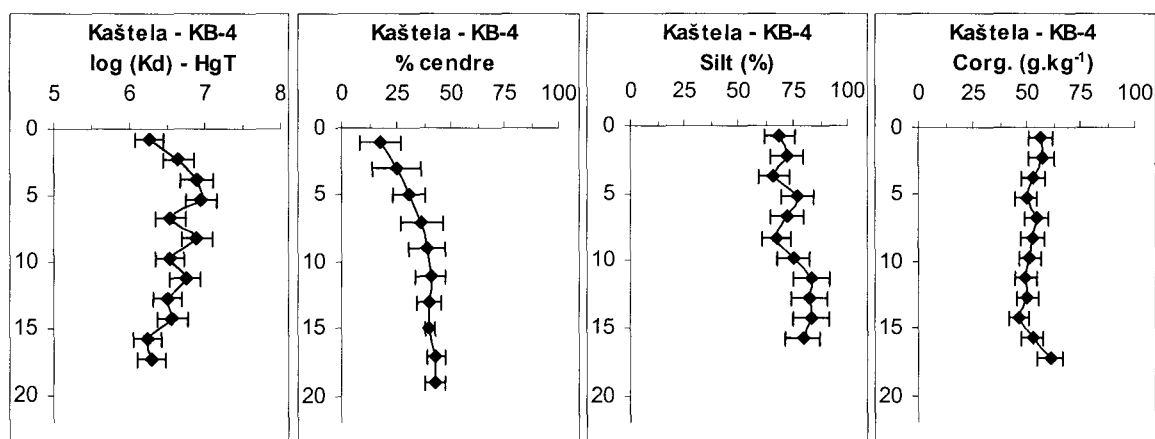


**Figure 5.23.** Evolution du mercure total dissous (ng.l<sup>-1</sup>), particulaire (mg.kg<sup>-1</sup>) et du coefficient de distribution log(Kd) (HgT particulaire / HgT dissous) en fonction de la profondeur (cm).

Les log(Kd) pour le mercure total varient entre 6.24 et 6.95 pour une valeur moyenne sur l'ensemble de la carotte KB-4 de  $6.59 \pm 0.24$ , ce qui correspond à un Kd moyen de l'ordre de  $(4.51 \pm 2.47) \times 10^6$ .

Malgré l'hétérogénéité des concentrations en mercure total à la fois dissous et particulaire, le  $\log(K_d)$  est assez peu variable en fonction de la profondeur sur toute la colonne sédimentaire. Excepté une légère augmentation sur les 5 premiers centimètres, les valeurs sur le reste de la carotte sont plutôt constantes.

Les coefficients de distribution calculés ici pour le mercure total sont largement supérieurs à ceux déterminés pour les vasières Nord et de Oissel de l'estuaire de la Seine. Nous avons en effet pour ces deux sites obtenus des valeurs moyennes respectives de  $4.13 \pm 1.04$  et de  $4.76 \pm 1.40$ . Des valeurs beaucoup plus fortes pour la baie de Kaštela s'expliquent par des concentrations en mercure particulaire très importantes (environ 50 fois plus) alors que les teneurs dissoutes sont elles assez faibles et inférieures à celles de la Seine. Tudor (1993) a déterminé pour la colonne d'eau de la baie Kaštela, un coefficient de distribution d'une moyenne de  $3.72 \times 10^4$ , soit un  $\log(K_d)$  de 4.57. Nous noterons également que les valeurs de  $\log(K_d)$  du mercure rapportées ici pour le site de Kaštela sont en moyenne supérieures à celles publiées pour la baie de Lavaca au Texas (Bloom *et al.*, 1999). Cependant par rapport aux teneurs en mercure total données par Hines *et al.* (2001) pour des sédiments de surface du golfe de Trieste qui présentent une contamination similaire vis à vis du mercure que la baie de Kaštela, nous avons calculé un  $\log(K_d)$  correspondant qui pouvait atteindre une valeur de l'ordre de 6.80.



**Figure 5.24.** Evolution du coefficient de distribution  $\log(K_d)$  ( $HgT$  particulaire /  $HgT$  dissous), des pourcentages de cendres et de la fraction fine et des teneurs en carbone organique ( $Corg.$ ,  $g.kg^{-1}$ ) en fonction de la profondeur (cm).

Bloom *et al.* (1999) lors de leur étude ont montré que les valeurs de  $K_d$  déterminées pour le mercure total augmentaient linéairement avec la teneur en carbone organique et les pourcentages de particules fines contenues dans le sédiment. Si nous observons les profils de cette étude (Fig.5.24.), aucune tendance similaire ne peut être établie entre ces trois paramètres. Il ressort cependant qu'une forte similitude est mise en évidence entre les valeurs de  $K_d$  du mercure et les pourcentages de cendres calculées à partir des activités de radio-isotopes. Ainsi il apparaît que les plus faibles  $K_d$  déterminés en surface, traduisant un maximum de solubilité du mercure, correspondent en fait aux couches sédimentaires pour lesquelles la présence de cendres est minimale (environ 15 %).

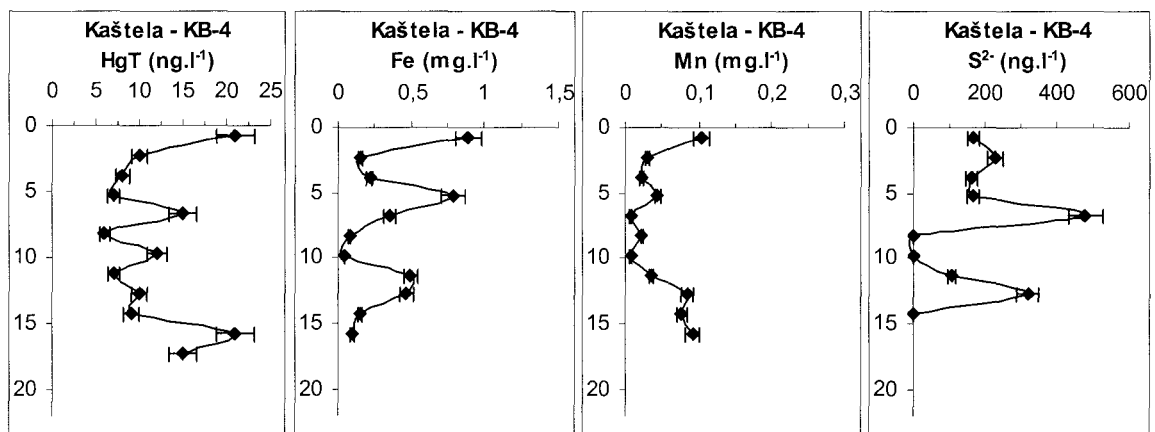


Les cendres de charbon sont constituées de particules fines très adsorbantes vis à vis des métaux. Il est tout à fait possible de penser que les valeurs importantes de  $\log(K_d)$  et la répartition du mercure entre les phases solides et dissoutes obtenues ici pour les sédiments de la baie de Kaštela sont liées à la présence de cendres dans le milieu.

Cette valeur importante de  $\log(K_d)$  implique que le mercure des sédiments de la baie de Kaštela est particulièrement associé à la phase particulaire. Les concentrations en méthylmercure particulaire sont cependant très importantes dans tous les échantillons analysés. Aussi il se peut que le mercure dissous seul ne régule pas la quantité de méthylmercure formée. Dans ce sens, Gilmour et al. (1998) ont en effet émis l'hypothèse de la mobilisation pour la formation de méthylmercure d'une part labile du mercure particulaire. Leermakers (1998) lors d'expériences d'incubation en laboratoire à partir de sédiments de l'estuaire de l'Escaut, a mis en évidence la formation de méthylmercure malgré de très faibles concentrations en mercure total dissous. L'auteur a alors également supposé une méthylation possible d'une forme de mercure labile associée à la phase solide du sédiment.

### 5.3.4.3. Relation avec les espèces dissoutes

Afin de mieux comprendre les facteurs pouvant réguler la distribution du mercure dissous total au sein de la carotte KB-4, nous avons présenté figure 5.25. les profils des différentes espèces dissoutes analysées en parallèle.



**Figure 5.25.** Evolution du mercure total ( $\text{ng.l}^{-1}$ ), du fer et manganèse ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) et du soufre réduit ( $\text{ng.l}^{-1}$ ) dissous en fonction de la profondeur (cm).

Au niveau de l'interface eau-sédiment, un maximum commun est mis en évidence entre le mercure, le fer et le manganèse dissous. La présence de mercure dans l'eau interstitielle du sédiment de surface est certainement liée à la dissolution des oxydes et hydroxydes de fer et manganèse (Gobeil et Cossa, 1993). Au delà des premiers centimètres de sédiment, peu de relations sont en revanche observées entre ces espèces et le mercure.

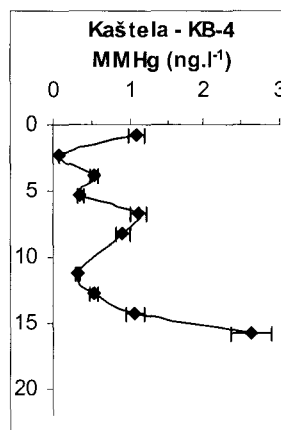
Nous remarquons que la deuxième augmentation en mercure dissous correspond relativement bien à une augmentation simultanée des sulfures. Nous pouvons supposer que cette présence de sulfures, importante à cet endroit précis de la carotte, a engendré une augmentation de la solubilité du mercure par formation de complexes polysulfurés reconnus comme étant solubles (Paquette et Helz, 1997).

Si la distribution du mercure dissous dans la première couche de sédiment semble être contrôlée par le cycle d'oxydoréduction des oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, au delà, sa répartition est dominée par la présence de sulfures dissous. Cependant, sauf pour les deux relations clairement établies et décrites ci-dessus, il est difficile d'expliquer de manière plus approfondie la distribution en mercure dissous observée lors de cette étude. Bien évidemment, une espèce ne peut permettre à elle seule d'expliquer sa distribution au sein du sédiment. Une donnée principale qui nous manque concerne le carbone organique dissous. Il a été rapporté une relation entre le mercure dissous et la matière organique (Bloom *et al.*, 1999). Aussi cette donnée nous aurait-elle peut-être permis d'expliquer de façon plus détaillée le profil de mercure présenté ici.

### 5.3.5. Méthylmercure dissous

#### 5.3.5.1. Distribution verticale

Parallèlement aux analyses de mercure total, les teneurs en méthylmercure ont été mesurées dans la phase dissoute de la carotte KB-4 prélevée en octobre 2001. Les résultats sont présentés figure 5.26.



**Figure 5.26.** Evolution des concentrations en méthylmercure dissous (MMHg)<sub>D</sub> en ng.l<sup>-1</sup> en fonction de la profondeur (cm).

Les concentrations mesurées pour l'ensemble de la carotte varient de 0.1 à 2.7 ng.l<sup>-1</sup>. D'après le profil présenté, des teneurs maximales de méthylmercure sont observées aux deux extrémités de la carotte, c'est à dire au niveau de l'interface eau-sédiment mais également à environ 15 cm de profondeur.

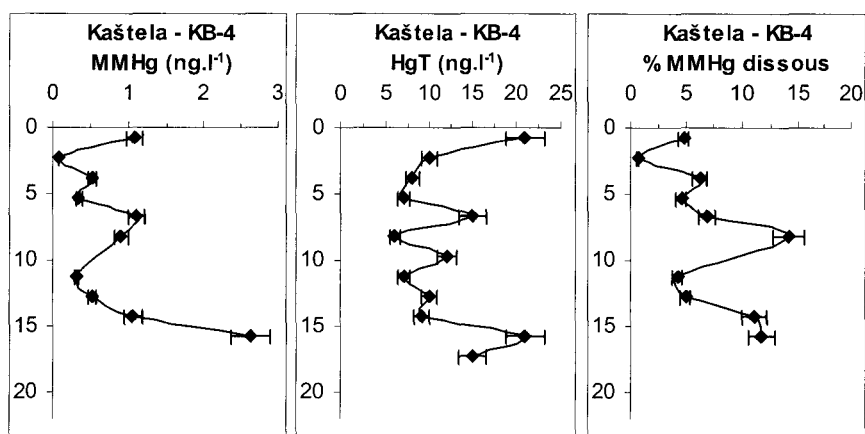
Horvat *et al.* (2001) rapportent pour la colonne d'eau de la baie de Kaštela des teneurs de méthylmercure dissous de l'ordre de  $0.011 \pm 0.006 \text{ ng.l}^{-1}$  soit en moyenne 10 à 250 fois moins importantes que celles déterminées lors de cette étude dans les eaux interstitielles des sédiments. Les concentrations de MMHg déterminées pour la carotte KB-4 sont du même ordre de grandeur que celles rapportées généralement dans la littérature (Cossa et Gobeil., 2000 ; Hines *et al.*, 2001 ; Covelli *et al.*, 2001 ; Gagnon *et al.*, 1996).

Elles sont également assez similaires à celles observées pour les deux vasières de l'estuaire de la Seine. Le maximum de  $2.7 \text{ ng.l}^{-1}$ , obtenu pour la carotte KB-4, est en effet à peine deux fois plus important que ceux mis en évidence pour les campagnes Dyva-2 ou Dyva-3 sur les vasières Nord et de Oissel respectivement. Nous remarquerons également, sur les trois profils, outre l'ordre de grandeur des concentrations, un comportement tout à fait similaire des couches superficielles avec un maximum au niveau de la surface de la colonne sédimentaire et une diminution rapide des teneurs dans la couche inférieure. La carotte de Kaštela KB-4 (octobre 2001) se distingue néanmoins des deux autres dans le bas de son profil. Alors que les eaux interstitielles des couches plus profondes de la Seine ne présentent pas de méthylmercure dissous, il apparaît que la distribution à Kaštela est inversée. Les concentrations maximales de mercure organique dans l'eau interstitielle y sont constatées en profondeur.

#### **5.3.5.2. Relation avec le mercure total dissous**

Les concentrations en méthylmercure dissous représentent, en fonction de la profondeur de 0.7 à 12 % du mercure total dissous (*Fig.5.27.*). Les pourcentages ainsi déterminés sont proches de ceux calculés pour l'estuaire de la Seine. Rappelons que les pourcentages obtenus pour la vasière Nord atteignaient au maximum une valeur d'environ 3.5 % pour les couches comprises entre 7 et 17 cm de profondeur. La vasière de Oissel montrait, quant à elle, des pourcentages allant jusqu'à 10 %, particulièrement dans les couches plus profondes. De façon générale, ils sont également du même ordre de grandeur que ceux rencontrés dans la littérature comme par exemple dans le golfe de Trieste (Covelli *et al.*, 2001) ou les Everglades en Floride (Gilmour *et al.*, 1998).

D'après le profil de pourcentages, nous pouvons observer que les proportions de MMHg ont tendance à augmenter progressivement en fonction de la profondeur (*Fig.5.27.*). La particularité de cette carotte est en effet liée à la présence importante de méthylmercure à la fois particulaire et dissous dans les couches sédimentaires plus profondes. Les pourcentages de méthylmercure dissous les plus importants (> 10 %) sont rencontrés au delà de 15 cm. Le profil de méthylmercure dissous dans cette partie du profil confirme ainsi la présence de méthylmercure particulaire plus importante en profondeur. Il est rare d'observer un tel phénomène dans la littérature.

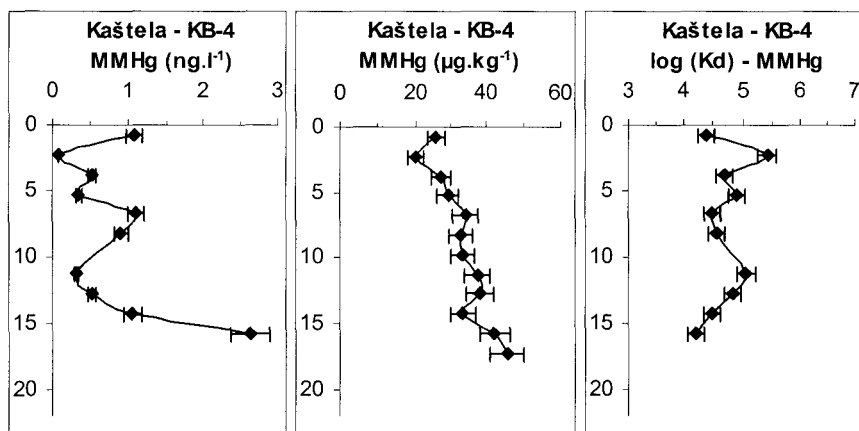


**Figure 5.27.** Evolution du méthylmercure, du mercure total ( $\text{ng.l}^{-1}$ ) et du pourcentage de méthylmercure (% MMHg) par rapport au mercure total dans la phase dissoute du sédiment en fonction de la profondeur (cm).

Les maximums de concentrations et de pourcentage de méthylmercure dissous sont rencontrés généralement dans la quasi-totalité des études au niveau des premières couches de sédiment entre 0 et 5 cm (Hines *et al.*, 2001 ; Covelli *et al.*, 2001 ; Gagnon *et al.*, 1996). Seuls Gagnon *et al.* (1996), dans le cas du fjord Saguenay au Canada, rapportent des valeurs importantes également en profondeur (15-20 cm) : pour des couches très anoxiques, les teneurs en méthylmercure dissous et particulaire sont respectivement de  $10 \text{ ng.l}^{-1}$  et  $30 \mu\text{g.kg}^{-1}$ , le pourcentage de MMHg atteignant alors 30 %.

### 5.3.5.3. Répartition du méthylmercure entre les phases solides et dissoutes

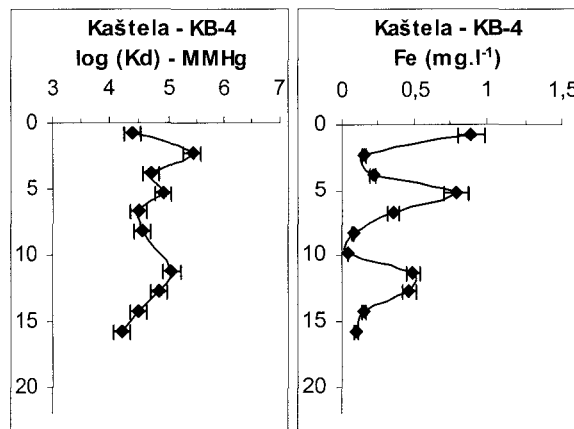
Les coefficients de distribution  $\log(K_d)$  relatifs au méthylmercure de la carotte KB-4 sont présentés figure 5.28.



**Figure 5.28.** Evolution du méthylmercure dissous ( $\text{ng.l}^{-1}$ ), particulaire ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) et du coefficient de distribution  $\log(K_d)$  (MMHg particulaire / MMHg dissous) en fonction de la profondeur (cm).

Les valeurs de  $\log(K_d)$ , calculées en fonction de la profondeur, varient globalement de 4.20 à 5.43 pour une valeur moyenne de  $4.71 \pm 1.86$ . Comme pour le mercure total, nous observons peu de méthylmercure dissous comparé à la teneur particulaire, ce qui implique des facteurs de répartition relativement importants tout le long de la colonne sédimentaire.

Pour les sédiments de l'estuaire de la Seine, les valeurs de  $\log(K_d)$  étaient comprises entre 2.6 et 4.1 pour la vasière Nord et de 3.0 à 4.0 pour la Vasière de Oissel. Les sédiments de la baie de Kaštela présentent ainsi un coefficient de distribution en moyenne 1.4 fois plus élevé que ceux de la Seine. Il est intéressant de noter que la même différence avait été notée vis à vis des coefficients de distribution du mercure total. Ces valeurs beaucoup plus fortes pour la baie de Kaštela s'expliquent une fois de plus par des concentrations particulières en méthylmercure très importantes (environ 20 à 30) bien que les teneurs dissoutes soient du même ordre de grandeur que celles de la Seine. Il apparaît que les valeurs rapportées ici sont également largement plus importantes que celles déterminées pour la baie de Lavaca au Texas ( $2.70 \pm 0.78$ ) par Bloom *et al.* (1999). De façon similaire au mercure total, nous avons calculé pour le golfe de Trieste à partir des données de Hines *et al.* (2001), un  $\log(K_d)$  pour le méthylmercure compris entre 3.6 et 4.1.



**Figure 5.29.** Evolution du coefficient de distribution  $\log(K_d)$  (MMHg particulaire / MMHg dissous) et du fer dissous ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) en fonction de la profondeur (cm).

Lors de la même étude, ces auteurs ont mis en évidence dans des carottes sédimentaires des valeurs minimales de  $\log(K_d)$  pour le MMHg au niveau des premières couches de sédiment où les teneurs en fer dissous étaient maximales. D'après les profils présentés (Fig.5.29.), nous pouvons observer un comportement tout à fait similaire pour la carotte KB-4 au niveau de l'interface eau-sédiment.

## 5.4. Comparaison des trois sites d'étude

La spéciation du mercure dans les phases dissoutes et solides de carottes sédimentaires d'origines diverses a été réalisée pour répondre aux questions posées au début de cette étude et rappelées ci-dessous :

1. Quels sont les facteurs qui contrôlent la distribution du mercure et du méthylmercure dans les phases solide et dissoute des sédiments des différents sites étudiés ?
2. Y a-t-il une relation entre les concentrations de méthylmercure observées et celles de mercure total particulaire ?
3. Si le mercure total est un facteur de contrôle sur la concentration et la distribution du méthylmercure, est-il le même pour les différents sites ?
4. Y a-t-il des facteurs communs de contrôle entre les sites ?
5. Et enfin quel site montre le potentiel de méthylation le plus important ? pourquoi ?

Pour cela, l'étude a été réalisée sur trois sites différents : les deux premiers étant situés dans l'estuaire de la Seine (France) pour les vasières Nord et de Oissel et le dernier dans la baie de Kaštela localisée sur le littoral de la mer Adriatique (Croatie). Les sédiments estuariens de la vasière Nord située dans une zone inter-tidale dans l'embouchure du fleuve de la Seine présentent la caractéristique d'être soumis en permanence à l'intrusion d'eaux salines. La vasière de Oissel, quant à elle, localisée dans la partie fluviale est une vasière constituée uniquement d'eaux douces. Elle est cependant au même titre que la vasière Nord découverte à l'air libre à chaque cycle tidal. Enfin les sédiments marins de la baie de Kaštela sont des sédiments qui restent en permanence immergés. L'intérêt d'une étude détaillée de ce site consiste en la très forte contamination qu'il présente vis à vis du mercure.

### 5.4.1. Spéciation du mercure dans les sédiments

#### 5.4.1.1. Distribution du mercure total particulaire

Les sédiments étudiés présentent globalement une contamination en mercure croissante entre la vasière Nord, la vasière de Oissel et enfin la baie de Kaštela (*Tab.5.10.*). La différence observée entre les deux sites de l'estuaire de la Seine est due à la présence à Oissel, d'une couche plus profonde (*Fig.4.14.*) pour laquelle les teneurs en mercure sont plus importantes (jusqu'à près de  $2.2 \text{ mg.Hg.kg}^{-1}$  comparée à  $0.6 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour les sédiments de surface). Les concentrations pour les sédiments de la baie de Kaštela sont en moyenne 30 fois supérieures à celles de l'estuaire de la Seine, résultat du rejet de mercure élémentaire dans la baie pendant 40 ans, issu de l'activité d'une usine de production de chlore et de soude.

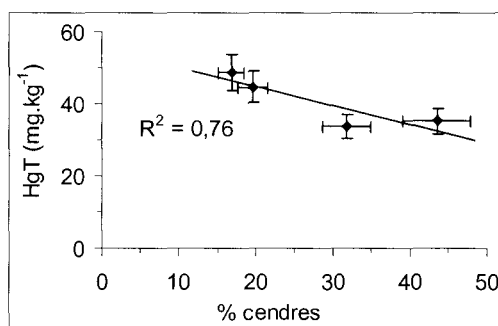
	HgT	MMHg	% MmHg
<b>Vasière Nord</b>			
Particulaire ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	90 – 970	0.10 – 1.10	0.04 – 0.17
	$600 \pm 190$	$0.60 \pm 0.20$	$0.10 \pm 0.03$
Dissous ( $\text{ng.l}^{-1}$ )	26.0 – 108.0	0.05 – 1.40	0.04 – 3.55
	$44.0 \pm 22.2$	$0.60 \pm 0.45$	$1.45 \pm 1.25$
Log $K_D$	3.81 – 4.44	2.59 – 4.08	
	$4.13 \pm 1.04$	$3.27 \pm 0.48$	
<b>Vasière de Oissel</b>			
Particulaire ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	390 – 2150	0.30 – 1.55	0.02 – 0.28
	$1060 \pm 600$	$0.80 \pm 0.40$	$0.11 \pm 0.09$
Dissous ( $\text{ng.l}^{-1}$ )	0.5 – 82.0	0.05 – 0.90	0.35 – 12.65
	$25.1 \pm 25.0$	$0.40 \pm 0.25$	$3.50 \pm 3.50$
Log $K_D$	3.81 – 6.45	3.03 – 4.03	
	$4.76 \pm 1.40$	$3.47 \pm 0.92$	
<b>Baie de Kaštela</b>			
Particulaire ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	3800 - 64800	4.0 - 45.7	0.01 - 0.35
	$27600 \pm 14500$	$26.4 \pm 10.1$	$0.11 \pm 0.06$
Dissous ( $\text{ng.l}^{-1}$ )	6.0 - 21.0	0.1 - 2.6	0.7 - 14.2
	$11.8 \pm 5.2$	$0.9 \pm 0.7$	$7.0 \pm 4.1$
Log $K_D$	6.24 - 6.95	4.20 - 5.43	
	$6.59 \pm 0.24$	$4.71 \pm 1.86$	

**Tableau 5.10.** Concentrations en mercure total et méthylmercure particulaires et dissous mesurées dans les sédiments des vasières de l'estuaire de la Seine et de la baie de Kaštela.

Nous avons pu noter lors de cette étude que les sédiments de surface de la baie (Fig.5.12.) présentent toujours une très forte teneur en mercure (moyenne d'environ  $40.0 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) et demeurent une source de contamination pour les sédiments environnants (Tab.5.5.). Nous avons également observé que les sédiments profonds du site, jusqu'à plus de 40 cm, montraient aussi des concentrations très importantes (parfois plus de  $60.0 \text{ mg.kg}^{-1}$ ).

Dans les sédiments de la Seine, la distribution du mercure total particulaire est contrôlée par la teneur en matière organique (Tab.4.5.). Le cas est particulièrement marqué pour les sédiments de la vasière Nord et la couche superficielle de la vasière de Oissel. Concernant ce site une influence des sulfures particulaires (CRS) sur la répartition du mercure a également été mise en évidence (Tab.4.5.). Lors des extractions spécifiques du mercure, nous avons vu que la présence de HgS était improbable dans les sédiments des trois sites étudiés. Aussi cette corrélation est certainement le résultat de la formation de complexes par adsorption entre les sulfures et le mercure et non la formation discrète de HgS.

Pour la baie de Kaštela, la distribution du mercure au sein du sédiment est très hétérogène et montre une corrélation importante avec le carbone minéral contenu dans le sédiment (Tab.5.6.). Nous avons mis en évidence, grâce à une étude des radio-nucléides (Fig.5.4.), que ce phénomène était le résultat de la présence, dans le milieu sédimentaire, de cendres de charbon (Fig.5.16.) utilisé comme énergie par le complexe industriel situé à proximité. Sur la figure 5.30. sont représentées les concentrations moyennes en mercure total particulaire déterminées pour chacune des quatre carottes étudiées en fonction du pourcentage moyen de cendres de charbon calculé.



**Figure 5.30.** Concentrations en mercure total particulaire (HgT, mg.kg<sup>-1</sup>) en fonction du pourcentage de cendres de charbon présentes dans chaque carotte prélevées (KB-1, KB-2-5).

Les cendres, moins concentrées en mercure, provoquent en fonction de leur proportion dans le sédiment une "dilution" de ce dernier, contrôlant ainsi les teneurs observées en mercure pour chaque échantillon.

#### 5.4.1.2. Distribution du mercure total dissous

Les teneurs en mercure total dissous apparaissent du même ordre de grandeur d'un site à l'autre (Tab.5.10.) malgré la grande différence observée pour les teneurs particulaires. La distribution verticale (Fig.4.22. : Fig.5.22.) est en revanche différente d'un site à l'autre montrant que les conditions régulant la quantité de mercure dissous dans les eaux interstitielles varient en fonction du type de sédiment considéré. De façon générale, il apparaît que les profils de mercure dissous ne suivent pas ceux établis pour le particulaire (Fig.5.23. ; Fig.4.23.). Il ne s'agit évidemment pas d'un simple équilibre entre les deux phases.

Pour la vasière de Oissel, la présence de mercure total dissous a été observée dans le haut du profil sédimentaire uniquement (0-15 cm). La distribution sur ce site du mercure dans les eaux interstitielles du sédiment est nettement influencée par les cycles d'oxydoréduction du fer et du manganèse (Fig.4.24.). Sur la vasière Nord, nous supposons dans la partie anoxique du sédiment (15-30 cm), où les présences de sulfures particuliers et mercure dissous sont les plus importantes, la solubilisation de ce dernier par formation de complexes polysulfurés (Fig.4.24.).



Pour la baie de Kaštela, des concentrations plus importantes de mercure au niveau de l'interface eau-sédiment ont été attribuées à la dissolution des oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse. Au delà, il apparaît que la distribution du mercure total dissous serait plus ou moins contrôlée par les sulfures (Fig. 5.25.).

#### 5.4.1.3. Distribution du méthylmercure particulaire

Comme pour le mercure total, les sédiments présentent une concentration croissante en méthylmercure particulaire entre la vasière Nord, la vasière de Oissel et la baie de Kaštela (Tab.5.10.). Les concentrations en mercure organique déterminées pour ce dernier sont ainsi environ 30 fois supérieures à celles des deux vasières de l'estuaire de la Seine, qui montrent des teneurs assez similaires l'une de l'autre.

La distribution du méthylmercure particulaire dans les sédiments de la vasière Nord montrent globalement une corrélation moyenne avec celle du carbone organique (Tab.4.7.). Concernant la vasière de Oissel, nous avons noté que le méthylmercure est particulièrement associé à la matière organique au niveau de l'interface eau-sédiment (couche plus oxygène ; Fig.4.21.) et qu'au delà, la distribution semble être plus liée aux sulfures particuliers (AVS et CRS).

Toujours pour les sédiments de la Seine, les concentrations maximales sont généralement observées dans la couche superficielle du sédiment entre 0-15 cm. Le phénomène est plus marqué pour la vasière de Oissel contrairement à la vasière Nord qui montre des concentrations plus homogènes le long de la colonne sédimentaire (Fig.4.19.). C'est dans cette même couche superficielle, que l'activité bactérienne de sulfato-réduction (TSR, Taux de Sulfato-Réduction) et la présence de bactéries sulfato-réductrices (BSR) a été mise en évidence. Aussi il apparaît une bonne corrélation entre l'activité des bactéries (TSR) et la quantité moyenne de méthylmercure particulaire (Tab.5.11.) ce qui tendrait à prouver une influence des bactéries sur la formation de méthylmercure dans ces deux sédiments.

Carotte	TSR max. <sup>(1)</sup> (nmol.cm <sup>-3</sup> .j <sup>-1</sup> )	(MMHg) <sub>p</sub> 0-15 cm (µg.kg <sup>-1</sup> )
Dyva-1	110 - 150	0.71 ± 0.11
Dyva-2	140 - 175	0.73 ± 0.21
Dyva-3	200 - 300	1.30 ± 0.24
Dyva-5	85 - 100	0.72 ± 0.34

**Tableau 5.11.** Comparaison des teneurs moyennes en méthylmercure particulaire (MMHg, µg.kg<sup>-1</sup>) et des taux de sulfato-réduction (TSR, nmol.cm<sup>3</sup>.j<sup>-1</sup>) mesurés dans les carottes de l'estuaire de la Seine <sup>(1)</sup> données de Boust et al., 2002).

Pour la baie de Kaštela, nous avons observé la présence de quantités importantes de méthylmercure particulaire sur toute la colonne sédimentaire (parfois jusqu'à 40 cm) et une augmentation générale des teneurs de l'interface eau-sédiment jusqu'à au moins 20 cm de profondeur (Fig.5.18.).

L'excès de carbone organique dans les sédiments et la présence importante de méthylmercure ont fait que nous n'avons observé aucune corrélation nette entre ces deux espèces (Fig.5.20. ; Tab.5.9.). La particularité du sédiment de Kaštela est de montrer, en revanche, une relation systématique entre le méthylmercure et les sulfures particuliers (quantifiés en tant que AVS ; Fig.5.21.). Ces derniers sont reconnus comme de bons indicateurs de l'activité bactérienne de sulfato-réduction. Si nous considérons les bactéries sulfato-réductrices comme l'un des principaux agents de méthylation du mercure au sein des sédiments, cette forte relation suggérerait alors que la production *in-situ* de mercure organique contrôle sa distribution dans le sédiment. Il se peut cependant que la corrélation établie soit simplement le résultat d'une adsorption sélective du MMHg avec les AVS.

La comparaison des teneurs en méthylmercure particulaire dans les couches de surface (0-5 cm) des trois carottes de la baie de Kaštela, nous a permis de mettre en évidence une influence saisonnière sur la méthylation du mercure. Les concentrations obtenues ont été plus importantes en juin qu'en octobre ou février, résultat d'une méthylation peut être plus importante pendant les mois de printemps et d'une déméthylation favorisée pour les plus faibles températures hivernales. A cause du caractère réducteur (potentiels d'oxydoréduction largement négatifs) du sédiment dans la couche superficielle, nous avons supposé également que les plus faibles concentrations de méthylmercure observées en surface (par rapport à celles des couches plus profondes) pouvaient s'expliquer par des phénomènes de diffusion du méthylmercure vers la colonne d'eau.

#### **5.4.1.4. Distribution du méthylmercure dissous**

La gamme de concentration en méthylmercure dissous déterminées dans les carottes de cette étude est comparable d'un sédiment à l'autre (Tab.5.10.). Elles sont globalement, pour les trois sites, plus importantes en surface de la colonne sédimentaire. Le profil de la baie de Kaštela montre cependant un accroissement des concentrations plus en profondeur (15-20 cm). La distribution du méthylmercure dissous, suit, de façon générale, assez bien celle observée pour la phase particulaire. Pour la baie de Kaštela et la vasière de Oissel, il apparaît également une correspondance entre les profils de méthylmercure et de mercure total dans les eaux interstitielles. Pour la vasière Nord en revanche, un inversement des deux profils est visible entre la couche superficielle du sédiment (0-15 cm) et celle plus profonde (15-30 cm).

En considérant les profils de méthylmercure dissous comme l'image instantanée de la production nette de méthylmercure (même si des phénomènes de diffusion peuvent avoir lieu), il apparaît, pour les sédiments de l'estuaire de la Seine, que la méthylation serait effective essentiellement dans la couche superficielle du sédiment (0-15 cm) où les activités bactériennes de dégradation de la matière organique et de sulfato-réduction sont mises en évidence et où le fer et le manganèse sont encore présents dans l'eau interstitielle.

Pour la baie de Kaštela, la présence de méthylmercure dissous à la fois en surface et dans le fond de la carotte, tendrait à prouver, au contraire des vasières de la Seine, que la méthylation du mercure est possible tout le long de la colonne sédimentaire, y compris dans les couches les plus profondes (20 cm).

#### 5.4.2. Facteurs de contrôle de la méthylation

Les sédiments étudiés sont, de façon générale, riches en matière organique (Tab.5.12.) et ont montré une anoxie systématique au delà des premiers centimètres de profondeur. Une activité de dégradation de la matière organique et de sulfato-réduction a également été mise en évidence et ce pour les trois types de sédiment. En fonction des connaissances actuelles sur les processus de méthylation du mercure (Chapitre 1), les conditions environnementales rencontrées dans cette étude sont favorables à la production de méthylmercure, les concentrations observées en témoignent (Tab.5.12.). Quels sont alors les facteurs de régulation de la quantité de méthylmercure dans ces sédiments?

	Vasière Nord	Vasière de Oissel	Baie de Kaštela
<b>HgT</b> (mg.kg <sup>-1</sup> )	0.60 ± 0.20	1.10 ± 0.60	32.5 ± 12.0
<b>MMHg</b> (µg.kg <sup>-1</sup> )	0.60 ± 0.20	0.80 ± 0.40	31.0 ± 8.0
<b>% MMHg</b>	0.10 ± 0.03	0.11 ± 0.10	0.10 ± 0.04
<b>Corg.</b> (g.kg <sup>-1</sup> )	18.4 ± 5.7	29.8 ± 10.6	53.0 ± 5.50
<b>AVS + CRS</b> (mg S.kg <sup>-1</sup> )	3040 ± 1850	1500 ± 480	5170 ± 2240

**Tableau 5.12.** Teneurs moyennes en mercure total (HgT, mg.kg<sup>-1</sup>), méthylmercure (MMHg, µg.kg<sup>-1</sup>), carbone organique (Corg., g.kg<sup>-1</sup>) et sulfures particuliers (AVS + CRS, mg S.kg<sup>-1</sup>) dans les sédiments des trois sites d'étude.

##### 5.4.2.1. Contrôle de la méthylation par les sulfures

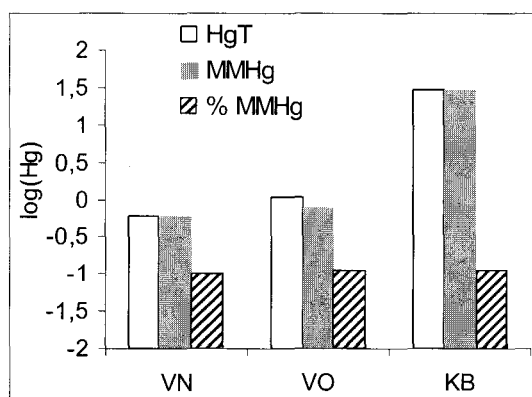
Pour les deux vasières de l'estuaire de la Seine, la présence de méthylmercure est plus faible dans la couche plus profonde de la colonne sédimentaire, au delà de 15-20 cm. Il apparaît que cette diminution est accompagnée simultanément d'une augmentation des teneurs en sulfures particuliers dans les deux cas (Fig.4.28.). Pour la carotte de la vasière Nord, une teneur limite de sulfures est déterminée entre 900 et 1300 mg S.kg<sup>-1</sup> pour les AVS et entre 1600 et 3000 mg S.kg<sup>-1</sup> pour les CRS, à partir de laquelle les concentrations en méthylmercure commencent à diminuer. De la même façon, pour la carotte de la vasière de Oissel, nous définissons des concentrations limites de 700 mg S.kg<sup>-1</sup> pour les AVS et de 900 à 1300 mg S.kg<sup>-1</sup> pour les CRS.

Les concentrations plus faibles de méthylmercure en profondeur peuvent être le résultat d'une déméthylation favorisée dans les milieux riches en sulfures. Certains auteurs ont en effet déjà démontré la dégradation du méthylmercure (Craig et Moreton, 1986) aboutissant à la formation de sulfures mercuriques et de diméthylmercure (Eq.1.2.). Bartlett et Craig (1981) ont défini pour des sédiments de la rivière Clyde, une concentration optimale de sulfures particulaires de l'ordre de  $5800 \text{ mg S.kg}^{-1}$ . Craig et Moreton (1986) ont déterminé pour différents estuaires plus ou moins contaminés, une limite qui variait de 2000 à  $3000 \text{ mg S.kg}^{-1}$ . Il est intéressant de voir dans le cadre de notre étude que les valeurs de sulfures à partir desquelles le méthylmercure diminue sont proches de celles déterminées par ces auteurs (AVS + CRS pour la vasière Nord =  $2500 - 3300 \text{ mg.kg}^{-1}$  et pour la vasière de Oissel =  $1600 - 2000 \text{ mg.kg}^{-1}$ ).

Pour la baie de Kaštela, nous remarquons que les concentrations en sulfures particulaires sont élevées et dépassent fréquemment cette limite établie à 2000 à  $3000 \text{ mg S.kg}^{-1}$ . Une présence trop importante ne semble pas interférer sur les concentrations en méthylmercure particulaire. Les concentrations en sulfures dissous sont cependant très faibles ce qui permet peut être d'expliquer que nous ayons de fortes teneurs de méthylmercure malgré l'importance des teneurs en sulfures particulaires.

#### 5.4.2.2. Contrôle de la méthylation par le HgT

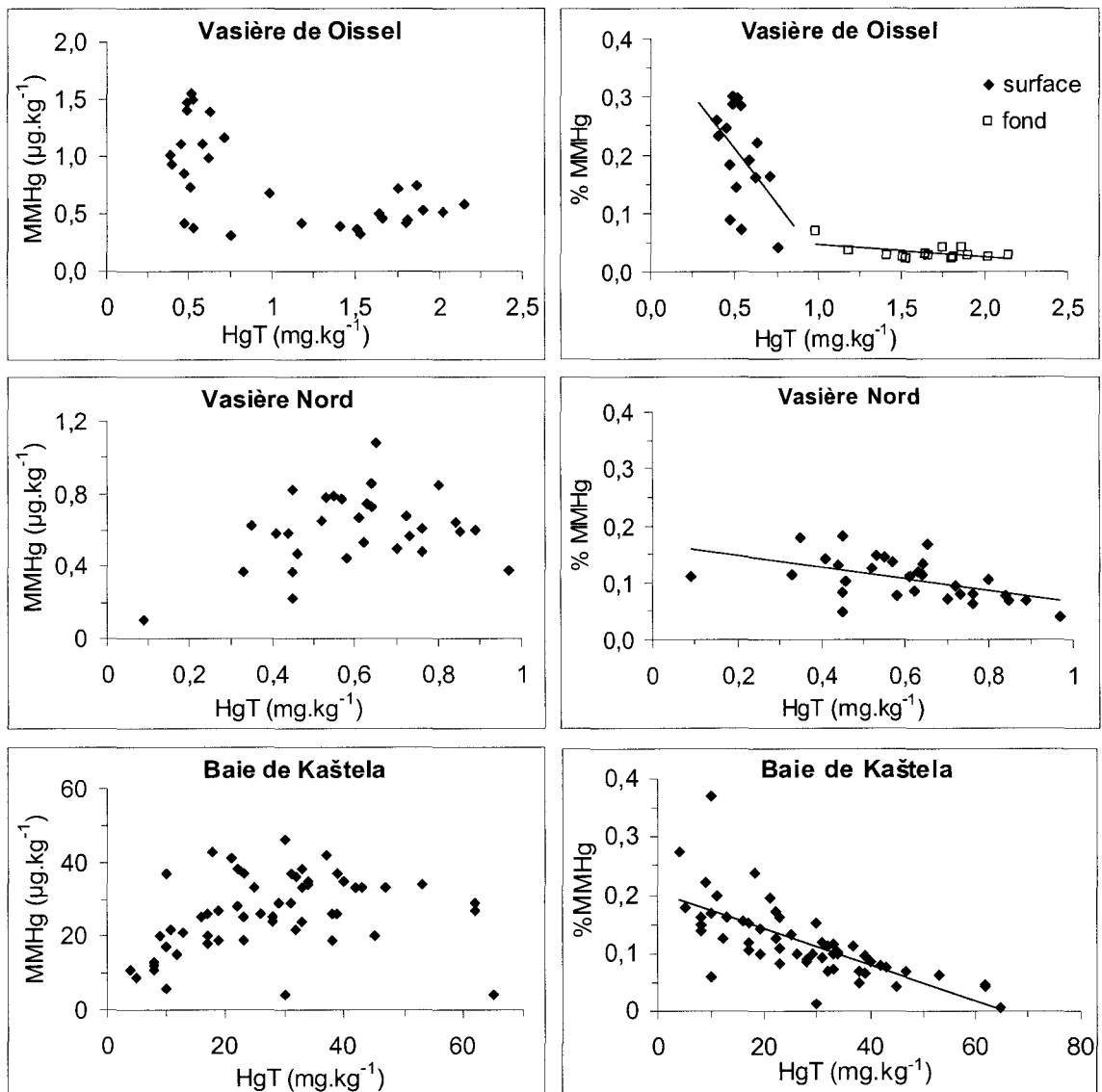
Il est important de noter que, quel que soit, le site considéré malgré les teneurs variables de méthylmercure et de mercure total particulaires, le mercure organique représente de façon systématique 0.1 % du mercure total (Fig.5.31. ; Tab.5.12.). Dans les sédiments de chaque site, en fonction de la concentration en mercure total particulaire, nous aurions donc un équilibre entre les processus de méthylation et de déméthylation qui résulterait en un pourcentage de MMHg toujours constant.



**Figure 5.31.** Concentrations en mercure total (HgT,  $\text{mg.kg}^{-1}$ ) et méthylmercure particulaires (MMHg,  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) et pourcentages de méthylmercure (% MMHg) pour les trois sites (VN, vasière Nord ; VO, vasière de Oissel ; KB, baie de Kaštela).

Sur le graphique suivant (Fig.5.32.) nous avons présenté les quantités de MMHg mesurées dans le sédiment en fonction de celle en mercure total particulaire. En parallèle sont aussi exposés les pourcentages de MMHg en fonction de la teneur en mercure total particulaire.





**Figure 5.32.** Concentrations et pourcentages de méthylmercure particulaire (MMHg,  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) en fonction de la teneur en mercure total particulaire (HgT,  $\text{mg.kg}^{-1}$ ).

Pour les sédiments de la vasière Nord, nous pouvons noter que les teneurs en méthylmercure montrent une tendance à augmenter progressivement avec les concentrations en mercure total particulaire (Fig.5.32.). Cependant au delà d'une certaine concentration (entre 0.5 et 0.7  $\text{mg.kg}^{-1}$ ), la progression du méthylmercure comparée à celle du mercure total semble ralentie. Il apparaît que les teneurs en méthylmercure atteignent un palier dont la concentration maximale est comprise entre 0.7 et 0.8  $\text{mg MMHg.kg}^{-1}$ . Pour la vasière de Oissel, deux couches distinctes ont été définies. Nous notons que pour des concentrations en mercure total particulaire inférieures à 1.0  $\text{mg.kg}^{-1}$ , les teneurs en méthylmercure correspondantes sont variables et maximales (entre 0.75 et 1.50  $\text{mg.kg}^{-1}$ ). En revanche pour des concentrations en mercure total supérieures, les teneurs en mercure organique sont plus faibles. La méthylation, dans ce cas, n'est peut être pas seulement ralentie : des phénomènes de déméthylation sont peut être également favorisés.

Les sédiments de la baie de Kaštela montrent un comportement assez similaire à celui mis en évidence pour ceux de la vasière Nord. La teneur en méthylmercure augmente régulièrement jusqu'à une valeur limite comprise entre 20 et 40 mg Hg.kg<sup>-1</sup> à partir de laquelle un palier d'une valeur moyenne de 30 µg MMHg.kg<sup>-1</sup> est atteint.

Pour chaque site, il semblerait que nous ayons donc une gamme très limitée de concentrations en mercure total particulaire pour laquelle : (i) la production de MMHg est proportionnelle avec (HgT)<sub>P</sub> et (ii) au delà de laquelle la méthylation est fortement ralentie (palier des teneurs de MMHg) et où les processus de déméthylation peuvent même devenir plus importants (diminution des teneurs de MMHg). Cette influence négative de la teneur en mercure total sur la quantité de méthylmercure présente dans le sédiment est particulièrement visible si nous considérons les pourcentages de MMHg particulaire (Fig.5.32.). Gilmour et Henry (1991) ont observé que de fortes teneurs en mercure inorganique entraînaient la diminution de la production de MMHg, voire même la déméthylation. Chen *et al.* (1996), lors d'ajouts dosés de HgCl<sub>2</sub> à des sédiments, ont rapporté une augmentation des taux de méthylation du mercure jusqu'à une concentration équivalente de mercure total particulaire égale à 15.3 mg.kg<sup>-1</sup>. Cela permettrait d'expliquer que le MMHg est inversement corrélé au mercure total particulaire pour les carottes qui, sur un site donné, présentent des concentrations plus importantes. La même hypothèse expliquerait également que les niveaux de concentration de méthylmercure représentent indépendamment du site, un pourcentage de 0.1 % du mercure total.

D'après les profils établis, la gamme de concentration limite en mercure total particulaire à partir de laquelle les teneurs de méthylmercure semblent atteindre un palier n'est pas la même d'un site à l'autre. Une hypothèse consisterait à y voir une certaine adaptation du milieu à la contamination ambiante en mercure. Si nous considérons toujours les bactéries sulfato-réductrices comme des agents de la méthylation, la population présente dans la baie de Kaštela pourrait avoir développé une tolérance ou une résistance aux espèces mercurielles.

### 5.4.3. Potentiel de méthylation

Nous remarquons qu'entre les sites, la même gamme de concentrations de sulfures particulaires a été déterminée. Cependant, bien que les concentrations de mercure et méthylmercure dissous soient analogues entre les sites, les concentrations de méthylmercure particulaire sont très différentes, entre la baie de Kaštela et les vasières de l'estuaire de la Seine.

En admettant que les pourcentages de méthylmercure déterminés représentent la capacité de méthylation du site considéré, les sédiments de surface de la vasière de Oissel qui présentent les pourcentages les plus importants (Fig.5.32.) constitueraient alors, parmi les sites étudiés, le lieu privilégié de formation de méthylmercure. Il apparaît cependant que les concentrations particulaires de MMHg maximales observées sont associées aux sédiments de la baie de Kaštela. Rappelons également que cette dernière présente un potentiel apparent de méthylation plus en profondeur.

La spéciation réalisée dans cette étude nous a permis de déterminer les concentrations en méthylmercure de différents échantillons sédimentaires. Les teneurs observées ne représentent cependant que le résultat net des deux processus de méthylation et déméthylation qui peuvent avoir lieu simultanément dans le sédiment. A partir des seules concentrations de méthylmercure, il est ainsi difficile de déterminer quel site étudié présente le potentiel de méthylation le plus important. Pour cela, il serait nécessaire d'entreprendre des mesures de taux de méthylation, mais également de déméthylation. Il se peut, par exemple, que les plus faibles concentrations observées dans les vasières de la Seine soient liées à une déméthylation (oxydative ou photochimique) particulièrement efficace dans la couche superficielle du sédiment qui est régulièrement émergée et donc soumise à l'air et à la lumière.

## Conclusion générale

---

Ce travail de thèse se proposait de contribuer à une meilleure compréhension du comportement des espèces mercurielles au sein des sédiments aquatiques. L'objectif était plus particulièrement de mettre en évidence les paramètres environnementaux qui régulent la distribution et la spéciation du mercure dans les différentes phases sédimentaires (particulaires et eaux interstitielles) et de déterminer les facteurs de contrôle des processus de méthylation. Nous avons eu pour cela une approche analytique, avec le développement d'extractions spécifiques, et une approche plus environnementale avec l'étude de divers sédiments naturels. Dans un premier temps, nous avons mis au point une séquence d'extractions spécifiques du mercure associé à la phase solide du sédiment pour déterminer et quantifier ses associations avec les sulfures particulaires. Nous avons, en parallèle, étudié des carottes sédimentaires en provenance de trois sites différents (de l'estuaire de la Seine et de la baie de Kaštela) dans le but d'évaluer l'influence des cycles du soufre et du carbone sur la méthylation du mercure.

Toutes les études sur les processus de méthylation dans les environnements sédimentaires sont basées sur la quantification du méthylmercure particulaire. Cependant, la détermination analytique même du méthylmercure est loin d'être acquise. Les progrès analytiques permettent continuellement d'abaisser les limites de détection, néanmoins le conditionnement de l'échantillon et son traitement au préalable sont des étapes primordiales qu'il est nécessaire de maîtriser. Les premiers essais réalisés dans le cadre de ce travail ont montré l'influence du conditionnement du sédiment sur les résultats d'analyse du méthylmercure (MMHg). Ces résultats sont le début d'une étude qu'il sera nécessaire de poursuivre pour comprendre l'influence de la présence d'oxygène ou d'espèces réduites tels que les sulfures pendant l'étape d'isolation spécifique du méthylmercure. Nous pourrions alors aborder le problème du conditionnement de l'échantillon afin de savoir si l'étape d'isolation pour l'analyse du méthylmercure doit être réalisée à partir de sédiments humides conservés sous atmosphère inerte ou pas.



Pour comprendre le comportement du mercure dans les sédiments et pour déterminer ses associations avec les différentes phases solides composant le sédiment, des extractions spécifiques sont couramment utilisées. Grâce à des ajouts dosés de mercure sous forme divalente ( $\text{Hg}^{2+}$ ) ou de (méta)cinabre ( $\text{HgS}$ ), lors d'extractions par différents acides (acide chlorhydrique et nitrique), nous avons pu mettre en évidence les différents artéfacts qu'impliquent de telles extractions pour des sédiments anoxiques. Alors que l'acide chlorhydrique 1M entraîne des phénomènes de réadsorption systématique du mercure libéré, HCl 6M présente en revanche une dissolution non-sélective du mercure, en provoquant la dissolution de  $\text{HgS}$  éventuellement présent dans le sédiment. Pour des sédiments estuariens ou marins, la dissolution du  $\text{HgS}$  lors d'extractions dans l'acide nitrique concentré ( $\text{HNO}_3$ ) a été également démontrée. Il apparaît cependant que ce même acide peut être employé à cet effet, à condition que les sédiments aient été extraits au préalable avec de l'eau milli-Q, pour éliminer les chlorures. L'utilisation de l'acide nitrique dans ce cas permet de récupérer dans la phase résiduelle la part de mercure sous forme de  $\text{HgS}$ . L'application de cette séquence d'extractions sur nos sédiments a permis de mettre en évidence l'absence de mercure sous forme de  $\text{HgS}$ , malgré la forte présence de sulfures.

Dans un dernier temps, l'étude de carottes sédimentaires de trois sites différents, nous a permis de mieux comprendre le comportement du mercure au sein des sédiments aquatiques. Dans l'estuaire de la Seine, la distribution du mercure total particulaire ( $\text{HgT}$ )<sub>p</sub> apparaît contrôlée par les teneurs en carbone organique. Nous avons pu observer une influence conjointe de la matière organique et des sulfures sur les sédiments de la vasière de Oissel et de la baie de Kaštela. Dans les eaux interstitielles de la couche superficielle de la vasière de Oissel et de la baie de Kaštela, la présence de mercure dissous semble liée à la dissolution des oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse. Dans les couches plus profondes, nous avons supposé que la distribution du mercure total dissous est plutôt contrôlée par les sulfures. Le méthylmercure dissous et particulaire serait étroitement lié à l'activité des bactéries sulfato-réductrices (BSR). La méthylation semble s'effectuer dans la couche superficielle (0-15 cm) du sédiment, là où l'activité maximale et la présence importante des BSR a été montrée. Nous supposons par contre que la méthylation dans les sédiments de la baie de Kaštela s'effectue également sur une plus grande profondeur (20 cm). Le fait le plus intéressant est la mise en évidence pour les trois sites d'une gamme de concentration en mercure total pour laquelle les teneurs de méthylmercure augmentent progressivement avec celles de mercure particulaire et au delà de laquelle la quantité de méthylmercure atteint un palier. Cette limite n'est cependant pas la même entre les sites prouvant peut être une adaptation de la population bactérienne à la concentration en mercure.

Pour compléter ce travail, il serait intéressant de développer l'étude des taux de méthylation et de déméthylation en utilisant des isotopes du mercure et du carbone. D'autres axes de recherche pourraient être développés : (i) une étude sur la matière organique et le mercure associé dans les phases liquides (carbone organique dissous) et solides (acides humiques et fulviques) ou encore (ii) l'étude, en collaboration avec des microbiologistes, des populations bactériennes et des gènes spécifiques à la tolérance et résistance au mercure.

# Bibliographie

---

AFNOR (1990). Dosage des ions sulfates – méthode néphélométrique ; Norme AFNOR NFT 90-040 (septembre 1986). *Eaux Méthodes d'Essais*, AFNOR ed., 191-194.

Avoine J. (1981). L'estuaire de la Seine : sédiments et dynamique sédimentaire, pp. 236. Thèse de doctorat, Université de Caen, Caen.

Baeyens W., Leermakers M., Molina R., Holsbeek L. and Joiris C. R. (1999). Investigation of headspace and solvent extraction methods for the determination of dimethyl- and monomethylmercury in environmental matrices. *Chemosphere*, 39(7), 1107-1117.

Baeyens W., Mailmen C., Muhaya B. and Leermakers M. (1998). Behaviour and speciation of mercury in the Scheldt estuary (water, sediments and benthic organisms). *Hydrobiologia*, 366, 63-79.

Barisic D., Vertacnik A., Lulic S., Mihelcic G., Sondi I., Juracic M., Prohic E. and Cramic R. (1996). Radioecological characteristics of recent marine sediments of the Adriatic sea. *International seminar on the use of isotope techniques in marine studies*. Athens, Greece.

Barnett M. O., Turner R. R. and Singer P. C. (2001). Oxidative dissolution of metacinnabar (-HgS) by dissolved oxygen. *Applied Geochemistry*, 16, 1499-1512.

Barnett M. O., Harris L. A., Turner R. R., Stevenson R. J., Henson T. J., Melton R. C. and Hoffman D. P. (1997). Formation of mercury in soil. *Environmental Science and Technology*, 31(11), 3037-3043.

Bartlett P. D. and Craig P. J. (1981). Total mercury and methylmercury levels in british estuarine sediments - II. *Water Research*, 15, 37-47.

Benoit J. M., Gilmour C. C. and Mason R. P. (2001). The influence of sulfide on solid-phase mercury bioavailability for methylation by pure cultures of *Desulfobulbus propionicus* (1pr3). *Environmental Science and Technology*, 35, 127-132.

Benoit J. M., Gilmour C. C., Mason R. P. and Heyes A. (1999). Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. *Environmental Science and Technology*, 33, 951-957.

Benoit J. M., Gilmour C. C., Mason R. P. and Riedel G. S. (1998). Behavior of mercury in the Patuxent river estuary. *Biogeochemistry*, 40(2), 249-265.

Biester H., Gosar M. and Covelli S. (2000). Mercury speciation in sediments affected by dumped mining residues in the drainage area of the Idrija mercury mine, Slovenia. *Environmental Science and Technology*, 34(16), 3330-3336.

Bilinski H., Franciskovic-Bilinski S., Kwokal, Z. and Branica M. (2001). Comparison of two mercury polluted coastal environments in the Adriatic Sea. *RMZ - Materials and Geoenvironment*, 48(1), 226-228.

Billon G. (2001). Géochimie des métaux et du soufre dans les sédiments des estuaires de la Seine et de l'Authie, pp. 205. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Villeneuve d'Ascq.

Billon G., Ouddane B. and Boughriet A. (2001). Chemical speciation of sulfur compounds in surface sediments from three bays (Fresnaye, Seine and Authie) in northern France, and identification of some factors controlling their generation. *Talanta*, 53, 971-981.

Birkett J. W., Noreng J. M. K. and Lester J. N. (2002). Spatial distribution of mercury in the sediments and riparian environment of the river Yare, Norfolk, UK. *Environmental Pollution*, 116, 65-74.

Bloom N. S., Katon J. and Kim C. S. (2000). Use of selective extraction to assess the bioavailability of inorganic mercury in sediments and soils. *ESPR – Environmental Science and Pollution Research*, Abstracts 7<sup>th</sup> FECS Conference, p.18.

Bloom N. S., Gill G. A., Cappellino S., Dobbs C., Shea L. M., Driscoll C., Mason R. and Rudd J. (1999). Speciation and cycling of mercury in Lavaca Bay, Texas, sediments. *Environmental Science and Technology*, 33, 7-13.

Bloom N. S., Colman J. A. and Barber L. (1997). Artifact formation of methyl mercury during aqueous distillation and alternative techniques for the extraction of methyl mercury from environmental samples. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 358, 371-377.

Bloom N. S. (1989). Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with cold vapour atomic fluorescence detection. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 46, 1131-1139.

Bloom N. and Fitzgerald W. F. (1988). Determination of volatile mercury species at the picogram level by low-temperature gas chromatography with cold-vapour atomic fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta*, 208, 151-161.

Bodineau L. (1996). Etude de la matière organique (constituants élémentaires et composés lipidiques) en Manche et dans l'estuaire de la Seine, pp. 220. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Villeneuve d'Ascq.

Bogner D. (1996). Surface sediments and influence of the physico-chemical characteristics of the sediments on the distribution of the heavy metals in the Kastela bay, pp. 105. Thèse de doctorat, Université de Zagreb, Zagreb (Croatie).

Boust D., Douville E., Leclec G., Rozet M. and Solier L. (2002). Etude des variations du taux de sulfato-réduction sur deux vasières estuariennes. *Rapport annuel d'avancement des travaux du Programme scientifique Seine-Aval II*.

Boust D. (1981). Les métaux traces dans l'estuaire de la Seine et ses abords, pp. 207. Thèse de doctorat, Université de Caen, Caen.

- Burkstaller J. E., McCarty P. L. and Parks G. A. (1975). Oxidation of cinnabar by iron(III) in acid mine waters. *Environmental Science and Technology*, 9, 676-678.
- Caille N. (2002). Mobilité et phytodisponibilité du mercure dans les dépôts de sédiment de curage, pp. 167. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Canfield D. E., Raiswell R., Westrich J. T., Reaves C. M. and Berner R. A. (1986). The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chemical Geology*, 54, 149-155.
- Chen Y., Bozongo J. C. and Miller G. C. (1996). Levels of methylmercury and controlling factors in surface sediments of the Carson river system, Nevada. *Environmental Pollution*, 92, 281-288.
- Ciglonecki I. and Cosovic B. (1997). Electrochemical determination of thiosulfate in seawater in the presence of elemental sulfur and sulfide. *Electroanalysis*, 9(10), 1-7.
- Claisse D., Cossa D., Bretaudeau-Sanjuan G., Touchard G. and Bombled B. (2001). Methylmercury in molluscs along the French coast. *Marine Pollution Bulletin*, 42(4), 329-332.
- Clarkson T. W. (1992). Mercury : major issues in environmental health. *Environmental Health Perspectives*, 100, 31-38.
- Compeau G. C. and Bartha R. (1987). Effect of salinity on mercury methylating activity of sulfate reducing bacteria in estuarine sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 53, 261-265.
- Compeau G. C. and Bartha R. (1985). Sulfate reducing bacteria : principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment. *Applied and Environmental Microbiology*, 50, 498-502.
- Compeau G. C. and Bartha R. (1984). Methylation and demethylation of mercury under controlled redox, pH and salinity conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 48, 1203-1207.
- Cooper D. C. and Morse J. W. (1998a). Extrability of metal sulfide minerals in acidic solutions : application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediment. *Environmental Science and Technology*, 32, 1076-1078.
- Cooper D. C. and Morse J. W. (1998b). Biogeochemical controls on trace metal cycling in anoxic marine sediments. *Environmental Science and Technology*, 32, 327-330.
- Coquery M. (1994). Biogéochimie du mercure en milieu estuarien et côtier, pp. 270. Thèse de doctorat, Université Paris 6, Paris.
- Cornwell J. C. and Sampou P. A. (1995). Environmental controls on iron sulfide mineral formation in a coastal plain estuary. *Geochemical transformations of sedimentary sulfur*, Vairavamurthy and Schoonen ed., 224-242.
- Cossa D. and Gobeil C. (2000). Mercury speciation in the Lower St. Lawrence estuary. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 57(1), 138-147.
- Cossa D. and Ficht A. (1999). La dynamique du mercure, pp. 25. *Fascicule du programme scientifique Seine-Aval*, Ifremer ed.
- Cossa D., Sanjuan J., Cloud J., Stockwell P. B. and Corns W. T. (1995a). Automated mercury determination in waters. *Water, Air and Soil Pollution*, 80, 1279-1284.

- Cossa D., Sanjuan J., Cloud J., Stockwell P. B. and Corns W. T. (1995b). Automated technique for mercury determination at sub-nanogram per litre levels in natural waters. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10, 287-291.
- Covelli S., Faganeli J., Horvat M. and Brambati A. (2001). Mercury contamination of coastal sediments as the result of long term cinnabar mining activity (gulf of Trieste, northern Adriatic sea). *Applied Geochemistry*, 16, 541-558.
- Craig P. J. and Moreton P. A. (1986). Total mercury, methylmercury and sulphide levels in british estuarine sediments - III. *Water Research*, 20(9), 1111-1118.
- Davis A., Bloom N. S. and Hee S. S. Q. (1997). The environmental geochemistry and bioaccessibility of mercury in soils and sediments : a review. *Risk Analysis*, 17(5), 557-569.
- Di Toro D. M., Mahony J. D., Hansen D. J., Scott K. J., Carlson A. R. and Ankley G. T. (1992). Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environmental Science and Technology*, 26(1), 96-101.
- Duddleston K. N., Hines M. E., Bailey E. A., Hale K. K. and Faganeli J. (2001). Environmental controls on the demethylation of methylmercury. *RMZ - Materials and Geoenvironment*, 48(1), 11-17.
- Dupont J. P., Guézennec L., Lafite R., Hir P. L. and Lesueur P. (2001). Matériaux fins : le cheminement des particules en suspension, pp. 39. *Fascicule du programme scientifique Seine-Aval*, Ifremer ed.
- Fabbri D., Gabbianelli G., Locatelli C., Lubrano D., Trombini C. and Vassura I. (2001a). Distribution of mercury and other heavy metals in core sediments of the northern Adriatic sea. *Water, Air and Soil Pollution*, 129, 143-153.
- Fabbri D., Gemelli S., Langone L., Miserocchi S., Trombini C. and Vassura I. (2001b). Anthropogenically derived mercury in sediments of Pialassa Baiona, Ravenna, Italy. *Annali di Chimica*, 91, 563-575.
- Fabbri D., Lombardo M., Trombini C., Vassura I., Zavoli E. and Horvat M. (2001c). Mercury contamination of a coastal lagoon (Pialassa Baiona, Ravenna, Italy). *RMZ - Materials and Geoenvironment*, 48(1), 186-192.
- Fabbri D., Felisatti O., Lombardo M., Trombini C. and Vassura I. (1998). The lagoon of Ravenna (Italy) : characterisation of mercury-contaminated sediments. *The Science of the Total Environment*, 213, 121-128.
- Ferrara R. and Maserti B. E. (1992). Mercury concentration in the water, particulate matter, plankton and sediment of the Adriatic sea. *Marine Chemistry*, 38, 237-249.
- Fitzgerald W. F. and Clarkson T. W. (1991). Mercury and monomethylmercury : present and future concerns. *Environmental Health Perspectives*, 96, 159-166.
- Foucher D., Clarisse O., Billon G., Barthe J. F., Niessen S., Ouddane B., Fischer J. C. and Wartel M. (2002). Dynamique et fonctionnement des vasières : approche chimique. *Rapport annuel d'avancement des travaux du Programme scientifique Seine-Aval II*.
- Foucher D., Niessen S., Fischer J. C., Kwokal Z. and Mikac N. (2000). The use of hydrochloric acid for determining solid phase association of mercury in anoxic sediments. *Presented at the international conference "Impact of metal speciation on water technology"*, Albufeira, Portugal.

- Furutani A. and Rudd J. W. M. (1980). Measurements of mercury methylation in lake water and sediment samples. *Applied and Environmental Microbiology*, 40, 770-776.
- Gagnon C., Pelletier E. and Mucci A. (1997). Behavior of anthropogenic mercury in coastal marine sediments. *Marine Chemistry*, 59, 159-176.
- Gagnon C., Pelletier E., Mucci A. and Fitzgerald W. F. (1996). Diagenetic behavior of methylmercury in organic rich coastal sediments. *Limnology and Oceanography*, 41, 428-434.
- Gilmour C. C., Riedel G. S., Ederington M. C., Bell J. T., Benoit J. M., Gill G. A. and Stordal M. C. (1998). Methylmercury concentrations and production rates across a trophic gradient in the northern Everglades. *Biogeochemistry*, 40, 327-345.
- Gilmour C. C. and Henry E. A. (1991). Mercury methylation in aquatic system affected by acid deposition. *Environmental Pollution*, 71, 131-139.
- Gobeil C. and Cossa D. (1993). Mercury in sediments and sediment pore waters in the Laurentian Trough. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 50, 1794-1800.
- Guézennec L. (1999). Hydrodynamique et transport en suspension du matériel particulaire fin dans la zone fluviale d'un estuaire macrotidal : l'exemple de l'estuaire de la Seine (France), pp. 240. Thèse de doctorat, Université de Rouen, Rouen.
- Guézennec L., Romana L. A., Goujon R. and Meyer R. (1999). Seine-Aval : un estuaire et ses problèmes, pp. 29. *Fascicule du programme scientifique Seine-Aval*, Ifremer ed.
- Hines M. E., Faganeli J. and Horvat M. (2001). Methylmercury formation and degradation in sediments of the gulf of Trieste. *RMZ - Materials and Geoenvironment*, 48(1), 157-164.
- Hines M. E., Horvat M., Faganeli J., Bonzongo J. C. J., Barkay T., Major E. B., Scott K. J., Bailey E. A., Warwick J. J. and Lyons W. B. (2000). Mercury biogeochemistry in the Idrija river, Slovenia, from above the mine into the gulf of Trieste. *Environmental Research, Section A*, 83, 129-139.
- Hintelmann H. and Wilken R. D. (1995). Levels of total mercury and methylmercury compounds in sediments of the polluted Elbe river : influence of seasonally and spatially varying factors. *The Science of the Total Environment*, 166, 1-8.
- Horvat M., Jereb V., Fajon V., Logar M., Bonzongo J. C., Faganeli J. and Hines M. E. (2001). Mercury distribution in water, sediment and soil in Idrija and Soca river systems. *RMZ - Materials and Geoenvironment*, 48(1), 65-78.
- Horvat M., Covelli S., Faganeli J., Logar M., Mandic V., Rajar R., Sirca A. and Zagar D. (1999). Mercury in contaminated coastal environments ; a case study : the gulf of Trieste. *The Science of the Total Environment*, 237/238, 43-56.
- Horvat M., May K., Stoeppler M. and Byrne A. R. (1988). Comparative studies of methylmercury determination in biological and environmental samples. *Applied Organometallic Chemistry*, 2, 515-524.
- Huerta-Diaz M. A. and Morse J. W. (1992). Pyritisation of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 2681-2702.

- Kim C. S., Brown G. E. Jr. and Rytuba J. J. (2000). Characterization and speciation of mercury-bearing mine wastes using X-ray absorption spectroscopy. *The Science of the Total Environment*, 261(1-3), 157-168.
- Kuwabara J. S., Geen A. V., McCorkle D. C. and Bernhard J. M. (1999). Dissolved sulfide distributions in the water column and sediment pore waters of the Santa Barbara Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 2199-2209.
- Kwokal Z., Franciskovic-Bilinski S., Bilinski H. and Branica M. (2002). A comparison of anthropogenic mercury pollution in Kastela Bay (Croatia) with pristine estuaries in Ore (Sweden) and Krka (Croatia). *Marine Pollution Bulletin*, 44, 1150-1155.
- Kwokal Z. and Branica M. (2001). Occurrence of dimethylmercury in the polluted part of Kastela bay (Eastern Adriatic coast). *Rapp. Comm. Int. Mer. Medit.*, 36, 141.
- Lafite R. (2002). Dynamique des vasières. *Communication présentée au séminaire de travail du Programme scientifique Seine-Aval II*, Rouen.
- Lafite R., Dupont J. P., Mikes D., Ogier S., Tiphagne K. and Simon C. (2002). Dynamique des vasières. *Rapport annuel d'avancement des travaux du Programme scientifique Seine-Aval II*.
- Lamure J. and Brusett H. (1962). In *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Pascal ed., Masson, Paris.
- Laurier F. J. G. (2001). Cycle du mercure en estuaire, baie de Seine et pays de Caux : spéciation chimique et biodisponibilité, pp. 170. Thèse de doctorat, Université Paris 7, Paris.
- Leermakers M. (1998). Biogeochemistry of mercury in the Scheldt estuary and southern North sea, pp. 184. Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles (Belgique).
- Lesourd S. (2000). Processus d'envasement d'un estuaire macrotidal : zoom temporel du siècle à l'heure ; application à l'estuaire de la Seine, pp. 280. Thèse de doctorat, Université de Caen, Caen.
- Lesueur P. and Lesourd S. (1999). Sables, chenaux, vasières... : dynamique des sédiments et évolution morphologique, pp. 39. *Fascicule du programme scientifique Seine-Aval*, Ifremer ed.
- Liang L., Horvat M., Cernichiari E., Gelein B., Clarkson T., Balogh S. and Glass G. (1996). A simple solvent extraction technique for elimination of matrix interferences in the determination of methyl mercury in environmental and biological samples by ethylation-gas chromatography-cold-vapor atomic fluorescence spectroscopy. *Talanta*, 43(11), 1883-1888.
- Liang L., Horvat M. and Bloom N. S. (1994). An improved speciation method for mercury by GC/CVAFS after aqueous phase ethylation and room temperature precollection. *Talanta*, 41(3), 371-379.
- Ligero R. A., Barrera M., Casas-Ruiz M., Sales D. and Lopez-Aguayo F. (2002). Dating of marine sediments and time evolution of heavy metal concentrations in the bay of Cadiz, Spain. *Environmental Pollution*, 118, 97-108.
- Martin E. (1996). Réactivité du fer et du manganèse au cours de la diagénèse précoce de sédiments de l'estuaire de la Seine, pp. 257. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Villeneuve d'Ascq.

- Martincic D., Kwokal Z., Stoepler M. and Branica M. (1989). Trace metals in sediments from the Adriatic sea. *The Science of the Total Environment*, 84, 135-147.
- Martin-Doimeadios R. C. R., Wasserman J. C., Bermejo L. F. G., Amouroux D., Nevado J. J. B. and Donard O. F. X. (2000). Chemical availability of mercury in stream sediments from the Almaden area, Spain. *Journal of Environmental Monitoring*, 2, 360-366.
- Mason R. P. and Lawrence A. L. (1999). Concentration, distribution, and bioavailability of mercury and methylmercury in sediments of Baltimore harbor and Chesapeake bay, Maryland, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(11), 2438-2447.
- Mason R., Bloom N., Cappellino S., Gill G., Benoit J. and Dobbs C. (1998). Investigation of porewater sampling methods for mercury and methylmercury. *Environmental Science and Technology*, 32, 4031-4040.
- Mason R. P., Fitzgerald W. F., Hurley J., Hanson A. K., Donaghay P. L. and Sieburth J. M. (1993). Mercury biogeochemical cycling in a stratified estuary. *Limnology and Oceanography*, 38, 1227-1241.
- Mikac N., Foucher D., Niessen S. and Fischer J. C. (2002). Extratability of HgS (cinnabar and metacinnabar) by hydrochloric acid. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 374, 1028-1033.
- Mikac N., Niessen S., Ouddane B. and Fischer J. C. (2000). Effects of acid volatile sulfides on the use of hydrochloric acid for determining solid-phase associations of mercury in sediments. *Environmental Science and Technology*, 34, 1871-1876.
- Mikac N., Niessen S., Ouddane B. and Wartel M. (1999). Speciation of mercury in sediments of the Seine estuary (France). *Applied Organometallic Chemistry*, 13, 715-725.
- Mikac N., Kwokal Z., May K. and Branica M. (1989). Mercury distribution in the Krka river estuary (eastern adriatic coast). *Marine Chemistry*, 28, 109-126.
- Mikac N. and Picer M. (1985). Mercury distribution in a polluted marine area. Concentration of methyl mercury in sediments and some marine organisms. *The Science of the Total Environment*, 43, 27-39.
- Mikac N., Picer M., Stegnar P. and Tusek-Znidaric M. (1985). Mercury distribution in a polluted marine area, ratio of total mercury, methyl mercury and selenium in sediments, mussels and fish. *Water Research*, 19(11), 1387-1392.
- Miserocchi S., Langone L. and Guerzoni S. (1993). The fate of Hg contaminated sediments of the Ravenna Lagoon (Italy) : final burial or potential remobilisation ? *Water Sci. Technol.*, 28, 349-358.
- Morel F. M. M., Kraepiel A. M. L. and Amyot M. (1998). The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 543-566.
- Morse J. W. and Luther-III G. W. (1999). Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19/20), 3373-3378.
- Morse J. W. (1994). Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals : implications for their bioavailability. *Marine Chemistry*, 46, 1-6.
- Niessen S., Mikac N. and Fischer J. C. (1999). Microwave-assisted determination of total mercury and methylmercury in sediment and porewater. *Analisis*, 27(10), 870-874.



- Odzak N., Zvonaric T., Gaspic Z. K., Horvat M. and Baric A. (2000). Biomonitoring of mercury in the Kastela bay using transplanted mussels. *The Science of the Total Environment*, 261, 61-68.
- Osborn A. M., Bruce K. D., Strike P. and Ritchie D. A. (1997). Distribution, diversity and evolution of the bacterial mercury resistance (mer) operon. *FEMS Microbiology Reviews*, 19(4), 239-262.
- Paquette K. E. and Helz G. E. (1997). Inorganic speciation of mercury in sulfidic waters : the importance of zero value sulfur. *Environmental Science and Technology*, 31, 2148-2153.
- Pelletier E. (1995). Environmental organometallic chemistry of mercury, tin and lead : present status and perspectives. *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*, Tessier and Turner ed., Wiley and sons Ltd., 103-149.
- Petit F. (2002). Fonctionnement des vasières. *Rapport annuel d'avancement des travaux du Programme scientifique Seine-Aval II*.
- Ramlal P. S., Kelly C. A., Rudd J. W. M. and Furutani A. (1993). Sites of methyl mercury production in remote Canadian Shield lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 50, 972-979.
- Ramlal P. S., Rudd J. W. M. and Hecky R. E. (1986). Method for measuring specific rates of mercury methylation and degradation and their use in determining factors controlling net rates of mercury methylation. *Applied and Environmental Microbiology*, 51, 110-117.
- Ravinchandran M., Aiken G. R., Ryan J. N. and Reddy M. M. (1999). Inhibition of precipitation and aggregation of metacinnabar (mercuric sulfide) by dissolved organic matter isolated from the florida Everglades. *Environmental Science and Technology*, 33, 1418-1423.
- Ravinchandran M., Aiken G. R., Reddy M. M. and Ryan J. N. (1998). Enhanced dissolution of cinnabar (mercuric sulfide) by dissolved organic matter isolated from the florida Everglades. *Environmental Science and Technology*, 32, 3305-3311.
- Revis N. W., Osborne T. R., Holdsworth G. and Hadden C. (1989). *Water, Air and Soil Pollution*, 45, 105-112.
- Simpson S. L., Apte S. C. and Batley G. E. (2000a). Effect of short-term resuspension on the oxydation of cadmium, lead and zinc sulfide phases in anoxic estuarine sediments. *Environmental Science and Technology*, 34, 4533-4537.
- Simpson S. L., Rosner J. and Ellis J. (2000b). Competitive displacement reactions of cadmium, copper, and zinc added to a polluted, sulfidic estuarine sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(8), 1992-1999.
- Simpson S. L., Apte S. C. and Batley G. E. (1998). Effect of short-term resuspension events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments. *Environmental Science and Technology*, 32, 620-625.
- Stegnar P., Vukadin I., Smodis B., Vakselj A. and Prosenč A. (1980). Trace elements in sediments and organisms from Kastela bay. *V<sup>es</sup> Journées Etud. Pollutions*, CIESM, Cagliari, 595-600.
- Stein E. D., Cohen Y. and Winer A. M. (1996). Environmental distribution and transformation of mercury compounds. *Critical Reviews of Environmental Science and Technology*, 26(1), 1.

Stumm W. and Morgan J. J. (1995). In *Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters*, 1040pp. Wiley-Interscience, 3<sup>rd</sup>. edition, New York.

Tauson V. L. and Akimov V. V. (1997). Introduction to the theory of forced equilibria : general principles, basic concepts, and definitions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(23), 4935-4943.

Tudor M. (1993). Mercury distribution and residence time in the sea water and sediment of the Kastela bay, pp. 130. Thèse de doctorat, Institute of Oceanography and Fisheries of Split, Split (Croatia).

Ujevic I., Odzak N. and Baric A. (2000). Trace metal accumulation in different grain size fractions of the sediments from a semi-enclosed bay and heavily contaminated by urban and industrial wastewaters. *Water Research*, 34(11), 3055-3061.

Ujevic I., Bogner D., Zvonaric T. and Baric A. (1998a). Trace metal distribution in coastal sediment from the Adriatic sea. *Fresenius Environmental Bulletin*, 7, 701-708.

Ujevic I., Odzak N. and Baric A. (1998b). Relationship between Mn, Cr, Pb and Cd concentrations, granulometric composition and organic matter content in the marine sediments from a contaminated area. *Fresenius Environmental Bulletin*, 7, 183-189.

Ullrich S. M., Tanton T. W. and Abdrashitova S. A. (2001). Mercury in aquatic environment : a review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31(3), 241-293.

Wilken R. D. and Wallschlager D. (1996). The Elbe river : a special example for a European river contaminated heavily with mercury. In *Global and Regional Mercury Cycles : Sources, Fluxes and Mass Balances*, Baeyens W., Ebinghaus R. and Vasiliev Q, Eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp.317-328.

Wallschlager D., Desai M. V. M., Spengler M. and Wilken R. D. (1998a). Mercury speciation in floodplain soils and sediments along a contaminated river transect. *Journal of Environmental Quality*, 27(5), 1034-1044.

Wallschlager D., Desai M. V. M., Spengler M., Windmüller C. C. and Wilken R. D. (1998b). How humic substances dominate mercury geochemistry in contaminated floodplain soils and sediments. *Journal of Environmental Quality*, 27(5), 1044-1054.

Wells A. F. (1975). In *Structural inorganic chemistry*, 4<sup>th</sup>. edition, Clarendon Pr., Oxford.

Westöö G. (1968). Determination of methylmercury salts in various kinds of biological material. *Acta Chem. Scand.*, 22, 2277-2280.



# Table des annexes

---

<b>Annexe 1 :</b>	Matériels et réactifs utilisés pour les analyses de mercure total et de méthylmercure particulaires.	217
<b>Annexe 2 :</b>	Résultats des essais de conditionnement du sédiment pour les analyses de méthylmercure (MMHg).	221
<b>Annexe 3 :</b>	Résultats des essais d'extractions spécifiques sur les sédiments de la baie de Kaštela (KB-1).	223
<b>Annexe 4 :</b>	Résultats des campagnes de prélèvements sur la vasière Nord (Dyva-1 et Dyva-2) et sur la vasière de Oissel (Dyva-3 et Dyva-5) de l'estuaire de la Seine (France).	229
<b>Annexe 5 :</b>	Résultats des campagnes de prélèvements dans la baie de Kaštela (Croatie, KB-1 à KB-5).	243



## Annexe 1

### Matériels et réactifs utilisés pour les analyses de mercure total et de méthylmercure particulaires.

#### Matériels

La verrerie destinée à la préparation des réactifs ou des solutions standards ainsi que celle utilisée pour les dilutions est nettoyée de façon similaire. Les flacons (Pirex) sont rincés abondamment à l'eau du robinet puis plusieurs fois à l'eau Milli-Q. Ils sont stockés jusqu'à utilisation avec une solution à 10 %  $\text{HNO}_3$ .

Pour les solutions diluées, la préparation du blanc ou des standards, l'eau du robinet est généralement utilisée. L'analyse régulière de blancs préparés à partir de l'eau Milli-Q a montré une certaine instabilité et parfois une contamination importante en fonction du conditionnement des résines du système de purification. L'eau du robinet étant beaucoup plus stable et souvent inférieure du point de vue de la concentration en mercure que l'eau Milli-Q, nous avons donc choisi de travailler avec cette dernière.

#### Préparation des réactifs pour le dosage du mercure total

- chlorure stanneux ( $\text{SnCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ ), Acros Organics (97.0 %)
- bromure de potassium (KBr), Merck Suprapur
- bromate de potassium ( $\text{KBrO}_3$ ), Merck pro analysi
- hydroxylamine ( $\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}$ ), Normapur Prolabo (99.0 %)
- dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )
- acide chlorhydrique (HCl) concentré (37 %), Merck pro analysi
- acide chlorhydrique (HCl) concentré (30 %), Merck Suprapur
- acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) concentré (65 %), Merck pro analysi
- standard de mercure ( $1.000 \pm 0.002 \text{ g Hg}$ ); Merck Titrisol
- eau Milli-Q, système Millipore
- argon qualité U (Ar)

**Solution réductrice ( $\text{SnCl}_2$  5 % dans HCl 10 %).** Dans un flacon en verre, 50 g de chlorure stanneux sont solubilisés dans 100 mL d'acide chlorhydrique (HCl) concentré (p.a., Merck). La solution est ensuite complétée avec de l'eau Milli-Q jusqu'à 1 litre. Le mercure est éliminé en faisant barboter la solution pendant plusieurs heures par un flux d'argon.

**Solution oxydante (KBr /  $\text{KBrO}_3$  dans HCl 80%).** Dans un flacon en verre, 15 g de KBr et 11 g de  $\text{KBrO}_3$  préalablement chauffés pendant 12 heures à 250°C sont dissous dans 200 mL d'eau Milli-Q et 800 mL d'acide chlorhydrique concentré (HCl, p.a. Merck). L'ensemble de la solution est préparée sous hotte aspirante.

**Solution d'hydroxylamine ( $\text{NH}_2\text{OH}$ , HCl 12 %).** Dans un flacon en verre, 12 g de  $\text{NH}_2\text{OH}$ , HCl sont dissous dans 100 mL d'eau-Milli-Q.

**Solution de dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  5 % dans  $\text{HNO}_3$ ).** Dans un flacon en verre, 2.5 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sont dissous dans 500 mL d'acide nitrique concentré ( $\text{HNO}_3$ , p.a. Merck).

**Solution mère de mercure (1 g.l<sup>-1</sup> dans HCl 10 %).** Le standard de mercure commercialisé (1 g) est dilué avec 100 mL d'acide chlorhydrique (HCl) concentré (Suprapur, Merck) dans un litre d'eau Milli-Q. Cette solution est conservée à l'abri de la lumière dans un flacon en polyéthylène.

**Solution d'étalonnage de mercure (dans 10 %  $\text{HNO}_3$ ).** A partir de la solution mère (1 g.l<sup>-1</sup>), deux solutions d'étalonnage sont préparées successivement dans des fioles volumétriques en verre. Pour la première solution à 1 mg Hg.l<sup>-1</sup>, 100 µL de solution mère sont additionnés à 10 mL d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) concentré (pro analysi, Merck) et 200 µL de solution de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (5 %) pour stabilisation. La solution est ensuite complétée à 100 mL avec de l'eau du robinet. La deuxième solution à 10 µg Hg.l<sup>-1</sup> est préparée selon le même processus à partir de 1.0 mL de la solution précédente (1 mg Hg.l<sup>-1</sup>). Les deux solutions sont conservées deux à trois semaines à température ambiante. Les standards (10, 20 ou 40 ng Hg.l<sup>-1</sup>) utilisés pour l'étalonnage du système analytique sont préparés quotidiennement dans des flacons en verre de 500 mL et dans une solution à 0.5 % d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  concentré, pro analysi, Merck) à partir de la solution de 10 µg Hg.l<sup>-1</sup>.

### Préparation des réactifs pour le dosage du méthylmercure

- Sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$ )
- Bromure de potassium (KBr), Merck Suprapur
- Hydroxyde de potassium (KOH)
- Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentré, Merck
- Dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) stabilisé dans 0.1 % d'éthanol, Prolabo Chromanorm
- Acide acétique glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), Scharlau Extrapur
- Acétate de potassium ( $\text{CH}_3\text{COOK}$ )
- Tétraéthylborate de sodium ( $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ), Strem Chemicals (98 %) conservé sous  $\text{N}_2$
- Chlorure de monométhylmercure ( $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ), Strem Chemicals
- Tenax (Alltech, 60/80 mesh)
- Colonne GC (Alltech, 15 % OV-3 sur chromosorb W-AW-DMCS 60/80 mesh)
- Eau Milli-Q, système Millipore

**Solution  $\text{CuSO}_4$  (1 M).** Dans un flacon en verre, 25 g de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$ ) sont solubilisés dans 100 mL d'eau Milli-Q.

**Solution KBr (18 %).** Dans un flacon en verre, 9.0 g de bromure de potassium (KBr) sont solubilisés dans 500 mL d'eau Milli-Q.

**Solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 %).** 25 mL d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentré (Merck, suprapur) sont ramenés à 500 mL dans un flacon en verre par ajout d'eau Milli-Q.

**Tampon acétate de sodium (CH<sub>3</sub>COOK, 2 M).** Dans un flacon en verre, 82 g d'acétate de potassium (CH<sub>3</sub>COOK) sont dissous dans 59 mL d'acide acétique glacial. La solution est ensuite amenée à 500 mL par ajout d'eau Milli-Q.

**Solution de KOH (2 %).** Dans un flacon en verre, 2 g d'hydroxyde de potassium (KOH) sont dissous dans 100 mL d'eau Milli-Q. La solution est déoxygenée par un barbotage pendant 15 minutes par un flux d'azote et refroidie à 0°C avant d'être utilisée pour la préparation de la solution de tétraéthylborate de sodium.

**Solution de tétraéthylborate de sodium (1 %).** Ce composé étant très sensible à l'air, nous avons choisi de préparer systématiquement la solution le plus rapidement possible et dans une boîte à gant remplie d'azote. La totalité du tétraéthylborate de sodium (NaB(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, 1 g) est transvasée directement du flacon dans lequel il est commercialisé dans la solution de KOH. Une partie (environ 5 mL) de cette solution est utilisée pour rincer à deux reprises le flacon commercial. Les 100 mL ainsi préparés sont répartis dans une dizaine de flacons en Teflon d'un volume de 10 mL. Jusqu'à utilisation, la solution est conservée sous N<sub>2</sub> et stockée au congélateur. Chaque jour d'analyse, un nouveau flacon de NaB(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> est utilisé. Aussi entre chaque série d'éthylation, le flacon est conservé au congélateur.

**Solution mère de méthylmercure.** La solution mère de méthylmercure a été réalisée à partir de chlorure de monométhylmercure (CH<sub>3</sub>HgCl) commercialisé (Strem Chemicals). Dans une fiole en verre de 50 mL, une masse d'environ 50 mg de CH<sub>3</sub>HgCl est pesée très exactement sur une balance de précision. Le composé est alors dissous dans 2-3 mL de méthanol (MeOH) et ramené à 50 mL par ajout d'eau Milli-Q. A partir de la solution mère, une solution d'étalonnage à 10 µg MMHg.l<sup>-1</sup> est préparée par dilutions successives dans l'eau Milli-Q. L'ensemble des solutions sont conservées à l'abri de la lumière et au froid (5°C) entre chaque utilisation. Les solutions ainsi préparées sont stables pendant plusieurs mois.

**Solution d'étalonnage de méthylmercure (5, 10, 15 ng.l<sup>-1</sup>).** Les standards (5, 10 ou 15 ng MMHg.l<sup>-1</sup>) utilisés pour l'étalonnage du système analytique sont préparés quotidiennement dans des flacons en verre de 500 mL et dans l'eau Milli-Q à partir de la solution de 10 µg MMHg.l<sup>-1</sup>. A chaque série d'éthylation, un standard de 15 ng MMHg.l<sup>-1</sup> est analysé.





## Annexe 2

### Résultats des essais de conditionnement du sédiment pour les analyses de méthylmercure (MMHg).

Echantillon	Profondeur (cm)	(MMHg) <sub>p</sub> - Sed. secs ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	(MMHg) <sub>p</sub> - Sed. humides ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )
Dyva 2-1	1,00	1,08	0,58
Dyva 2-2	3,00	0,37	0,26
Dyva 2-3	5,00	0,65	0,31
Dyva 2-4	7,00	0,82	0,45
Dyva 2-5	9,00	0,78	0,26
Dyva 2-6	11,00	0,58	0,28
Dyva 2-7	13,00	0,79	0,28
Dyva 2-8	15,00	0,77	0,33
Dyva 2-9	17,00	0,47	0,26
Dyva 2-10	19,00	0,57	0,31
Dyva 2-11	21,00	0,64	0,16
Dyva 2-12	23,00	0,50	0,16
Dyva 2-13	25,00	0,60	0,17
Dyva 2-14	27,00	0,53	0,20
Dyva 2-15	29,00	0,37	0,12
KB 4-1	0,75	25,88	4,83
KB 4-2	2,25	20,22	5,77
KB 4-3	3,75	27,08	8,30
KB 4-4	5,25	29,23	5,40
KB 4-5	6,75	34,13	10,77
KB 4-6	8,25	32,90	8,83
KB 4-7	9,75	33,30	9,05
KB 4-8	11,25	37,40	9,60
KB 4-9	12,75	38,10	13,13
KB 4-10	14,25	33,50	8,00
KB 4-11	15,75	42,17	8,80
KB 4-12	17,25	45,73	12,15

**Tableau A2.1.** Comparaison des teneurs en méthylmercure (MMHg)<sub>p</sub> ramenées en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  de sédiments secs entre des sédiments séchés sous air et des sédiments congelés humides sous N<sub>2</sub> des carottes Dyva-2 de la vasière Nord (estuaire de la Seine) et KB-4 de la baie de Kaštela (Croatie).

Echantillon	Profondeur (cm)	(MMHg) <sub>P</sub> - Sed. secs ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	(MMHg) <sub>P</sub> - Sed. humides ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
KB 5-1	1,00	24,10	23,85
KB 5-2	3,50	26,40	20,15
KB 5-3	7,50	18,80	17,75
KB 5-4	12,50	22,10	17,46
KB 5-5	17,50	20,00	14,02
KB 5-6	22,50	25,20	20,42
KB 5-7	27,50	9,40	8,03
KB 5-8	32,50	21,20	11,40
KB 5-9	37,50	11,30	5,63
KB 5-10	41,50	16,80	10,67

**Tableau A2.2.** Comparaison des teneurs en méthylmercure (MMHg)<sub>P</sub> ramenées en  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  de sédiments secs entre des sédiments séchés sous air et des sédiments congelés humides sous air de la carotte et KB-5 de la baie de Kaštela (Croatie).

## Annexe 3

### Résultats des essais d'extractions spécifiques sur les sédiments de la baie de Kaštela (KB-1).

Echantillon	Prof. (cm)	Hg <sub>(HCl 1N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Hg <sub>(HCl 1N)</sub> (%)	Hg <sub>(HNO3 1N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Hg <sub>(HCl 6N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Hg <sub>(HCl 6N)</sub> (%)	Hg <sub>(HNO3 6N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )
KB 1-1	0,75	2,7	7,8	27,0	32,2	94,7	1,4
KB 1-2	2,25	1,5	3,4	36,9	35,1	81,6	2,2
KB 1-3	3,75	2,5	7,9	28,0	26,5	82,9	1,7
KB 1-4	5,25	2,3	5,9	36,7	31,4	82,6	2,4
KB 1-5	6,75	1,6	4,1	27,2	34,4	85,9	1,9
KB 1-6	8,25	2,8	7,1	28,9	39,0	100,0	2,4
KB 1-7	9,75	3,1	9,1	32,0	29,8	87,5	2,0
KB 1-8	11,25	2,4	8,1	18,1	21,2	73,2	1,7
KB 1-9	12,75	1,1	4,6	21,9	22,5	97,8	1,4
KB 1-10	14,25	2,0	7,1	23,2	20,8	74,3	1,7
KB 1-11	15,75	2,3	13,2	12,9	15,7	92,6	1,4
KB 1-12	17,25	1,8	9,6	23,1	21,8	114,7	1,5
KB 1-13	18,75	1,1	3,6	36,1	31,2	100,6	2,9
KB 1-14	20,25	0,9	2,4	34,1	31,3	82,4	2,2

Echantillon	Prof. (cm)	Fe <sub>(HCl 1N)</sub> (g.kg <sup>-1</sup> )	Fe <sub>(HCl 1N)</sub> (%)	Fe <sub>(HNO3 1N)</sub> (g.kg <sup>-1</sup> )	Fe <sub>(HCl 6N)</sub> (g.kg <sup>-1</sup> )	Fe <sub>(HCl 6N)</sub> (%)	Fe <sub>(HNO3 6N)</sub> (g.kg <sup>-1</sup> )
KB 1-1	0,75	6,9	31,7	2,1	11,8	54,4	1,8
KB 1-2	2,25	6,4	30,7	2,8	12,2	57,9	2,5
KB 1-3	3,75	6,5	31,0	2,4	12,2	57,9	2,1
KB 1-4	5,25	6,6	29,1	2,5	12,3	54,5	2,2
KB 1-5	6,75	6,9	29,2	2,4	12,5	52,7	2,1
KB 1-6	8,25	7,2	31,7	2,3	13,4	58,7	2,1
KB 1-7	9,75	7,2	32,8	2,0	13,1	59,2	1,9
KB 1-8	11,25	9,2	30,7	1,7	16,0	53,5	1,4
KB 1-9	12,75	7,3	24,8	1,7	16,0	54,6	1,7
KB 1-10	14,25	8,8	30,8	1,9	15,0	52,2	1,6
KB 1-11	15,75	10,5	34,0	1,5	16,5	53,7	1,3
KB 1-12	17,25	8,6	30,3	1,8	15,3	53,6	1,5
KB 1-13	18,75	8,6	31,2	2,7	15,0	54,5	2,4
KB 1-14	20,25	6,4	35,4	3,2	11,4	62,7	3,0

**Tableau A3.1.** Concentrations en Hg (mg.kg<sup>-1</sup>) et en Fe (g.kg<sup>-1</sup>) extraits successivement par HCl 1 M ou 6 M et HNO<sub>3</sub> concentré de la phase particulaire de la carotte KB-1 de la baie de Kaštela (Croatie).

Echantillon	Prof. (cm)	Mn <sub>(HCl 1N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mn <sub>(HCl 1N)</sub> (%)	Mn <sub>(HNO3 1N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mn <sub>(HCl 6N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mn <sub>(HCl 6N)</sub> (%)	Mn <sub>(HNO3 6N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )
KB 1-1	0,75	208,0	75,5	6,6	201,1	73,0	5,0
KB 1-2	2,25	206,5	70,3	8,3	213,6	72,7	6,4
KB 1-3	3,75	197,2	67,5	6,3	205,9	70,5	4,6
KB 1-4	5,25	205,3	68,5	6,6	219,5	73,2	4,8
KB 1-5	6,75	211,6	68,3	6,3	217,7	70,3	4,6
KB 1-6	8,25	216,1	69,6	6,0	228,3	73,6	4,8
KB 1-7	9,75	208,3	69,8	5,6	216,1	72,4	3,7
KB 1-8	11,25	225,3	69,5	4,2	236,4	73,0	2,9
KB 1-9	12,75	189,9	54,3	4,8	250,3	71,6	3,9
KB 1-10	14,25	247,2	72,4	5,7	259,8	76,0	3,9
KB 1-11	15,75	266,0	76,0	4,0	269,6	77,0	2,5
KB 1-12	17,25	237,5	71,0	5,6	256,6	76,8	4,0
KB 1-13	18,75	250,3	72,5	7,4	253,6	73,5	5,9
KB 1-14	20,25	221,3	72,5	9,1	230,1	75,4	8,0

Echantillon	Prof. (cm)	Zn <sub>(HCl 1N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Zn <sub>(HCl 1N)</sub> (%)	Zn <sub>(HNO3 1N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Zn <sub>(HCl 6N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Zn <sub>(HCl 6N)</sub> (%)	Zn <sub>(HNO3 6N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )
KB 1-1	0,75	98,1	74,5	9,8	101,0	76,7	2,8
KB 1-2	2,25	103,6	70,4	7,9	107,5	73,1	3,3
KB 1-3	3,75	100,5	72,6	6,4	103,4	74,6	11,8
KB 1-4	5,25	97,2	69,7	4,8	105,5	75,7	1,9
KB 1-5	6,75	94,3	68,1	7,8	97,7	70,6	2,5
KB 1-6	8,25	95,2	70,4	7,0	112,2	82,9	2,8
KB 1-7	9,75	104,2	82,2	8,0	94,3	74,4	1,2
KB 1-8	11,25	78,7	68,7	4,9	83,6	73,0	0,8
KB 1-9	12,75	56,6	50,4	8,6	78,6	70,0	4,5
KB 1-10	14,25	70,8	65,2	0,4	78,7	72,5	< dl
KB 1-11	15,75	73,4	68,3	2,8	81,1	75,4	0,8
KB 1-12	17,25	74,9	71,4	0,3	84,8	80,8	< dl
KB 1-13	18,75	84,3	67,3	9,3	90,4	72,2	4,0
KB 1-14	20,25	81,8	67,9	12,6	93,4	77,5	6,8

**Tableau A3.1. (suite).** Concentrations en Mn et Zn (mg.kg<sup>-1</sup>) extraits successivement par HCl 1 M ou 6 M et HNO<sub>3</sub> concentré de la phase particulaire de la carotte KB-1 de la baie de Kaštela (Croatie).

Echantillon	Prof. (cm)	Cu <sub>(HCl 1N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cu <sub>(HCl 1N)</sub> (%)	Cu <sub>(HNO3 1N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cu <sub>(HCl 6N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cu <sub>(HCl 6N)</sub> (%)	Cu <sub>(HNO3 6N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )
KB 1-1	0,75	24,7	66,9	4,4	27,9	75,6	2,7
KB 1-2	2,25	25,6	65,7	4,0	28,1	72,2	2,7
KB 1-3	3,75	24,2	66,5	3,8	26,7	73,4	3,0
KB 1-4	5,25	23,7	61,5	4,0	27,1	70,4	2,6
KB 1-5	6,75	22,9	58,6	3,5	26,4	67,6	3,1
KB 1-6	8,25	24,9	63,4	3,9	28,4	72,2	2,5
KB 1-7	9,75	23,5	63,3	3,7	26,6	71,6	2,9
KB 1-8	11,25	23,1	59,6	3,7	26,5	68,4	2,8
KB 1-9	12,75	18,2	45,7	2,3	25,8	65,0	1,9
KB 1-10	14,25	21,1	46,8	4,1	25,3	56,1	2,2
KB 1-11	15,75	24,0	60,0	3,7	26,3	65,9	2,3
KB 1-12	17,25	21,8	56,0	3,2	24,6	63,3	2,4
KB 1-13	18,75	23,7	55,9	3,8	26,3	62,0	1,8
KB 1-14	20,25	21,9	58,7	2,9	24,6	65,9	1,5

Echantillon	Prof. (cm)	Cr <sub>(HCl 1N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cr <sub>(HCl 1N)</sub> (%)	Cr <sub>(HNO3 1N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cr <sub>(HCl 6N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cr <sub>(HCl 6N)</sub> (%)	Cr <sub>(HNO3 6N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )
KB 1-1	0,75	22,4	22,6	5,3	28,8	29,2	2,0
KB 1-2	2,25	22,5	26,1	6,3	29,8	34,5	2,7
KB 1-3	3,75	22,5	27,4	5,6	30,2	36,9	2,6
KB 1-4	5,25	22,4	24,3	5,2	30,5	33,2	2,6
KB 1-5	6,75	24,0	24,5	5,4	31,5	32,2	2,2
KB 1-6	8,25	24,5	25,7	6,0	32,1	33,5	3,1
KB 1-7	9,75	24,3	29,2	5,2	32,0	38,4	2,5
KB 1-8	11,25	28,3	28,9	4,5	36,1	36,9	1,8
KB 1-9	12,75	22,6	22,3	4,6	36,0	35,6	1,9
KB 1-10	14,25	27,7	28,3	4,3	34,6	35,4	2,2
KB 1-11	15,75	31,5	33,5	3,9	39,3	41,8	2,1
KB 1-12	17,25	28,1	30,2	4,4	34,1	36,6	2,2
KB 1-13	18,75	28,7	29,5	5,5	35,6	36,7	3,3
KB 1-14	20,25	22,2	32,5	5,6	30,2	44,2	2,9

**Tableau A3.1. (suite).** Concentrations en Cu et Cr (mg.kg<sup>-1</sup>) extraits successivement par HCl 1 M ou 6 M et HNO<sub>3</sub> concentré de la phase particulaire de la carotte KB-1 de la baie de Kaštela (Croatie).

Echantillon	Prof. (cm)	Ni <sub>(HCl 1N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ni <sub>(HCl 1N)</sub> (%)	Ni <sub>(HNO<sub>3</sub> 1N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ni <sub>(HCl 6N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ni <sub>(HCl 6N)</sub> (%)	Ni <sub>(HNO<sub>3</sub> 6N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )
KB 1-1	0,75	17,9	36,7	3,5	26,8	55,1	1,8
KB 1-2	2,25	15,8	30,1	2,8	28,3	53,8	1,6
KB 1-3	3,75	17,9	34,4	3,1	27,6	53,2	2,1
KB 1-4	5,25	17,5	29,7	3,0	28,1	47,8	2,2
KB 1-5	6,75	16,7	27,4	2,7	29,5	48,2	2,3
KB 1-6	8,25	18,1	30,7	3,5	29,8	50,5	1,7
KB 1-7	9,75	18,5	31,7	2,6	30,2	51,8	1,6
KB 1-8	11,25	22,1	32,6	2,4	34,3	50,5	2,9
KB 1-9	12,75	16,3	21,8	3,1	34,6	46,3	2,8
KB 1-10	14,25	21,8	30,7	3,4	33,1	46,6	1,7
KB 1-11	15,75	25,7	33,1	3,8	35,6	45,8	2,8
KB 1-12	17,25	23,0	31,4	3,0	35,0	47,9	1,8
KB 1-13	18,75	23,4	31,2	2,9	35,9	47,9	2,8
KB 1-14	20,25	16,4	27,5	3,2	29,1	48,8	1,9

Echantillon	Prof. (cm)	Pb <sub>(HCl 1N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Pb <sub>(HCl 1N)</sub> (%)	Pb <sub>(HNO<sub>3</sub> 1N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Pb <sub>(HCl 6N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Pb <sub>(HCl 6N)</sub> (%)	Pb <sub>(HNO<sub>3</sub> 6N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )
KB 1-1	0,75	35,5	91,3	2,1	31,0	79,8	1,0
KB 1-2	2,25	31,1	72,7	0,5	33,8	78,9	0,3
KB 1-3	3,75	27,8	65,7	0,5	27,8	65,7	0,8
KB 1-4	5,25	32,1	74,7	1,4	32,5	75,6	0,3
KB 1-5	6,75	32,5	71,8	0,5	32,1	70,8	0,2
KB 1-6	8,25	31,0	73,7	0,9	26,4	62,9	1,6
KB 1-7	9,75	28,5	72,1	0,5	29,2	73,9	0,2
KB 1-8	11,25	24,1	63,7	0,5	27,0	71,4	0,7
KB 1-9	12,75	20,1	48,3	< dl	25,4	60,8	0,1
KB 1-10	14,25	25,0	69,5	< dl	22,7	63,1	< dl
KB 1-11	15,75	24,8	65,7	0,5	23,8	62,8	0,1
KB 1-12	17,25	22,1	58,4	< dl	23,8	62,8	< dl
KB 1-13	18,75	29,5	63,9	0,1	24,2	52,5	0,3
KB 1-14	20,25	25,1	56,9	< dl	29,0	65,8	1,9

**Tableau A3.1. (suite).** Concentrations en Ni et Pb (mg.kg<sup>-1</sup>) extraits successivement par HCl 1 M ou 6 M et HNO<sub>3</sub> concentré de la phase particulaire de la carotte KB-1 de la baie de Kaštela (Croatie).

Echantillon	Prof. (cm)	Cd <sub>(HCl 1N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cd <sub>(HCl 1N)</sub> (%)	Cd <sub>(HNO3 1N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cd <sub>(HCl 6N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cd <sub>(HCl 6N)</sub> (%)	Cd <sub>(HNO3 6N)</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )
KB 1-1	0,75	0,14	21,0	< dl	0,15	22,5	< dl
KB 1-2	2,25	0,22	28,3	0,04	0,57	73,3	< dl
KB 1-3	3,75	0,18	21,7	< dl	0,14	16,9	< dl
KB 1-4	5,25	0,48	49,2	0,02	0,45	46,1	< dl
KB 1-5	6,75	0,38	36,6	< dl	0,43	41,4	< dl
KB 1-6	8,25	0,35	30,0	< dl	0,45	38,6	< dl
KB 1-7	9,75	0,43	54,4	< dl	0,37	46,8	< dl
KB 1-8	11,25	0,46	46,2	< dl	0,44	44,2	< dl
KB 1-9	12,75	0,35	30,2	< dl	0,65	56,1	0,05
KB 1-10	14,25	0,54	56,6	0,14	0,55	57,6	< dl
KB 1-11	15,75	0,39	39,0	< dl	0,45	45,0	< dl
KB 1-12	17,25	0,60	48,3	< dl	0,75	60,4	< dl
KB 1-13	18,75	0,44	38,0	< dl	1,13	97,5	< dl
KB 1-14	20,25	0,30	25,3	< dl	0,71	59,9	< dl

**Tableau A3.1 (suite).** Concentrations en Cd (mg.kg<sup>-1</sup>) extraits successivement par HCl 1 M ou 6 M et HNO<sub>3</sub> concentré de la phase particulaire de la carotte KB-1 de la baie de Kaštela (Croatie).





## Annexe 4

### Résultats des campagnes de prélèvements sur la vasière Nord (Dyva-1 et Dyva-2) et sur la vasière de Oissel (Dyva-3 et Dyva-5) de l'estuaire de la Seine (France).

Site	Campagne	Date	Débit moyen $m^3.s^{-1}$	Coefficient de marée	Observations
Vasière Nord	Dyva-1	03/04/01	2100	43	crue
	Dyva-2	30/05/01	682	57	fin de crue
Oissel	Dyva-3	05/07/01	358	76	étiage
	Dyva-5	24/09/01	633	38	fin d'étiage

**Tableau A4.1.** Données hydrodynamiques des campagnes d'échantillonnage dans l'estuaire de la Seine.

Campagne	Dissous	Particulaire	Paramètres physico-chimiques
Dyva-1	Fe ; Mn ; $SO_4^{2-}$	HgT ; MMHg AVS ; CRS ; Stot. Ctot. ; Corg. ; Cmin.	pH ; Eh
Dyva-2	HgT ; MMHg Fe ; Mn ; $SO_4^{2-}$	HgT ; MMHg AVS ; CRS ; Stot. Ctot. ; Corg. ; Cmin.	pH ; Eh
Dyva-3	HgT ; MMHg Fe ; Mn ; $SO_4^{2-}$	HgT ; MMHg AVS ; CRS ; Stot. Ctot. ; Corg. ; Cmin.	pH ; Eh
Dyva-5	Fe ; Mn ; $SO_4^{2-}$	HgT ; MMHg AVS ; CRS ; Stot. Ctot. ; Corg. ; Cmin.	pH ; Eh

**Tableau A4.2.** Analyses effectuées sur les campagnes d'échantillonnage dans l'estuaire de la Seine.

Dyva-1			Dyva-2		
Profondeur (cm)	Eh (mV)	pH	Profondeur (cm)	Eh (mV)	pH
0,5	72	7,24	0,5	-182	7,41
1,5	-93	7,34	1,5	-103	7,28
2,5	-207	7,32	2,5	-190	7,29
3,5	-107	7,42	3,5	-189	7,19
4,5	-80	7,38	4,5	-220	7,25
5,5	-122	7,30	5,5	-216	7,24
6,5	-114	7,48	6,5	-215	7,23
7,5	-145	7,35	7,5	-230	7,22
8,5	11	7,37	8,5	-216	7,34
9,5	19	7,42	9,5	-252	7,30
10,5	-144	7,49	10,5	-262	7,31
11,5	-218	7,38	11,5	-255	7,32
12,5	-277	7,81	12,5	-329	7,30
13,5	-265	7,65	13,5	-343	7,35
14,5	-297	7,36	14,5	-338	7,47
15,5	-302	7,33	15,5	-347	7,47
16,5	-357	7,31	16,5	-293	7,46
17,5	-324	7,36	17,5	-330	7,46
18,5	-378	7,27	18,5	-337	7,51
19,5	-337	7,27	19,5	-366	7,55
20,5	-324	7,31	20,5	-381	7,57
21,5	-370	7,25	21,5	-316	7,58
22,5	-367	7,29	22,5	-347	7,61
23,5	-64	7,32	23,5	-286	7,63
24,5	-95	7,60	24,5	-361	7,71
25,5	-215	8,24	25,5	-372	7,68
26,5	-301	7,53	26,5	-	7,68
27,5	-390	-	27,5	-	-

**Tableau A4.3.** Valeurs du potentiel d'oxydoréduction (Eh) et du pH sur les carottes Dyva-1 et Dyva-2 de la vasière Nord (estuaire de la Seine).

Dyva-3			Dyva-5		
Profondeur (cm)	Eh (mV)	pH	Profondeur (cm)	Eh (mV)	pH
1	-144	6,86	1	-60	7,16
2	-148	6,85	2	-85	7,12
3	-157	6,81	3	-110	7,08
4	-144	6,81	4	-135	7,05
5	-172	6,83	5	-140	7,01
6	-173	6,83	6	-153	7,37
7	-174	6,84	7	-180	7,38
8	-181	6,82	8	-189	7,33
9	-185	6,83	9	-191	7,31
10	-179	6,85	10	-198	7,27
11	-190	6,82	11	-210	7,25
12	-176	6,84	12	-216	7,28
13	-185	6,83	13	-207	7,22
14	-165	6,85	14	-218	7,23
15	-163	6,85	15	-220	7,24
16	-160	6,87	16	-244	7,32
17	-150	6,88	17	-230	7,41
18	-141	6,87	18	-233	7,36
19	-157	6,90	19	-240	7,38
20	-169	6,90	20	-248	7,47
21	-145	6,89	21	-250	7,37
22	-150	6,90	22	-254	7,34
23	-167	6,92	23	-222	7,34
24	-176	6,92	24	-255	7,35
25	-172	6,91	25	-256	7,32
26	-	6,90	26	-270	7,31
27	-	6,94	27	-259	7,31
28	-	-	28	-267	7,31
29	-	-	29	-275	7,31
30	-	-	30	-270	7,31
31	-	-	31	-273	-

**Tableau A4.3. (suite).** Valeurs du potentiel d'oxydoréduction (Eh) et du pH sur les carottes Dyva-3 et Dyva-5 de la vasière de Oissel (estuaire de la Seine).

Echantillon	Profondeur (cm)	Ctot. (g.kg <sup>-1</sup> )	Cmin. (g.kg <sup>-1</sup> )	Corg. (g.kg <sup>-1</sup> )
Dyva 1-1	1	55,4	40,1	15,3
Dyva 1-2	3	56,5	38,0	18,5
Dyva 1-3	5	52,9	39,8	13,1
Dyva 1-4	7	57,8	40,2	17,5
Dyva 1-5	9	52,5	34,3	18,2
Dyva 1-6	11	41,0	32,7	8,3
Dyva 1-7	13	51,0	34,0	17,0
Dyva 1-8	15	49,0	30,1	18,9
Dyva 1-9	17	55,7	37,1	18,6
Dyva 1-10	19	57,5	36,5	21,0
Dyva 1-11	21	58,9	36,1	22,8
Dyva 1-12	23	57,5	34,5	23,0
Dyva 1-13	25	21,7	19,3	2,5
Dyva 1-14	27	38,1	26,8	11,3
Dyva 1-15	29	65,1	35,7	29,3
Dyva 2-1	1	64,3	35,7	28,6
Dyva 2-2	3	51,4	39,9	11,5
Dyva 2-3	5	56,8	36,5	20,3
Dyva 2-4	7	52,4	36,5	15,9
Dyva 2-5	9	57,3	38,0	19,3
Dyva 2-6	11	51,6	37,4	14,3
Dyva 2-7	13	57,7	39,8	17,9
Dyva 2-8	15	60,8	38,3	22,5
Dyva 2-9	17	51,0	33,6	17,4
Dyva 2-10	19	59,5	34,9	24,6
Dyva 2-11	21	62,0	33,2	28,8
Dyva 2-12	23	51,5	31,4	20,0
Dyva 2-13	25	53,5	36,0	17,5
Dyva 2-14	27	56,6	35,4	21,2
Dyva 2-15	29	50,7	33,5	17,2

**Tableau A4.4.** Teneurs en carbone total (Ctot.), minéral (Cmin.) et organique (Corg.) dans la phase particulaire des carottes Dyva-1 et Dyva-2 de la vasière Nord (estuaire de la Seine).

Echantillon	Profondeur (cm)	Ctot. (g.kg <sup>-1</sup> )	Cmin. (g.kg <sup>-1</sup> )	Corg. (g.kg <sup>-1</sup> )
Dyva 3-1	1	66,1	54,9	11,2
Dyva 3-2	3	71,4	51,3	20,1
Dyva 3-3	5	63,9	50,8	13,2
Dyva 3-4	7	65,4	39,3	26,1
Dyva 3-5	9	66,9	34,6	32,4
Dyva 3-6	11	68,4	34,7	33,8
Dyva 3-7	13	69,4	36,8	32,7
Dyva 3-8	15	80,5	36,2	44,3
Dyva 3-9	17	60,3	50,1	10,2
Dyva 3-10	19	71,3	53,0	18,3
Dyva 3-11	21	77,1	56,5	20,7
Dyva 3-12	23	77,4	47,6	29,7
Dyva 3-13	25	84,5	46,1	38,4
Dyva 3-14	27	82,4	42,7	39,7
Dyva 3-15	29	84,7	41,8	42,9
Dyva 5-1	1	57,4	47,0	10,4
Dyva 5-2	3	60,8	35,6	25,2
Dyva 5-3	5	65,9	36,9	29,0
Dyva 5-4	7	64,7	37,8	26,9
Dyva 5-5	9	71,1	32,9	38,2
Dyva 5-6	11	67,3	48,0	19,3
Dyva 5-7	13	72,0	48,7	23,3
Dyva 5-8	15	79,2	52,4	26,8
Dyva 5-9	17	79,3	42,3	37,1
Dyva 5-10	19	86,6	44,3	42,3
Dyva 5-11	21	83,5	43,1	40,5
Dyva 5-12	23	85,1	44,1	40,9
Dyva 5-13	25	83,6	44,7	38,9
Dyva 5-14	27	84,5	48,7	35,8
Dyva 5-15	29	88,8	42,9	45,8

**Tableau A4.4. (suite).** Teneurs en carbone total (Ctot.), minéral (Cmin.) et organique (Corg.) dans la phase particulaire des carottes Dyva-3 et Dyva-5 de la vasière de Oissel (estuaire de la Seine).

Echantillon	Profondeur (cm)	Fe (mg.l <sup>-1</sup> )	Mn (mg.l <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> normalisé (mg.l <sup>-1</sup> )
Dyva 1-1	1	0,22	1,22	518	518
Dyva 1-2	3	1,15	1,02	411	418
Dyva 1-3	5	0,35	0,68	679	609
Dyva 1-4	7	0,06	0,41	839	675
Dyva 1-5	9	0,13	0,29	946	671
Dyva 1-6	11	0,11	0,28	839	552
Dyva 1-7	13	0,06	0,12	929	571
Dyva 1-8	15	0,07	0,30	982	571
Dyva 1-9	17	0,05	0,45	964	498
Dyva 1-10	19	0,14	0,62	1089	503
Dyva 1-11	21	0,33	0,76	1170	520
Dyva 1-12	23	0,06	0,82	1143	503
Dyva 1-13	25	-	-	-	-
Dyva 1-14	27	0,03	0,29	-	-
Dyva 1-15	29	0,04	0,74	1304	537
Dyva 2-1	1	9,72	5,90	884	884
Dyva 2-2	3	3,31	6,43	1005	883
Dyva 2-3	5	11,43	4,87	1075	835
Dyva 2-4	7	11,63	3,97	969	709
Dyva 2-5	9	3,39	2,65	892	693
Dyva 2-6	11	3,54	1,72	686	597
Dyva 2-7	13	2,18	1,36	658	629
Dyva 2-8	15	2,41	1,31	644	646
Dyva 2-9	17	0,27	1,09	545	596
Dyva 2-10	19	0,25	0,94	545	606
Dyva 2-11	21	0,13	0,93	566	644
Dyva 2-12	23	0,15	0,91	778	849
Dyva 2-13	25	0,09	0,83	736	782
Dyva 2-14	27	0,10	0,82	538	575
Dyva 2-15	29	0,26	0,46	-	-

**Tableau A4.5.** Teneurs en fer (Fe), manganèse (Mn), sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et sulfates normalisés par rapport à la salinité dans l'eau interstitielle des carottes Dyva-1 et Dyva-2 de la vasière Nord (estuaire de la Seine).

Echantillon	Profondeur (cm)	Fe (mg.l <sup>-1</sup> )	Mn (mg.l <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> normalisé (mg.l <sup>-1</sup> )
Dyva 3-1	1	1,10	1,82	24,1	24,1
Dyva 3-2	3	27,25	2,71	22,0	24,8
Dyva 3-3	5	8,81	3,06	23,1	26,7
Dyva 3-4	7	32,42	3,51	25,2	31,3
Dyva 3-5	9	32,43	4,02	29,6	36,4
Dyva 3-6	11	38,90	4,70	29,6	34,4
Dyva 3-7	13	35,66	4,96	32,1	34,8
Dyva 3-8	15	1,23	3,50	34,5	36,5
Dyva 3-9	17	0,02	1,74	33,3	32,8
Dyva 3-10	19	2,45	1,48	32,1	32,5
Dyva 3-11	21	7,77	1,36	34,5	32,2
Dyva 3-12	23	5,59	0,99	43,1	39,0
Dyva 3-13	25	7,88	0,88	32,1	29,4
Dyva 3-14	27	9,94	0,94	46,8	40,2
Dyva 3-15	29	2,15	0,94	41,9	34,7
Dyva 5-1	1	4,84	2,01	8,0	8,0
Dyva 5-2	3	4,58	2,91	8,0	7,5
Dyva 5-3	5	19,17	3,60	5,7	5,1
Dyva 5-4	7	30,16	3,73	5,7	5,1
Dyva 5-5	9	24,16	3,21	5,7	4,8
Dyva 5-6	11	13,09	2,58	2,3	1,9
Dyva 5-7	13	1,50	1,84	< dl (1,0)	0,8
Dyva 5-8	15	5,64	1,51	4,6	3,6
Dyva 5-9	17	15,74	1,35	< dl (1,0)	0,8
Dyva 5-10	19	11,73	1,15	1,1	0,9
Dyva 5-11	21	12,32	0,98	< dl (1,0)	0,7
Dyva 5-12	23	12,98	0,99	< dl (1,0)	0,7
Dyva 5-13	25	1,94	0,86	5,7	3,8
Dyva 5-14	27	0,04	0,77	< dl (1,0)	0,7
Dyva 5-15	29	0,06	0,76	< dl (1,0)	0,6

**Tableau A4.5. (suite).** Teneurs en fer (Fe), manganèse (Mn), sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et sulfates normalisés par rapport à la salinité dans l'eau interstitielle des carottes Dyva-3 et Dyva-5 de la vasière de Oissel (estuaire de la Seine).



Echantillon	Profondeur (cm)	AVS (mg S.kg <sup>-1</sup> )	CRS (mg S.kg <sup>-1</sup> )	Stot. (mg.kg <sup>-1</sup> )	AVS / CRS (Fe)	Corg. / S S = CRS
Dyva 1-1	1	110	912	1693	0,24	16,8
Dyva 1-2	3	107	1040	1973	0,21	17,8
Dyva 1-3	5	255	836	1637	0,61	15,6
Dyva 1-4	7	497	1145	2557	0,87	15,3
Dyva 1-5	9	645	1122	2993	1,15	16,2
Dyva 1-6	11	758	1199	2567	1,26	7,0
Dyva 1-7	13	877	1611	4293	1,09	10,6
Dyva 1-8	15	1370	2959	4723	0,93	6,4
Dyva 1-9	17	1656	4702	5013	0,70	4,0
Dyva 1-10	19	1537	5998	6250	0,51	3,5
Dyva 1-11	21	982	4688	6983	0,42	4,9
Dyva 1-12	23	574	1735	6890	0,66	13,3
Dyva 1-13	25	1002	2303	1257	0,87	1,1
Dyva 1-14	27	1872	3059	4243	1,22	3,7
Dyva 1-15	29	895	1664	8820	1,08	17,6
Dyva 2-1	1	166	958	1563	0,35	29,9
Dyva 2-2	3	91	696	783	0,26	16,5
Dyva 2-3	5	170	780	1320	0,44	26,0
Dyva 2-4	7	139	843	1230	0,33	18,9
Dyva 2-5	9	359	1248	1570	0,58	15,5
Dyva 2-6	11	499	1157	1293	0,86	12,3
Dyva 2-7	13	946	1569	1600	1,21	11,4
Dyva 2-8	15	1151	1766	2420	1,30	12,7
Dyva 2-9	17	1474	3085	2187	0,96	5,6
Dyva 2-10	19	1373	3989	3500	0,69	6,2
Dyva 2-11	21	987	3389	4743	0,58	8,5
Dyva 2-12	23	869	3166	3887	0,55	6,3
Dyva 2-13	25	1167	3856	3683	0,61	4,5
Dyva 2-14	27	1129	3297	3463	0,68	6,4
Dyva 2-15	29	686	2018	3397	0,68	8,5

**Tableau A4.6.** Teneurs en AVS, CRS et soufre total (Stot.) et valeurs des rapports AVS / CRS et Corg. / S (rapport massique) dans la phase particulaire des carottes Dyva-1 et Dyva-2 de la vasière Nord (estuaire de la Seine).

Echantillon	Profondeur (cm)	AVS (mg S.kg <sup>-1</sup> )	CRS (mg S.kg <sup>-1</sup> )	Stot. (mg.kg <sup>-1</sup> )	AVS / CRS (Fe)	Corg. / S S = CRS
Dyva 3-1	1	286	562	3043	1,02	19,9
Dyva 3-2	3	532	715	3863	1,49	28,2
Dyva 3-3	5	522	546	4003	1,91	24,1
Dyva 3-4	7	519	822	4363	1,26	31,8
Dyva 3-5	9	379	607	3570	1,25	53,3
Dyva 3-6	11	325	763	3967	0,85	44,3
Dyva 3-7	13	352	627	3953	1,12	52,1
Dyva 3-8	15	353	718	4140	0,98	61,8
Dyva 3-9	17	284	636	1873	0,89	16,0
Dyva 3-10	19	454	907	2660	1,00	20,2
Dyva 3-11	21	248	1036	2560	0,48	19,9
Dyva 3-12	23	389	1277	2740	0,61	23,3
Dyva 3-13	25	734	1450	3660	1,01	26,5
Dyva 3-14	27	553	1224	3317	0,90	32,4
Dyva 3-15	29	633	1279	3100	0,99	33,5
Dyva 5-1	1	297	807	810	0,74	12,9
Dyva 5-2	3	648	1057	940	1,23	23,8
Dyva 5-3	5	612	1034	1077	1,18	28,0
Dyva 5-4	7	366	1340	1057	0,55	20,1
Dyva 5-5	9	790	1216	1150	1,30	31,4
Dyva 5-6	11	368	768	750	0,96	25,1
Dyva 5-7	13	249	672	960	0,74	34,8
Dyva 5-8	15	339	715	2793	0,95	37,5
Dyva 5-9	17	503	1181	3587	0,85	31,4
Dyva 5-10	19	494	1224	3643	0,81	34,5
Dyva 5-11	21	445	1263	3557	0,71	32,0
Dyva 5-12	23	536	1078	3183	0,99	38,0
Dyva 5-13	25	503	2076	2437	0,48	18,7
Dyva 5-14	27	445	1665	2673	0,53	21,5
Dyva 5-15	29	523	1988	3103	0,53	23,1

**Tableau A4.6. (suite).** Teneurs en AVS, CRS et soufre total (Stot.) et valeurs des rapports AVS / CRS et Corg. / S dans la phase particulaire des carottes Dyva-3 et Dyva-5 de la vasière de Oissel (estuaire de la Seine).

Echantillon	Profondeur (cm)	(HgT) <sub>P</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	(HgT) <sub>P</sub> IC	(HgT) <sub>P</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> Corg.)	(HgT) <sub>D</sub> (ng.l <sup>-1</sup> )	kd - HgT (l.kg <sup>-1</sup> )	log kd
Dyva 1-1	1	0,41	4,1	26,7	-	-	-
Dyva 1-2	3	0,80	8,0	43,3	-	-	-
Dyva 1-3	5	0,76	7,6	58,1	-	-	-
Dyva 1-4	7	0,63	6,3	36,1	-	-	-
Dyva 1-5	9	0,64	6,4	35,5	-	-	-
Dyva 1-6	11	0,72	7,2	86,2	-	-	-
Dyva 1-7	13	0,64	6,4	37,7	-	-	-
Dyva 1-8	15	0,35	3,5	18,3	-	-	-
Dyva 1-9	17	0,85	8,5	45,6	-	-	-
Dyva 1-10	19	0,61	6,1	29,0	-	-	-
Dyva 1-11	21	0,76	7,6	33,1	-	-	-
Dyva 1-12	23	0,58	5,8	25,2	-	-	-
Dyva 1-13	25	0,09	0,9	35,9	-	-	-
Dyva 1-14	27	0,45	4,5	39,6	-	-	-
Dyva 1-15	29	0,97	9,7	33,0	-	-	-
Dyva 2-1	1	0,65	6,5	22,9	40,0	16363	4,21
Dyva 2-2	3	0,33	3,3	28,6	38,0	8658	3,94
Dyva 2-3	5	0,52	5,2	25,8	47,5	11011	4,04
Dyva 2-4	7	0,45	4,5	28,5	33,0	13727	4,14
Dyva 2-5	9	0,53	5,3	27,6	37,0	14385	4,16
Dyva 2-6	11	0,44	4,4	30,6	26,0	16795	4,23
Dyva 2-7	13	0,55	5,5	30,7	52,6	10447	4,02
Dyva 2-8	15	0,57	5,7	25,5	61,5	9317	3,97
Dyva 2-9	17	0,46	4,6	26,4	32,0	14400	4,16
Dyva 2-10	19	0,73	7,3	29,8	40,0	18325	4,26
Dyva 2-11	21	0,84	8,4	29,3	-	-	-
Dyva 2-12	23	0,70	7,0	35,0	108,0	6500	3,81
Dyva 2-13	25	0,89	8,9	50,5	32,0	27667	4,44
Dyva 2-14	27	0,62	6,2	29,1	31,0	19855	4,30
Dyva 2-15	29	0,45	4,5	26,0	37,6	11888	4,08

**Tableau A4.7.** Teneurs en mercure particulaire (HgT)<sub>P</sub> total et normalisé par rapport à la matière organique, mercure total dissous (HgT)<sub>D</sub> et valeurs des indices de contamination (IC) et des coefficients de distribution (Kd et log Kd) dans les carottes Dyva-1 et Dyva-2 de la vasière Nord (estuaire de la Seine).

Echantillon	Profondeur (cm)	(HgT) <sub>P</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	(HgT) <sub>P</sub> IC	(HgT) <sub>P</sub> (mg. kg <sup>-1</sup> Corg.)	(HgT) <sub>D</sub> (ng.l <sup>-1</sup> )	Kd - HgT (l.kg <sup>-1</sup> )	log Kd
Dyva 3-1	1	0,45	4,5	40,1	25,0	17936	4,25
Dyva 3-2	3	0,49	4,9	24,5	69,0	7155	3,85
Dyva 3-3	5	0,47	4,7	36,0	13,0	36385	4,56
Dyva 3-4	7	0,49	4,9	18,9	31,0	15919	4,20
Dyva 3-5	9	0,52	5,2	15,9	15,0	34333	4,54
Dyva 3-6	11	0,53	5,3	15,7	82,0	6472	3,81
Dyva 3-7	13	0,71	7,1	21,8	57,0	12484	4,10
Dyva 3-8	15	0,63	6,3	14,2	3,0	209167	5,32
Dyva 3-9	17	0,47	4,7	46,3	21,0	22476	4,35
Dyva 3-10	19	0,98	9,8	53,2	17,0	57373	4,76
Dyva 3-11	21	1,18	11,8	57,1	2,0	590250	5,77
Dyva 3-12	23	1,41	14,1	47,4	0,5	2816667	6,45
Dyva 3-13	25	1,64	16,4	42,6	10,0	163800	5,21
Dyva 3-14	27	1,90	19,0	47,8	6,0	315917	5,50
Dyva 3-15	29	1,75	17,5	40,8	-	-	-
Dyva 5-1	1	0,40	4,0	38,1	-	-	-
Dyva 5-2	3	0,39	3,9	15,6	-	-	-
Dyva 5-3	5	0,58	5,8	20,1	-	-	-
Dyva 5-4	7	0,51	5,1	19,1	-	-	-
Dyva 5-5	9	0,62	6,2	16,3	-	-	-
Dyva 5-6	11	0,53	5,3	27,3	-	-	-
Dyva 5-7	13	0,75	7,5	32,1	-	-	-
Dyva 5-8	15	1,53	15,3	57,0	-	-	-
Dyva 5-9	17	1,51	15,1	40,7	-	-	-
Dyva 5-10	19	1,81	18,1	42,8	-	-	-
Dyva 5-11	21	1,80	18,0	44,5	-	-	-
Dyva 5-12	23	1,86	18,6	45,3	-	-	-
Dyva 5-13	25	2,02	20,2	52,0	-	-	-
Dyva 5-14	27	1,66	16,6	46,3	-	-	-
Dyva 5-15	29	2,15	21,5	47,0	-	-	-

**Tableau A4.7. (suite).** Teneurs en mercure particulaire (HgT)<sub>P</sub> total et normalisé par rapport à la matière organique, mercure total dissous (HgT)<sub>D</sub> et valeurs des indices de contamination (IC) et des coefficients de distribution (Kd et log Kd) dans les carottes Dyva-3 et Dyva-5 de la vasière de Oissel (estuaire de la Seine).

Echantillon	Prof. (cm)	(MMHg) <sub>P</sub> (µg.kg <sup>-1</sup> )	(MMHg) <sub>P</sub> (µg.kg <sup>-1</sup> Corg.)	(MMHg) <sub>D</sub> (ng.l <sup>-1</sup> )	Kd - MMHg (l.kg <sup>-1</sup> )	log Kd	% (MMHg) <sub>P</sub> / (HgT) <sub>P</sub>	% (MMHg) <sub>D</sub> / (HgT) <sub>D</sub>
Dyva 1-1	1	0,58	38,0	-	-	-	0,13	-
Dyva 1-2	3	0,85	45,8	-	-	-	0,10	-
Dyva 1-3	5	0,61	46,6	-	-	-	0,07	-
Dyva 1-4	7	0,75	42,7	-	-	-	0,11	-
Dyva 1-5	9	0,86	47,3	-	-	-	0,12	-
Dyva 1-6	11	0,68	81,4	-	-	-	0,09	-
Dyva 1-7	13	0,73	42,9	-	-	-	0,11	-
Dyva 1-8	15	0,63	33,4	-	-	-	0,17	-
Dyva 1-9	17	0,59	31,5	-	-	-	0,06	-
Dyva 1-10	19	0,67	31,7	-	-	-	0,10	-
Dyva 1-11	21	0,48	21,0	-	-	-	0,06	-
Dyva 1-12	23	0,45	19,3	-	-	-	0,07	-
Dyva 1-13	25	0,10	39,0	-	-	-	0,10	-
Dyva 1-14	27	0,22	19,7	-	-	-	0,05	-
Dyva 1-15	29	0,38	13,1	-	-	-	0,04	-
Dyva 2-1	1	1,08	37,5	0,83	1295	3,11	0,15	1,93
Dyva 2-2	3	0,37	32,3	0,13	2858	3,46	0,11	0,32
Dyva 2-3	5	0,65	32,3	0,47	1390	3,14	0,12	0,92
Dyva 2-4	7	0,82	51,4	0,61	1341	3,13	0,17	1,72
Dyva 2-5	9	0,78	40,1	1,39	558	2,75	0,14	3,49
Dyva 2-6	11	0,58	40,5	0,95	608	2,78	0,12	3,40
Dyva 2-7	13	0,79	44,0	1,18	667	2,82	0,13	2,09
Dyva 2-8	15	0,77	34,2	0,82	940	2,97	0,13	1,24
Dyva 2-9	17	0,47	27,0	1,22	386	2,59	0,10	3,55
Dyva 2-10	19	0,57	23,1	0,46	1234	3,09	0,07	1,07
Dyva 2-11	21	0,64	22,4	0,34	1894	3,28	0,07	-
Dyva 2-12	23	0,50	25,0	< dl (0,05)	10010	4,00	0,07	0,04
Dyva 2-13	25	0,60	34,2	< dl (0,05)	11970	4,08	0,06	0,15
Dyva 2-14	27	0,53	25,1	< dl (0,05)	10620	4,03	0,08	0,15
Dyva 2-15	29	0,37	21,6	< dl (0,05)	7440	3,87	0,08	0,12

**Tableau A4.8.** Teneurs en méthylmercure particulaire (MMHg)<sub>P</sub> total et normalisé par rapport à la matière organique, méthylmercure total dissous (MMHg)<sub>D</sub> et valeurs des coefficients de distribution (Kd et log Kd) et des pourcentages en méthylmercure particulaire (% (MMHg)<sub>P</sub>) et dissous (% (MMHg)<sub>D</sub>) dans les carottes Dyva-1 et Dyva-2 de la vasière Nord (estuaire de la Seine).

Echantillon	Prof. (cm)	(MMHg) <sub>P</sub> ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	(MMHg) <sub>P</sub> ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ Corg.)	(MMHg) <sub>D</sub> ( $\text{ng.l}^{-1}$ )	Kd - MMHg ( $\text{l.kg}^{-1}$ )	log Kd	% (MMHg) <sub>P</sub> / (HgT) <sub>P</sub>	% (MMHg) <sub>D</sub> / (HgT) <sub>D</sub>
Dyva 3-1	1	1,11	99,3	0,88	1257	3,10	0,23	3,28
Dyva 3-2	3	1,40	69,6	0,55	2557	3,41	0,26	0,74
Dyva 3-3	5	0,85	64,9	0,53	1612	3,21	0,17	3,79
Dyva 3-4	7	1,47	56,4	0,47	3165	3,50	0,28	1,40
Dyva 3-5	9	1,55	47,9	0,42	3667	3,56	0,28	2,62
Dyva 3-6	11	1,50	44,3	0,58	2562	3,41	0,26	0,66
Dyva 3-7	13	1,16	35,5	0,64	1803	3,26	0,15	1,05
Dyva 3-8	15	1,39	31,4	0,30	4586	3,66	0,21	9,43
Dyva 3-9	17	0,42	41,1	0,28	1504	3,18	0,08	1,24
Dyva 3-10	19	0,68	37,2	0,06	10656	4,03	0,07	0,35
Dyva 3-11	21	0,29	14,2	0,27	1077	3,03	0,02	12,65
Dyva 3-12	23	0,39	13,2	< dl (0,05)	7870	3,90	0,03	9,30
Dyva 3-13	25	0,50	13,0	0,22	2291	3,36	0,03	2,03
Dyva 3-14	27	0,53	13,3	< dl (0,05)	10580	4,02	0,03	0,78
Dyva 3-15	29	0,71	16,6	-	-	-	0,04	-
Dyva 5-1	1	0,93	90,0	-	-	-	0,22	-
Dyva 5-2	3	1,01	40,1	-	-	-	0,24	-
Dyva 5-3	5	1,11	38,3	-	-	-	0,18	-
Dyva 5-4	7	0,73	27,3	-	-	-	0,13	-
Dyva 5-5	9	0,99	25,9	-	-	-	0,15	-
Dyva 5-6	11	0,38	19,8	-	-	-	0,07	-
Dyva 5-7	13	0,31	13,4	-	-	-	0,04	-
Dyva 5-8	15	0,33	12,4	-	-	-	0,02	-
Dyva 5-9	17	0,36	9,8	-	-	-	0,02	-
Dyva 5-10	19	0,44	10,5	-	-	-	0,02	-
Dyva 5-11	21	0,42	10,3	-	-	-	0,02	-
Dyva 5-12	23	0,75	18,4	-	-	-	0,04	-
Dyva 5-13	25	0,52	13,3	-	-	-	0,02	-
Dyva 5-14	27	0,46	12,9	-	-	-	0,03	-
Dyva 5-15	29	0,58	12,7	-	-	-	0,03	-

**Tableau A4.8. (suite).** Teneurs en méthylmercure particulaire (MMHg)<sub>P</sub> total et normalisé par rapport à la matière organique, méthylmercure total dissous (MMHg)<sub>D</sub> et valeurs des coefficients de distribution (Kd et log Kd) et des pourcentages en méthylmercure particulaire (% (MMHg)<sub>P</sub>) et dissous (% (MMHg)<sub>D</sub>) dans les carottes Dyva-3 et Dyva-5 de la vasière de Oissel (estuaire de la Seine).



## Annexe 5

### Résultats des campagnes de prélèvements dans la baie de Kaštela (Croatie, KB-1 à KB-5).

Carotte	Date	Longueur de la carotte	Atmosphère de découpage
KB-1	09/06/00	20 cm	N <sub>2</sub>
KB-2	27/02/01	20 cm	N <sub>2</sub>
KB-3	27/02/01	45 cm	air
KB-4	06/10/01	20 cm	N <sub>2</sub>
KB-5	08/10/01	45 cm	air

**Tableau A5.1.** Données générales sur les campagnes d'échantillonnage dans la baie de Kaštela.

Carotte	Dissous	Particulaire	Paramètres physico-chimiques
KB-1	Fe ; Mn ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HgT ; MMHg AVS ; CRS ; Stot. Ctot. ; Corg. ; Cmin. granulométrie ; radio-nucléides	pH ; Eh
KB-2		HgT ; MMHg AVS ; CRS ; Stot. Ctot. ; Corg. ; Cmin.	
KB-3		HgT ; MMHg Ctot. ; Corg. ; Cmin. ; Stot. radio-nucléides	
KB-4	HgT ; MMHg Fe ; Mn ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Stot. ; S <sup>2-</sup> ; Sorg. ; S <sup>0</sup>	HgT ; MMHg AVS ; CRS ; Stot. Ctot. ; Corg. ; Cmin. granulométrie ; radio-nucléides	pH ; Eh
KB-5		HgT ; MMHg Ctot. ; Corg. ; Cmin. ; Stot. radio-nucléides	

**Tableau A5.2.** Analyses effectuées sur les campagnes d'échantillonnage dans la baie de Kaštela.



KB-1			KB-4		
Profondeur (cm)	Eh (mV) <sub>vs Ag/AgCl</sub>	pH	Profondeur (cm)	Eh (mV) <sub>vs Ag/AgCl</sub>	pH
0	-200	7,32	0	-	-
1	-215	-	1	-118	7,52
2	-315	7,42	2	-160	7,62
3	-330	7,48	3	-220	7,68
4	-325	-	4	-235	7,62
5	-350	7,50	5	-250	7,72
6	-355	-	6	-260	7,66
7	-	-	7	-290	7,76
8	-	7,50	8	-320	7,70
9	-	7,53	9	-320	7,69
10	-340	7,58	10	-330	7,66
11	-375	7,54	11	-	7,68
12	-400	7,62	12	-	7,73
13	-400	7,64	13	-	7,65
14	-390	7,63	14	-	7,61
15	-390	7,67	15	-	7,66

**Tableau A5.3.** Valeurs du potentiel d'oxydoréduction (Eh) et du pH sur les carottes KB-1 et KB-4 (baie de Kaštela).

Echantillon	Profondeur (cm)	Sable (%)	Silt (%)	Argile (%)
KB 1-1	0,75	32,8	65,0	2,2
KB 1-2	2,25	29,3	68,1	2,6
KB 1-3	3,75	28,0	68,5	3,5
KB 1-4	5,25	31,3	66,8	1,9
KB 1-5	6,75	25,3	71,6	3,1
KB 1-6	8,25	34,3	62,5	3,2
KB 1-7	9,75	33,6	63,9	2,5
KB 1-8	11,25	34,0	64,0	2,0
KB 1-9	12,75	33,3	65,3	1,4
KB 1-10	14,25	30,3	67,6	2,1
KB 1-11	15,75	26,3	71,7	2,0
KB 1-12	17,25	31,7	66,1	2,2
KB 1-13	18,75	34,7	62,8	2,5
KB 1-14	20,25	44,7	53,6	1,9
KB 4-1	0,75	26,8	68,9	4,3
KB 4-2	2,25	23,2	72,4	4,4
KB 4-3	3,75	29,0	66,2	4,8
KB 4-4	5,25	20,0	76,8	3,2
KB 4-5	6,75	25,8	72,5	1,7
KB 4-6	8,25	30,8	67,5	1,7
KB 4-7	9,75	22,2	74,6	3,2
KB 4-8	11,25	15,0	83,7	1,3
KB 4-9	12,75	16,0	82,6	1,4
KB 4-10	14,25	14,8	83,1	2,1
KB 4-11	15,75	19,0	79,2	1,8
KB 4-12	17,25	-	-	-

**Tableau A5.4.** Pourcentages en sable, silt et argile dans la phase particulière des carottes KB-1 et KB-4 (baie de Kaštela).

Echantillon	Prof. (cm)	Ca (g.kg <sup>-1</sup> )	Al (g.kg <sup>-1</sup> )	Mg (g.kg <sup>-1</sup> )	Na (g.kg <sup>-1</sup> )	K (g.kg <sup>-1</sup> )	Fe (g.kg <sup>-1</sup> )
KB 1-1	0,75	146,2	33,0	11,9	11,9	9,1	21,7
KB 1-2	2,25	132,7	32,0	13,5	11,7	9,2	21,0
KB 1-3	3,75	132,3	32,2	13,5	11,1	8,5	21,1
KB 1-4	5,25	135,5	35,8	13,8	12,3	8,5	22,5
KB 1-5	6,75	142,9	37,6	14,6	12,2	8,8	23,7
KB 1-6	8,25	135,6	35,8	14,4	11,8	8,7	22,8
KB 1-7	9,75	122,5	34,5	14,2	12,9	7,5	22,1
KB 1-8	11,25	99,9	50,8	20,1	16,3	7,7	29,8
KB 1-9	12,75	110,8	48,9	19,0	14,2	7,8	29,3
KB 1-10	14,25	114,0	49,3	20,1	16,0	7,3	28,6
KB 1-11	15,75	96,3	52,5	20,4	16,9	7,7	30,7
KB 1-12	17,25	114,2	49,1	19,6	14,1	7,4	28,5
KB 1-13	18,75	121,4	45,7	17,3	13,7	8,1	27,6
KB 1-14	20,25	132,4	26,6	13,2	11,2	7,5	18,2

Echantillon	Prof. (cm)	Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cd (mg.kg <sup>-1</sup> )
KB 1-1	0,75	275,5	131,7	37,0	98,8	48,7	38,9	0,7
KB 1-2	2,25	293,7	147,1	38,9	86,4	52,5	42,8	0,8
KB 1-3	3,75	292,2	138,5	36,4	81,9	51,9	42,3	0,8
KB 1-4	5,25	299,8	139,4	38,4	92,0	58,8	43,0	1,0
KB 1-5	6,75	309,8	138,4	39,1	97,6	61,2	45,3	1,0
KB 1-6	8,25	310,4	135,3	39,3	95,7	59,0	42,0	1,2
KB 1-7	9,75	298,4	126,7	37,2	83,3	58,3	39,5	0,8
KB 1-8	11,25	324,1	114,5	38,8	98,0	67,9	37,8	1,0
KB 1-9	12,75	349,7	112,3	39,7	101,2	74,7	41,7	1,2
KB 1-10	14,25	341,7	108,6	45,0	97,7	70,9	36,0	1,0
KB 1-11	15,75	350,1	107,5	39,9	94,0	77,7	37,8	1,0
KB 1-12	17,25	334,3	104,9	38,9	93,2	73,1	37,8	1,2
KB 1-13	18,75	345,2	125,2	42,4	97,2	75,0	46,1	1,2
KB 1-14	20,25	305,2	120,6	37,3	68,3	59,6	44,1	1,2

**Tableau A5.5.** Teneurs en métaux totaux dans le phase particulaire de la carotte KB-1 (baie de Kaštela).

Echantillon	Profondeur (cm)	Ctot. (g.kg <sup>-1</sup> )	Cmin. (g.kg <sup>-1</sup> )	Corg. (g.kg <sup>-1</sup> )
KB 1-1	0,75	98,3	34,9	63,4
KB 1-2	2,25	91,3	36,9	54,4
KB 1-3	3,75	85,4	42,1	43,2
KB 1-4	5,25	85,4	37,9	47,5
KB 1-5	6,75	85,0	37,5	47,5
KB 1-6	8,25	88,0	32,0	56,0
KB 1-7	9,75	81,5	28,4	53,1
KB 1-8	11,25	67,0	18,2	48,9
KB 1-9	12,75	71,5	23,1	48,3
KB 1-10	14,25	73,9	20,0	53,9
KB 1-11	15,75	64,3	9,2	55,1
KB 1-12	17,25	73,7	19,9	53,8
KB 1-13	18,75	80,3	28,2	52,0
KB 1-14	20,25	83,5	41,9	41,6
KB 2-1	0,50	86,1	30,0	56,1
KB 2-2	1,50	91,3	39,1	52,2
KB 2-3	2,75	86,7	39,3	47,3
KB 2-4	4,25	79,1	33,7	45,4
KB 2-5	5,75	74,1	24,7	49,3
KB 2-6	7,25	78,1	16,8	61,3
KB 2-7	9,00	75,5	24,9	50,6
KB 2-8	11,00	77,3	25,7	51,7
KB 2-9	13,00	82,4	23,1	59,3
KB 2-10	15,00	72,6	10,2	62,4
KB 2-11	17,00	67,7	7,9	59,8
KB 2-12	19,00	85,4	20,7	64,7

**Tableau A5.6.** Teneurs en carbone total (Ctot.), minéral (Cmin.) et organique (Corg.) dans la phase particulaire des carottes KB-1 et KB-2 (baie de Kaštela).

Echantillon	Profondeur (cm)	Ctot. (g.kg <sup>-1</sup> )	Cmin. (g.kg <sup>-1</sup> )	Corg. (g.kg <sup>-1</sup> )
KB 3-1	2,50	91,1	20,8	70,3
KB 3-2	7,50	100,0	12,7	87,3
KB 3-3	12,50	83,1	12,4	70,7
KB 3-4	17,50	91,0	27,8	63,2
KB 3-5	22,50	90,5	26,7	63,8
KB 3-6	27,50	82,2	24,8	57,3
KB 3-7	32,50	89,1	22,2	66,9
KB 3-8	37,50	94,3	58,8	35,5
KB 3-9	42,50	82,9	63,6	19,3
KB 4-1	0,75	88,4	31,7	56,7
KB 4-2	2,25	88,8	31,7	57,1
KB 4-3	3,75	89,4	36,4	53,0
KB 4-4	5,25	87,1	37,4	49,7
KB 4-5	6,75	84,2	29,4	54,8
KB 4-6	8,25	83,5	30,7	52,9
KB 4-7	9,75	82,6	31,3	51,3
KB 4-8	11,25	79,2	29,8	49,4
KB 4-9	12,75	72,4	22,4	50,1
KB 4-10	14,25	76,4	29,7	46,7
KB 4-11	15,75	83,6	31,1	52,6
KB 4-12	17,25	86,2	25,3	60,8
KB 5-1	1,00	90,3	27,3	62,9
KB 5-2	3,50	78,5	24,4	54,2
KB 5-3	7,50	70,6	20,5	50,1
KB 5-4	12,50	73,4	7,9	65,6
KB 5-5	17,50	72,8	8,1	64,6
KB 5-6	22,50	76,5	8,5	68,1
KB 5-7	27,50	74,2	8,9	65,3
KB 5-8	32,50	84,0	18,1	66,0
KB 5-9	37,50	78,4	9,1	69,4
KB 5-10	41,50	57,8	2,5	55,2

**Tableau A5.6. (suite).** Teneurs en carbone total (Ctot.), minéral (Cmin.) et organique (Corg.) dans la phase particulaire des carottes KB-3 à KB-5 (baie de Kaštela).

Echantillon	Profondeur (cm)	Fe (mg.l <sup>-1</sup> )	Mn (mg.l <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )
KB 1-1	0,75	0,46	0,26	3164
KB 1-2	2,25	0,32	0,23	3176
KB 1-3	3,75	0,23	0,20	3123
KB 1-4	5,25	0,27	0,17	3099
KB 1-5	6,75	0,42	0,19	3301
KB 1-6	8,25	0,34	0,20	3656
KB 1-7	9,75	0,35	0,20	3422
KB 1-8	11,25	1,07	0,17	2801
KB 1-9	12,75	0,35	0,18	2510
KB 1-10	14,25	-	-	1890
KB 1-11	15,75	0,30	0,17	3337
KB 1-12	17,25	-	-	1220
KB 1-13	18,75	-	-	1337
KB 1-14	20,25	-	-	3119
KB 4-1	0,75	0,89	0,10	3203
KB 4-2	2,25	0,14	0,03	3020
KB 4-3	3,75	0,22	0,02	3014
KB 4-4	5,25	0,79	0,04	2905
KB 4-5	6,75	0,35	0,01	2777
KB 4-6	8,25	0,08	0,02	3027
KB 4-7	9,75	0,04	0,01	2926
KB 4-8	11,25	0,49	0,04	2824
KB 4-9	12,75	0,47	0,09	2953
KB 4-10	14,25	0,15	0,08	2142
KB 4-11	15,75	0,09	0,09	2824
KB 4-12	17,25	-	-	-

**Tableau A5.7.** Teneurs en fer (Fe), manganèse (Mn), sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) dans l'eau interstitielle des carottes KB-1 et KB-4 (baie de Kaštela).

Echantillon	Profondeur (cm)	AVS (mg S.kg <sup>-1</sup> )	CRS (mg S.kg <sup>-1</sup> )	Stot. (mg.kg <sup>-1</sup> )	AVS / CRS (Fe)	Corg. / S S = CRS
KB 1-1	0,75	1226	4613	6005	0,53	13,7
KB 1-2	2,25	1504	6937	7770	0,43	7,8
KB 1-3	3,75	1199	4531	5283	0,53	9,5
KB 1-4	5,25	995	5749	6947	0,35	8,3
KB 1-5	6,75	1597	4746	5425	0,67	10,0
KB 1-6	8,25	1709	5355	5667	0,64	10,4
KB 1-7	9,75	2037	6730	6647	0,61	7,9
KB 1-8	11,25	1762	7990	6607	0,44	6,1
KB 1-9	12,75	1026	4795	5713	0,43	10,1
KB 1-10	14,25	979	7587	5593	0,26	7,1
KB 1-11	15,75	1070	4345	6400	0,49	12,7
KB 1-12	17,25	2199	7232	5593	0,61	7,4
KB 1-13	18,75	1766	5837	5687	0,61	8,9
KB 1-14	20,25	1321	3533	4090	0,75	11,8
KB 2-1	0,50	707	2039	6103	0,69	27,5
KB 2-2	1,50	908	1953	6553	0,93	26,7
KB 2-3	2,75	1343	2450	6600	1,10	19,3
KB 2-4	4,25	1475	2365	6883	1,25	19,2
KB 2-5	5,75	1290	2425	6770	1,07	20,3
KB 2-6	7,25	1423	2435	6887	1,17	25,2
KB 2-7	9,00	1297	2523	5957	1,03	20,1
KB 2-8	11,00	1428	2501	6350	1,14	20,6
KB 2-9	13,00	918	2048	6587	0,90	29,0
KB 2-10	15,00	465	2117	5683	0,44	29,5
KB 2-11	17,00	218	1553	5653	0,28	38,5
KB 2-12	19,00	686	1896	5677	0,72	34,1

**Tableau A5.8.** Teneurs en AVS, CRS et soufre total (Stot.) et valeurs des rapports AVS / CRS et Corg. / S (rapport massique) dans la phase particulaire des carottes KB-1 et KB-2 (baie de Kaštela).

Echantillon	Profondeur (cm)	AVS (mg S.kg <sup>-1</sup> )	CRS (mg S.kg <sup>-1</sup> )	Stot. (mg.kg <sup>-1</sup> )	AVS / CRS (Fe)	Corg. / S S = CRS
KB 3-1	2,50	-	-	9047	-	-
KB 3-2	7,50	-	-	9740	-	-
KB 3-3	12,50	-	-	8800	-	-
KB 3-4	17,50	-	-	11200	-	-
KB 3-5	22,50	-	-	14093	-	-
KB 3-6	27,50	-	-	11137	-	-
KB 3-7	32,50	-	-	14217	-	-
KB 3-8	37,50	-	-	8930	-	-
KB 3-9	42,50	-	-	9357	-	-
KB 4-1	0,75	328	3149	6860	0,21	18,0
KB 4-2	2,25	556	5228	6517	0,21	10,9
KB 4-3	3,75	460	4154	7523	0,22	12,7
KB 4-4	5,25	498	3839	7640	0,26	13,0
KB 4-5	6,75	423	4161	7907	0,20	13,2
KB 4-6	8,25	338	3337	7187	0,20	15,8
KB 4-7	9,75	868	9797	6980	0,18	5,2
KB 4-8	11,25	295	4037	7303	0,15	12,2
KB 4-9	12,75	341	3184	7507	0,21	15,7
KB 4-10	14,25	374	3221	7850	0,23	14,5
KB 4-11	15,75	708	3513	9123	0,40	15,0
KB 4-12	17,25	928	3882	10290	0,48	15,7
KB 5-1	1,00	-	-	5380	-	-
KB 5-2	3,50	-	-	5940	-	-
KB 5-3	7,50	-	-	7123	-	-
KB 5-4	12,50	-	-	8810	-	-
KB 5-5	17,50	-	-	8277	-	-
KB 5-6	22,50	-	-	8260	-	-
KB 5-7	27,50	-	-	8350	-	-
KB 5-8	32,50	-	-	8693	-	-
KB 5-9	37,50	-	-	9693	-	-
KB 5-10	41,50	-	-	8707	-	-

**Tableau A5.8. (suite).** Teneurs en AVS, CRS et soufre total (Stot.) et valeurs des rapports AVS / CRS et Corg. / S dans la phase particulaire des carottes KB-3 à KB-5 (baie de Kaštela).



Echantillon	Prof. (cm)	(HgT) <sub>P</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	(HgT) <sub>P</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> Corg.)	(HgT) <sub>D</sub> (ng.l <sup>-1</sup> )	Kd - HgT (l.kg <sup>-1</sup> )	log Kd
KB 1-1	0,75	34,0	536	-	-	-
KB 1-2	2,25	43,0	790	-	-	-
KB 1-3	3,75	32,0	740	-	-	-
KB 1-4	5,25	38,0	799	-	-	-
KB 1-5	6,75	40,0	843	-	-	-
KB 1-6	8,25	39,0	697	-	-	-
KB 1-7	9,75	34,0	640	-	-	-
KB 1-8	11,25	29,0	593	-	-	-
KB 1-9	12,75	23,0	476	-	-	-
KB 1-10	14,25	28,0	519	-	-	-
KB 1-11	15,75	17,0	309	-	-	-
KB 1-12	17,25	19,0	353	-	-	-
KB 1-13	18,75	31,0	596	-	-	-
KB 1-14	20,25	38,0	912	-	-	-
KB 2-1	0,50	28,4	506	-	-	-
KB 2-2	1,50	29,2	559	-	-	-
KB 2-3	2,75	31,1	656	-	-	-
KB 2-4	4,25	31,7	699	-	-	-
KB 2-5	5,75	25,5	517	-	-	-
KB 2-6	7,25	22,9	374	-	-	-
KB 2-7	9,00	21,2	418	-	-	-
KB 2-8	11,00	22,0	426	-	-	-
KB 2-9	13,00	21,7	366	-	-	-
KB 2-10	15,00	8,0	128	-	-	-
KB 2-11	17,00	8,2	137	-	-	-
KB 2-12	19,00	18,2	281	-	-	-

**Tableau A5.9.** Teneurs en mercure particulaire (HgT)<sub>P</sub> total et normalisé par rapport à la matière organique et valeurs des indices de contamination (IC) dans les carottes KB-1 et KB-2 (baie de Kaštela).

Echantillon	Prof. (cm)	(HgT) <sub>P</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	(HgT) <sub>P</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> Corg.)	(HgT) <sub>D</sub> (ng.l <sup>-1</sup> )	Kd - HgT (l.kg <sup>-1</sup> )	log Kd
KB 3-1	2,50	15,6	222	-	-	-
KB 3-2	7,50	9,3	106	-	-	-
KB 3-3	12,50	10,0	141	-	-	-
KB 3-4	17,50	16,6	263	-	-	-
KB 3-5	22,50	12,3	195	-	-	-
KB 3-6	27,50	8,0	140	-	-	-
KB 3-7	32,50	9,6	147	-	-	-
KB 3-8	37,50	64,8	1822	-	-	-
KB 3-9	42,50	30,2	1530	-	-	-
KB 4-1	0,75	39,5	697	21,0	1881349	6,27
KB 4-2	2,25	44,7	784	10,0	4474500	6,65
KB 4-3	3,75	61,9	1169	8,0	7739583	6,89
KB 4-4	5,25	62,2	1251	7,0	8885714	6,95
KB 4-5	6,75	53,5	976	15,0	3564444	6,55
KB 4-6	8,25	47,4	896	6,0	7894444	6,90
KB 4-7	9,75	41,5	809	12,0	3456250	6,54
KB 4-8	11,25	39,0	789	7,0	5566667	6,75
KB 4-9	12,75	32,8	654	10,0	3276667	6,52
KB 4-10	14,25	33,5	717	9,0	3716667	6,57
KB 4-11	15,75	36,6	695	21,0	1740476	6,24
KB 4-12	17,25	29,9	491	15,0	1993111	6,30
KB 5-1	1,00	32,8	520	-	-	-
KB 5-2	3,50	25,9	478	-	-	-
KB 5-3	7,50	19,5	390	-	-	-
KB 5-4	12,50	11,0	168	-	-	-
KB 5-5	17,50	16,6	257	-	-	-
KB 5-6	22,50	22,8	335	-	-	-
KB 5-7	27,50	4,6	70	-	-	-
KB 5-8	32,50	13,1	198	-	-	-
KB 5-9	37,50	3,8	54	-	-	-
KB 5-10	41,50	9,7	176	-	-	-

**Tableau A5.9. (suite).** Teneurs en mercure particulaire (HgT)<sub>P</sub> total et normalisé par rapport à la matière organique, mercure total dissous (HgT)<sub>D</sub> et valeurs des indices de contamination (IC) et des coefficients de distribution (Kd et log Kd) dans les carottes KB-3 à KB-5 (baie de Kaštela).

Echantillon	Prof. (cm)	(MMHg) <sub>P</sub> ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	(MMHg) <sub>P</sub> ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ Corg.)	(MMHg) <sub>D</sub> ( $\text{ng.l}^{-1}$ )	Kd - MMHg ( $\text{l.kg}^{-1}$ )	log Kd	% (MMHg) <sub>P</sub> / (HgT) <sub>P</sub>	% (MMHg) <sub>D</sub> / (HgT) <sub>D</sub>
KB 1-1	0,75	34,1	538	-	-	-	0,09	-
KB 1-2	2,25	32,9	604	-	-	-	0,07	-
KB 1-3	3,75	22,3	516	-	-	-	0,06	-
KB 1-4	5,25	19,4	408	-	-	-	0,05	-
KB 1-5	6,75	35,2	741	-	-	-	0,08	-
KB 1-6	8,25	37,3	667	-	-	-	0,09	-
KB 1-7	9,75	35,3	665	-	-	-	0,10	-
KB 1-8	11,25	29	593	-	-	-	0,09	-
KB 1-9	12,75	19,3	399	-	-	-	0,08	-
KB 1-10	14,25	25,1	465	-	-	-	0,08	-
KB 1-11	15,75	25,9	470	-	-	-	0,14	-
KB 1-12	17,25	27,2	506	-	-	-	0,13	-
KB 1-13	18,75	36,7	705	-	-	-	0,11	-
KB 1-14	20,25	26,1	627	-	-	-	0,06	-
KB 2-1	0,50	24,3	434	-	-	-	0,08	-
KB 2-2	1,50	28,9	553	-	-	-	0,09	-
KB 2-3	2,75	29,0	612	-	-	-	0,09	-
KB 2-4	4,25	36,3	800	-	-	-	0,11	-
KB 2-5	5,75	33,3	675	-	-	-	0,12	-
KB 2-6	7,25	37,3	608	-	-	-	0,15	-
KB 2-7	9,00	40,7	804	-	-	-	0,18	-
KB 2-8	11,00	38,0	736	-	-	-	0,16	-
KB 2-9	13,00	28,0	472	-	-	-	0,12	-
KB 2-10	15,00	13,0	208	-	-	-	0,15	-
KB 2-11	17,00	12,0	201	-	-	-	0,14	-
KB 2-12	19,00	42,9	663	-	-	-	0,22	-

**Tableau A5.10.** Teneurs en méthylmercure particulaire (MMHg)<sub>P</sub> total et normalisé par rapport à la matière organique et valeurs des pourcentages en méthylmercure particulaire (% (MMHg)<sub>P</sub>) dans les carottes KB-1 et KB-2 (baie de Kaštela).

Echantillon	Prof. (cm)	(MMHg) <sub>P</sub> ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	(MMHg) <sub>P</sub> ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ Corg.)	(MMHg) <sub>D</sub> ( $\text{ng.l}^{-1}$ )	Kd - MMHg ( $\text{l.kg}^{-1}$ )	log Kd	% (MMHg) <sub>P</sub> / (HgT) <sub>P</sub>	% (MMHg) <sub>D</sub> / (HgT) <sub>D</sub>
KB 3-1	2,50	24,8	353	-	-	-	0,15	-
KB 3-2	7,50	20,1	231	-	-	-	0,20	-
KB 3-3	12,50	37,1	525	-	-	-	0,35	-
KB 3-4	17,50	18,1	287	-	-	-	0,10	-
KB 3-5	22,50	15,3	240	-	-	-	0,11	-
KB 3-6	27,50	10,5	183	-	-	-	0,12	-
KB 3-7	32,50	6,4	96	-	-	-	0,06	-
KB 3-8	37,50	4,4	124	-	-	-	0,01	-
KB 3-9	42,50	4,0	207	-	-	-	0,01	-
KB 4-1	0,75	25,9	456	1,10	23635	4,37	0,06	4,85
KB 4-2	2,25	20,2	354	0,08	269600	5,43	0,04	0,70
KB 4-3	3,75	27,1	511	0,54	50139	4,70	0,04	6,28
KB 4-4	5,25	29,2	588	0,35	83500	4,92	0,04	4,65
KB 4-5	6,75	34,1	623	1,11	30743	4,49	0,06	6,88
KB 4-6	8,25	32,9	622	0,92	35956	4,56	0,06	14,19
KB 4-7	9,75	33,3	649	-	-	-	0,07	-
KB 4-8	11,25	37,4	758	0,33	115077	5,06	0,09	4,32
KB 4-9	12,75	38,1	761	0,54	70556	4,85	0,11	5,02
KB 4-10	14,25	33,5	718	1,08	31163	4,49	0,09	11,11
KB 4-11	15,75	42,2	802	2,64	15972	4,20	0,11	11,69
KB 4-12	17,25	45,7	752	-	-	-	0,14	-
KB 5-1	1,00	24,1	383	-	-	-	0,07	-
KB 5-2	3,50	26,4	488	-	-	-	0,09	-
KB 5-3	7,50	18,8	375	-	-	-	0,09	-
KB 5-4	12,50	22,1	337	-	-	-	0,19	-
KB 5-5	17,50	20	309	-	-	-	0,11	-
KB 5-6	22,50	25,2	370	-	-	-	0,10	-
KB 5-7	27,50	9,4	144	-	-	-	0,19	-
KB 5-8	32,50	21,2	321	-	-	-	0,15	-
KB 5-9	37,50	11,3	163	-	-	-	0,28	-
KB 5-10	41,50	16,8	304	-	-	-	0,16	-

**Tableau A5.10. (suite).** Teneurs en méthylmercure particulaire (MMHg)<sub>P</sub> total et normalisé par rapport à la matière organique, méthylmercure total dissous (MMHg)<sub>D</sub> et valeurs des coefficients de distribution (Kd et log Kd) et des pourcentages en méthylmercure particulaire (% (MMHg)<sub>P</sub>) et dissous (% (MMHg)<sub>D</sub>) dans les carottes KB-3 à KB-5 (baie de Kaštela).

Echantillon	Profondeur (cm)	$^{40}\text{K}$ (Bq.kg $^{-1}$ )	$^{137}\text{Cs}$ (Bq.kg $^{-1}$ )	$^{226}\text{Ra}$ (Bq.kg $^{-1}$ )	$^{228}\text{Ra}$ (Bq.kg $^{-1}$ )	$^{238}\text{U}$ (Bq.kg $^{-1}$ )
KB-1	1,25	227,2	4,7	173,6	24,4	164,4
KB-1	3,50	295,5	5,1	275,4	26,9	249,2
KB-1	5,50	295,6	3,6	370,9	37,5	280,4
KB-1	7,50	296,0	3,8	427,6	37,2	352,3
KB-1	9,50	315,0	2,8	465,2	37,1	338,1
KB-1	11,50	317,4	3,5	537,7	43,1	372,1
KB-1	13,50	287,5	2,7	453,4	38,1	324,3
KB-1	15,50	279,3	3,3	323,3	31,2	219,9
KB-1	18,25	285,0	3,6	472,3	32,8	352,6
KB-1	20,75	263,7	3,8	344,7	29,5	301,8
KB-3	2,50	263,6	1,7	496,3	35,2	428,3
KB-3	10,00	303,8	1,0	703,6	37,7	490,1
KB-3	20,00	268,3	2,1	591,4	39,5	412,3
KB-3	30,00	302,1	1,7	678,1	49,8	487,8
KB-3	40,00	370,2	4,3	130,4	29,6	132,2
KB-4	1,00	271,7	3,1	246,7	20,9	208,8
KB-4	3,00	261,7	2,8	336,8	23,7	278,1
KB-4	5,00	267,5	2,6	401,2	28,6	287,0
KB-4	7,00	283,3	1,5	469,9	30,2	351,0
KB-4	9,00	273,5	1,6	489,5	32,4	360,6
KB-4	11,00	302,8	2,2	492,8	34,1	371,2
KB-4	13,00	288,9	1,8	502,8	34,2	348,2
KB-4	15,00	266,8	1,7	492,6	36,5	332,1
KB-4	17,00	280,8	0,9	513,4	37,1	367,3
KB-4	19,00	282,1	1,2	512,1	37,0	373,6
KB-5	2,50	304,8	4,3	270,3	35,0	243,0
KB-5	7,50	301,0	1,5	486,1	37,5	318,0
KB-5	12,50	338,1	1,0	601,5	41,6	435,6
KB-5	17,50	306,6	1,9	562,8	50,0	357,1
KB-5	22,50	317,7	1,9	529,2	44,5	366,6
KB-5	27,50	330,5	1,4	523,3	45,2	393,3
KB-5	32,50	356,7	1,6	492,7	43,6	350,0
KB-5	37,50	257,1	1,0	453,2	46,4	304,6
KB-5	41,50	346,2	0,5	809,3	58,1	745,5

**Tableau A5.11.** Valeurs de l'activités des radionucléides  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  et  $^{238}\text{U}$  dans les carottes KB-1 et KB-3 à KB-5 (baie de Kaštela).

Echantillon	Profondeur (cm)	Stot. (ng.l <sup>-1</sup> )	Sorg. (ng.l <sup>-1</sup> )	S <sup>2-</sup> (ng.l <sup>-1</sup> )	S <sup>0</sup> (ng.l <sup>-1</sup> )
KB 4-1	0,75	514	343	169	< dl
KB 4-2	2,25	693	463	228	< dl
KB 4-3	3,75	642	480	160	< dl
KB 4-4	5,25	693	525	166	< dl
KB 4-5	6,75	963	480	480	< dl
KB 4-6	8,25	433	216	< dl	216
KB 4-7	9,75	404	222	< dl	181
KB 4-8	11,25	321	214	106	< dl
KB 4-9	12,75	642	320	320	< dl
KB 4-10	14,25	321	320	< dl	< dl
KB 4-11	15,75	-	-	-	-
KB 4-12	17,25	-	-	-	-

**Tableau A5.12.** Teneurs en soufre total (Stot.), soufre organique (Sorg.), soufre réduit (S<sup>2-</sup>) et soufre élémentaire (S<sup>0</sup>) dans l'eau interstitielle de la carotte KB-4 (baie de Kaštela).

Echantillon	Ctot. (g.kg <sup>-1</sup> )	Cmin. (g.kg <sup>-1</sup> )	Corg. (g.kg <sup>-1</sup> )	Stot. (mg.kg <sup>-1</sup> )
Sol-1	93,8	23,8	69,9	11,0
Sol-2	52,2	12,3	39,9	11,2
Sol-3	53,2	15,9	37,3	10,2
Sédiment-1	205,6	24,6	181,0	4,6
Sédiment-2	65,1	46,2	18,8	1,8

**Tableau A5.13.** Teneurs en carbone total (Ctot.), minéral (Cmin.) et organique (Corg.) et soufre total (Stot.) dans le sol rejeté par l'usine et dans le sédiment à proximité de l'émissaire (baie de Kaštela).

Echantillon	(HgT) <sub>P</sub> (mg.kg <sup>-1</sup> )	(HgT) <sub>P</sub> IC	(MMHg) <sub>P</sub> (µg.kg <sup>-1</sup> )	% (MMHg) <sub>P</sub> / (HgT) <sub>P</sub>
Sol-1	22,7	227	0,9	0,00
Sol-2	1,8	18	0,3	0,02
Sol-3	2,0	20	0,2	0,01
Sédiment-1	233,0	2330	92,7	0,04
Sédiment-2	143,0	1430	31,3	0,02

**Tableau A5.14.** Teneurs en mercure total (HgT)<sub>P</sub> et méthylmercure particulaire (MMHg)<sub>P</sub> et valeurs de l'indice de contamination (IC) en mercure total et des pourcentages en méthylmercure particulaire (% (MMHg)<sub>P</sub>) dans le sol rejeté par l'usine et dans le sédiment à proximité de l'émissaire (baie de Kaštela).

Echantillon	<sup>40</sup> K (Bq.kg <sup>-1</sup> )	<sup>137</sup> Cs (Bq.kg <sup>-1</sup> )	<sup>226</sup> Ra (Bq.kg <sup>-1</sup> )	<sup>228</sup> Ra (Bq.kg <sup>-1</sup> )	<sup>238</sup> U (Bq.kg <sup>-1</sup> )
Sol-1	201,9	1	817	34,2	568,9
Sol-2	200,6	0,8	1293,6	61,9	807,2
Sol-3	249	1	1407,3	61	858,5
Sédiment-1	184,2	1,1	274,5	25,4	257,3
Sédiment-2	226,5	1,7	260,4	25,7	283,8

**Tableau A5.15.** Valeurs de l'activité des radionucléides <sup>40</sup>K, <sup>137</sup>Cs, <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra et <sup>238</sup>U dans le sol rejeté par l'usine et dans le sédiment à proximité de l'émissaire (baie de Kaštela).

