

UNIVERSITE PARIS 7 – DENIS DIDEROT

UFR BIOLOGIE SCIENCE DE LA NATURE

Année : 2001

THESE DE DOCTORAT

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR ES SCIENCE DE L'UNIVERSITE PARIS 7

SPECIALITE : OCEANOGRAPHIE CHIMIQUE

Présentée et soutenue publiquement

par

M. Fabien J. G. LAURIER

le 14 décembre 2001

CYCLE DU MERCURE EN ESTUAIRE, BAIE DE SEINE ET

PAYS DE CAUX :

SPECIATION CHIMIQUE ET BIODISPONIBILITE

Directeur de Thèse : Daniel COSSA

JURY

F. GUYOT , Professeur (LMCP, Université Paris 7)	Président
G. SARAZIN , Professeur (LGE, Université Paris 7)	Examineur
R. P. MASON , Professeur (CBL, UMCES, Université du Maryland)	Rapporteur
A. BOUDOU , Professeur (LEESA, Université de Bordeaux 1)	Rapporteur
D. COSSA , Chercheur (DEL/PC, IFREMER)	Examineur
L. CHARLET , Professeur (LGIT, Université Grenoble)	Examineur
F. BRUCHON , Ingénieur (Agence de l'Eau Seine Normandie)	Invité

REMERCIEMENTS

Je tiens avant tout à adresser mes plus sincères remerciements à Daniel Cossa, il est la personne avec laquelle, d'un point de vue professionnel, j'aurais et de loin, le plus appris. Il fût un parfait directeur de thèse, toujours disponible pour me conseiller, toujours prêt à partager son savoir et ses qualités de scientifique. Cette thèse, aura été difficile mais aussi et encore grâce à lui, une expérience des plus enrichissantes. Mes remerciements iront ensuite à Gérard Sarazin sans lequel rien de tout cela ne serait arrivé, je n'oublierai pas non plus toute son équipe du Laboratoire de Géochimie des Eaux de l'Université Paris 7, qui est l'équipe de chercheurs la plus sympathique qui m'aie été donnée de côtoyer. Je remercie aussi Alain Boudou pour ses commentaires avisés sur les processus de bioaccumulation ainsi que F. Bruchon, L. Charlet et F. Guyot pour avoir accepté de juger ce travail.

Ce travail fût cofinancé par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie sans laquelle cette thèse n'aurait pas vu jour.

Les personnes du département DEL/PC de l'IFREMER qui m'auront apporté leur aide ou leur soutien me voient leur offrir toute ma gratitude. Parmi elles, Jane, Morgan et Farida à qui j'adresse tout particulièrement mes amitiés.

Aux stagiaires (Nathalie, Sabine, Emilie et Charlotte) qui ont apporté leur dynamisme et beaucoup de fraîcheur à ma vie et à celle du laboratoire, je témoignerai plus que d'un simple merci.

Enfin, à Rob Mason qui va m'accueillir pour mon post-doc, au sein de son équipe dans Le Chesapeake Biological Laboratory, ma reconnaissance est immense.

RESUME

L'estuaire de la Seine et la région adjacente du Pays de Caux sont deux sources significatives en mercure pour le milieu marin côtier. Les apports sont d'une part fluviaux en ce qui concerne la Baie de Seine et karstiques via des émergences d'eau douce pour la zone côtière du Pays de Caux.

Le cycle du mercure en estuaire et baie de Seine est perturbé par les apports liés aux activités anthropiques. La zone de turbidité maximum de l'estuaire joue le rôle de piège et de réacteur chimique pour le mercure fluvial. Au sein de cette zone, nous mettons en évidence : (i) un comportement non-conservatif du mercure dissous; (ii) un enrichissement en mercure des particules par rapport à celles de la Seine et du milieu marin et suggérons une redistribution du mercure particulière de la fraction organique vers la fraction oxyhydroxydes. C'est sous cette forme qu'une fraction importante du mercure est exportée vers la zone côtière. La réduction du mercure dans les eaux côtières de surface et son recyclage atmosphérique sont des phénomènes majeurs. En effet, la photoréduction et la réduction biologique jouent des rôles quantitativement équivalents avec un recyclage total du mercure *via* l'atmosphère correspondant à environ 30% des apports fluviaux. Nous montrons que les formes réactives du mercure constituent le substrat de la photoréduction.

Le comportement du mercure au sein du karst du Pays de Caux dépend du contexte hydrogéologiques du système (temps et vitesse de circulation, turbidité, débit); quelle que soit la spéciation et/ou la partition dans les eaux souterraines, l'apport en mercure total à la zone intertidale est quantitativement du même ordre de grandeur que les apports de la Seine. Le mercure apporté par les émergences intertidales (exutoires karstiques) n'est pas « filtré » par une zone de turbidité maximale et se trouve plus largement biodisponible pour les moules qu'en estuaire de Seine. En s'affranchissant, par des modèles simples, de l'influence des facteurs de croissance, les moules du Pays de Caux affichent toujours une contamination par le mercure parmi les plus élevées du littoral français; ceci met pour la première fois l'accent sur l'importance de l'apport en mercure par des eaux souterraines dans un environnement côtier. Les essais de modélisation de complexation de surface reproduisent la majeure partie de la partition du mercure dans l'estuaire et la baie de Seine si l'on tient compte d'une fraction échangeable en mercure très faible et de paramètres de complexation minimums; les calculs thermodynamiques suggèrent aussi qu'un ligand « dissous » fort ou présent à de fortes concentrations doit être présent dans l'eau afin d'entrer en compétition avec la formation de chlorocomplexes et expliquer nos mesures.

SOMMAIRE

Introduction	1
- Sujet et Problématique	1
- Objectifs	3
Chapitre I-Le cycle du mercure : le cas de la Seine, de son estuaire et de sa baie	6
- Revue bibliographique sur le mercure dans l'environnement	7
- Article 1: <i>Mercury contamination in the Seine estuary, France</i>	19
Chapitre II-Partition, spéciation et photoréduction du mercure dans la baie de Seine	40
- Article 2: <i>Mercury transformations and exchanges in a high turbidity zone estuary: implication of the organic matter and amorphous oxyhydroxides</i>	42
- Article 3: <i>Gaseous mercury formation in the Seine estuary and bay, France</i>	82
Chapitre III-Biodisponibilité du mercure chez la moule et impact de l'apport d'eaux souterraines sur la spéciation et la partition du mercure dans la zone côtière	101
- Revue bibliographique sur la biodisponibilité du mercure chez la moule <i>Mytilus edulis</i> .	102
- Article 4: <i>Impact of groundwater discharges on mercury partition, speciation and bioavailability relative to mussels in a coastal zone</i>	132
Conclusions	167

INTRODUCTION

PROBLEMATIQUE

Le mercure est le seul élément chimique dont l'introduction dans le milieu marin par l'activité humaine ait entraîné mort d'homme. La maladie de Minamata fut le résultat de l'ingestion par des pêcheurs et leur famille de poissons contaminés par un dérivé neurotoxique du mercure, le monométhylmercure (MMHg). Cette molécule, plus encore que le mercure inorganique (Hg_{II}), s'accumule dans les organismes marins, en particulier chez la moule (*Mytilus* spp.). La bioaccumulation du mercure chez ce mollusque filtreur a été largement étudiée (Cossa, 1989). Le niveau de concentration en contaminant au cours de la vie d'un organisme dépend du rapport entre l'absorption et l'excrétion. L'absorption, qu'elle se fasse à partir de la phase dissoute ou de la nourriture, est réglée par les mécanismes de pénétration cellulaire. L'excrétion est globalement fonction inverse de la stabilité des associations de l'élément avec les constituants cellulaires. Les vitesses de sortie du mercure sont faibles en raison, entre autres, de la force des liaisons entre ce métal et les fonctions thiols des protéines. L'excrétion, dépendante du métabolisme, est relativement stable tandis que les taux d'absorption, sensibles aux variations de concentration des espèces biodisponibles dans le milieu, peuvent être très variables. Les espèces les plus biodisponibles dans les eaux marines seraient selon les modèles les plus récents (ex.: Mason et al., 1996): les composés inorganiques et les formes méthylées neutres (HgCl_2° , $\text{CH}_3\text{HgCl}^\circ$). De plus, la petite taille de ces molécules favorise leur diffusion au travers des membranes biologiques. En raison de son caractère ubiquiste et de sa capacité de bioaccumulation, la moule a été utilisée comme indicateur quantitatif de la contamination par le mercure par de nombreux programmes de suivi. Ces programmes mesurent la biodisponibilité des contaminants chimiques et non la concentration totale du contaminant dans le milieu.

Le Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin (RNO) qui utilise les moules comme des organismes intégrateurs de la contamination chimique côtière ("organisme-sentinelle"), a mis en évidence la présence du maximum de contamination du littoral français dans la région du Pays de Caux (Cossa et al., 1990). Cette occurrence est

surprenante lorsque l'on sait que les sources anthropiques de mercure identifiées dans cette région sont principalement situées en Seine et dans son estuaire. Or, le gradient de contamination révélé par le RNO ne suit pas celui de la dilution des eaux de la Seine en mer. Un bilan régional des apports en mercure à la zone est donc nécessaire pour mettre en évidence d'éventuelles sources locales et les comparer aux sources connues. Cependant, le problème est plus complexe, sa résolution doit tenir compte de la distribution des formes chimiques qui s'accumulent préférentiellement chez les mollusques (formes biodisponibles). L'hypothèse de travail, qui se base sur les conclusions d'un bilan du mercure à l'échelle des marges océaniques et de l'estuaire de Seine (Cossa *et al.*, 1996; Coquery *et al.*, 1997; Fitzgerald et Mason, 1997) mais aussi sur les modèles les plus récents de bioaccumulation du mercure en milieu aquatique (ex.: Rodgers, 1994; Mason *et al.*, 1996) consiste à considérer que les réactions chimiques et biologiques en milieu côtier peuvent rendre biodisponible le mercure anthropique d'origine fluviale et décaler l'occurrence du maximum de contamination observé chez les "mollusques-sentinelles" loin des points de rejet.

A l'impact potentiel de la Seine sur la présence de mercure dans moules du Pays de Caux, s'ajoute celui d'émergences karstiques situées en amont de chaque moulière contaminée. Ces émergences peuvent être assimilées à des estuaires à petite échelle, déversant un flux constant d'eau douce à l'environnement côtier et pourraient être une source non négligeable en mercure.

L'hypothèse de travail est donc la suivante. En Baie de Seine, le mercure arrive principalement associé au matériel en suspension (95 % des sources fluviales d'après Coquery *et al.*, 1997). Selon les mêmes auteurs il semble que l'apport atmosphérique, bien que plus important que l'apport dissous par la Seine, soit inférieur d'un ordre de grandeur au flux particulaire fluviale. Or, en raison de ses associations chimiques, le mercure serait très peu biodisponible dans le matériel en suspension. Mais, plusieurs processus estuariens pourraient rendre ce mercure biodisponible. Ces processus sont, entre autres, ceux liés à (1) la dégradation du matériel terrigène organique, (2) l'activité bactérienne méthyliante, (3) la réduction biotique (phytoplanctoniques ou bactériennes), (4) la photoréduction, (5) la sorption/désorption sur les surfaces en particulier les oxyhydroxydes et les sulfures de fer dont le recyclage est intense à l'interface eau-sédiment sous l'effet de la marée dans un milieu comme la Baie de Seine. Les mécanismes évoqués ci-dessus sont bien sûr tous documentés dans la littérature (voir la revue de Fitzgerald et Mason, 1997). Les émergences karstiques pourraient, elles aussi être une source significative de mercure pour les moules compte tenu

de leur proximité immédiate. La contamination pourrait se produire à la fois via la phase dissoute et la phase particulaire. Mais, ne disposant d'aucune donnée sur les concentrations et la spéciation du mercure dans ces eaux douces, il sera nécessaire d'établir une étude complète sur cet environnement karstique côtier afin d'en déterminer son impact. Une combinaison de ces sources et mécanismes est à tester tout particulièrement: l'enrichissement éventuel en mercure sous ses formes biodisponibles dans les eaux côtières du Pays de Caux. S'il était démontré, cet enrichissement permettrait d'expliquer le maximum de mercure observé par le Réseau RNO le long du littoral du Pays de Caux.

Quel est l'apport en mercure en Baie de Seine et dans la région côtière adjacente ? Où, quand et comment s'y forment et se distribuent les espèces biodisponibles du mercure ? La distribution de ces espèces dans l'eau, les matières en suspension et le sédiment est-elle en relation avec la biodisponibilité observée dans les moules? Ces questions seront traitées par une approche de terrain et des expérimentations en laboratoire.

Cette recherche, qui s'appuiera sur les connaissances multidisciplinaires apportées par le programme Seine-Aval, est encouragée par le groupe " Mercure " piloté par le Service Santé-Environnement de la DASS de Seine-Maritime et auquel participe le laboratoire IFREMER de Port-en-Bessin. Elle a bénéficié du soutien de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie (délégation d'Honfleur).

OBJECTIFS

Pour vérifier nos hypothèses, les objectifs d'étapes correspondant à des actions de terrain ou de laboratoire ou encore de modélisation, sont les suivants:

- Inventorier précisément et quantifier les sources de mercure en Baie de Seine et dans les régions adjacentes. En effet, si les apports fluviaux de mercure ont été établis par des travaux antérieurs (Cossa et al., 1994; Idlafkih et al., 1995; Coquery et al., 1997), son devenir dans l'environnement marin adjacent telle que l'augmentation potentielle de sa biodisponibilité ou son recyclage atmosphérique restent à préciser ou à estimer. A ceci s'ajoute l'absence totale de données sur la présence de mercure dans les émergences karstiques. Ces chiffres seront mis en relation avec les émissions locales et mis en perspective avec des bilans à plus grande échelle.
- Etablir la distribution des espèces biodisponibles dissoutes ou particulières, dans les eaux de la zone en période hivernale et au cours des poussées

phytoplanctoniques estivales (pouvant favoriser la formation de mercure élémentaire) et lors d'épisodes d'hypoxie (pouvant favoriser la méthylation).

- Identifier les processus majeurs de mobilisation du mercure au profit des organismes filtreurs (*via* des études en laboratoire de desorption à partir des matières en suspension) et tenter de les quantifier. A ceci sera combinée une étude des paramètres biométriques des moules qui peuvent grandement influencer sur l'accumulation des contaminants chez ces organismes.
- Approcher la modélisation chimique du mercure en milieu estuarien en vue de le coupler aux modèles numériques hydrosédimentaires développés dans le cadre du programme Seine-Aval.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Coquery, M. D. Cossa et J. Sanjuan. 1997. Speciation and Sorption of Mercury in Two Macro-Tidal Estuaries. *Mar. Chem.*, 58: 213-227.
- Cossa, D. 1989. A Review of the Use of *Mytilus* Spp. as Quantitative Indicators of Cadmium and Mercury Contamination in Coastal Waters. *Oceanol. Acta.*, 12: 417-432.
- Cossa, D., M. Coquery, C. Gobeil et J.M. Martin. 1996. Mercury Fluxes at the Ocean Margins. 229-247. In: *Regional and Global Cycles of Mercury: Sources, Fluxes, and Mass Balances*. W. Baeyens, R. Ebinghaus and O. Vasiliev éditeurs. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Cossa, D., Thibaud, Y., Romeo, M. et Gnassia-Baralli, M. 1990. Le mercure en milieu marin: biogéochimie et écotoxicologie. Rapport Scientifique et Technique de l'Ifremer N° 19. 130 p. ISSN 0761-3970
- Fitzgerald W.F. et R.P. Mason, 1997. Biogeochemical Cycling of Mercury in the Marine Environment. In: *Metal Ions in Biological Systems*. A. Sigel. and H. Sigel. Marcel Dekker, N.-Y.
- Idlafkih, Z. Cossa et M. Meybeck. 1995. Comportements des contaminants en trace dissous et particulaires (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) dans la Seine, France. *Hydroécol. Appl.*, 7: 127-150.
- Mason et al., 1996. Uptake, Toxicity and Trophic transfer of Mercury in a Coastal Diatom. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 1835-1845.
- Rodgers, D.W. 1994. You are What you Eat and a Little bit More. In: *Mercury Pollution, Integration and Synthesis*. C. Watras and J. Huckabee editors. Lewis Publisher.

CHAPITRE I

LE CYCLE DU MERCURE

LE CAS DE LA SEINE, DE SON ESTUAIRE ET DE SA BAIE

I-1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE MERCURE DANS L'ENVIRONNEMENT

I-1.1 Un cycle global perturbé

Le mercure existe dans la nature essentiellement sous deux valences: Hg(0) le mercure élémentaire et Hg_{II} le mercure divalent. La forme élémentaire est très volatile et, en raison de ses propriétés de partage et des gradients de concentration à l'interface air-eau, est préférentiellement transférée dans l'atmosphère. Le mercure divalent dans les eaux est en général complexé par des ligands organiques ou inorganiques et souvent associé aux matières en suspension. Hg_{II} peut aussi être méthylé dans les eaux faiblement oxygénées sous forme de mono et/ou de diméthylmercure, qui constituent les formes bioamplifiées le long des réseaux trophiques. Cette biomagnification est d'une telle ampleur chez les poissons (jusqu'à 10⁷ fois la concentration dans l'eau) que ces animaux constituent le principal vecteur de ce composé neurotoxique jusqu'à l'Homme.

Le mercure, sous sa forme élémentaire, provient du dégazage naturel de l'écorce terrestre et de différentes sources anthropiques. Des modèles suggèrent même que 75 % du mercure dans l'atmosphère serait d'origine anthropique. Le mercure est transféré dans les eaux de surface océaniques par la pluie après oxydation dans les nuages. Les formes divalentes sont, soit réduites dans les eaux de surface et réinjectées dans l'atmosphère, soit adsorbées sur les particules en suspension et finalement transférées dans les sédiments côtiers et océaniques. Globalement, la plus grande partie du mercure mobilisé est recyclé plusieurs fois entre les eaux de surface et la troposphère. Une petite fraction seulement s'échappe du cycle par enfouissement dans les sédiments.

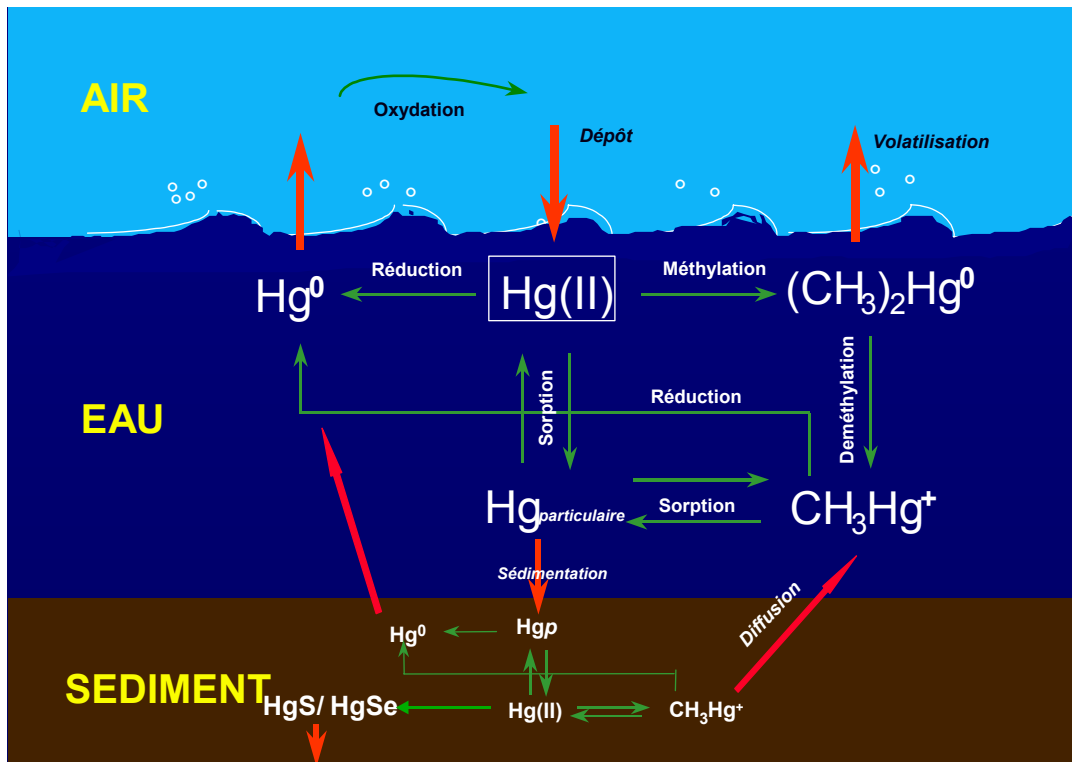


Fig. 1 : Cycle biogéochimique simplifié du mercure (d'après Cossa et Ficht, 1999).

Selon Cossa et al. (1990), la production mondiale de mercure, qui s'est surtout accrue depuis la Seconde Guerre Mondiale, a culminé au cours des années 60-70. Les apports anthropiques actuels à l'échelle mondiale sont dus à l'utilisation des combustibles fossiles (650 à $3500 \cdot 10^3 \text{ kg a}^{-1}$), à l'incinération des déchets (150 à $2200 \cdot 10^3 \text{ kg a}^{-1}$), à la métallurgie des produits non-ferreux (50 à $200 \cdot 10^3 \text{ kg a}^{-1}$) et à la combustion du bois (60 à $300 \cdot 10^3 \text{ kg a}^{-1}$). Ainsi, l'influence anthropique sur le cycle global du mercure est un fait établi, c'est son importance qui est aujourd'hui débattue. D'après les données sur les accumulations dans les sédiments lacustres, l'augmentation en mercure depuis 150 ans serait d'un facteur 2 voire 5 (Benoit et al., 1994). L'évolution depuis 15 ans est quant à elle sujette à caution: légère augmentation ou début de diminution ? Une évaluation des perturbations du cycle global du mercure a été présentée par Mason et al. (1994, Fig. 2). Elle suggère que la concentration actuelle en mercure des eaux de surface océaniques est 3 fois plus élevée que son niveau naturel. Les deux tiers des émissions seraient d'origine anthropique (Mason et al., 1994).

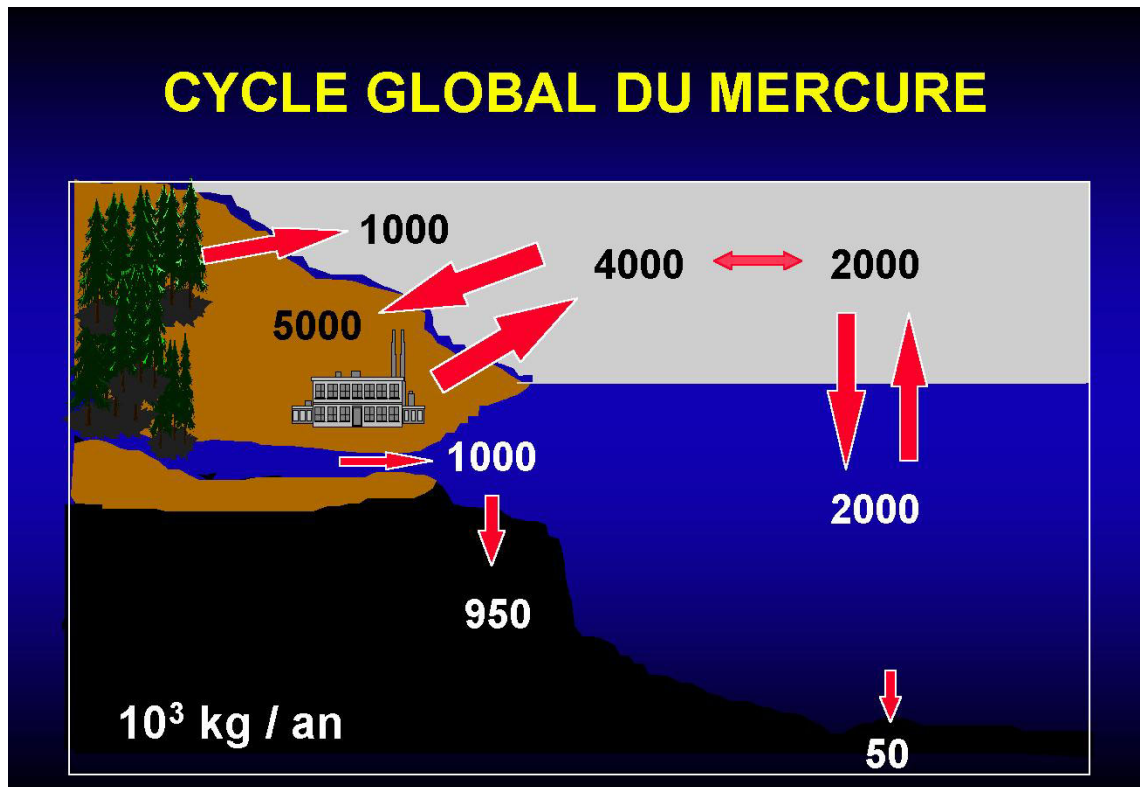
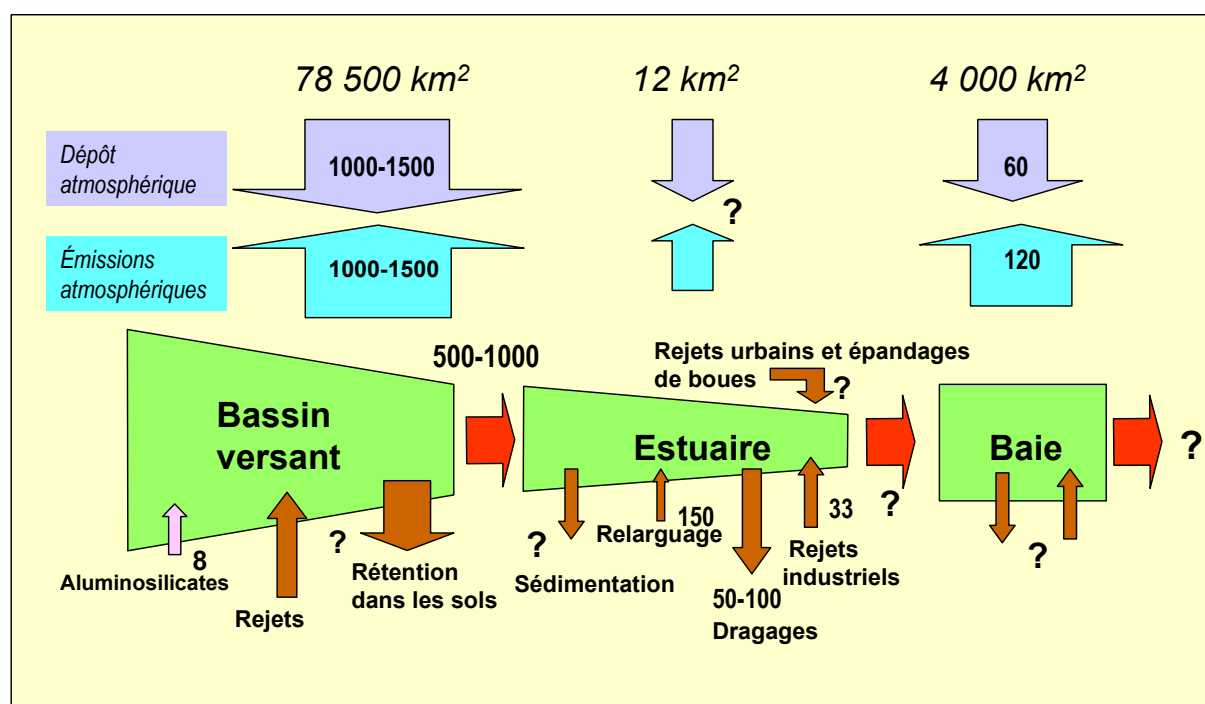


Fig. 2 : Cycle global du mercure selon Mason et al., 1994.

I-1.2 Etat de la de la Seine dans le contexte français

En France les rejets recensés de mercure dans l'atmosphère, d'après les statistiques officielles de 1990, atteignent 15,8 tonnes/an. Ils sont principalement situés en région parisienne, en Haute-Normandie et en région Provence Côte d'Azur. Il faut y ajouter les rejets diffus dans l'atmosphère que nous avons estimés entre 14 et 29 tonnes/an (cf. *Rapp. Ifremer N°19, 1990, Ibidem*). Les rejets directs dans les eaux fluviales sont beaucoup plus faibles et essentiellement le fait d'activités industrielles en région Rhône-Alpes (57 % des 0,5 tonnes/an de l'ensemble du pays). Le long du littoral, c'est l'estuaire de la Seine qui est la région la plus directement soumise aux rejets de mercure de source industrielle dans les eaux, avec près de 50 kg/an. Récemment Cossa et Ficht (*La dynamique du mercure. Fascicule Seine-Aval N°11, 1999*) ont fourni une estimation des flux de mercure mis en jeu dans le système « Seine ».

Flux de mercure dans l'estuaire de Seine (kg/an)



Selon Cossa et Ficht (1999).

Les auteurs concluent que les niveaux de concentration situent la Seine au rang de fleuve largement anthropisé. Dans l'estuaire amont les teneurs dans les matières en suspension et les sédiments varient beaucoup et parfois dépassent le ppm ($> 1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) et contrastent avec la stabilité des concentrations mesurées dans l'estuaire aval (0,50 - 0,75 $\mu\text{g}/\text{g}$). Dans les organismes, les concentrations en mercure total varient de 0,06 à 3,27 $\mu\text{g}/\text{g}$ (p.s). Les proportions de méthylmercure correspondent à 40 à 90 % du mercure total selon les différentes espèces (Cossa et Ficht, 1999). L'évolution temporelle des concentrations dans l'eau, la matière en suspension, les sédiments et les moules au cours des dernières années indique que la contamination est à la baisse. La tendance temporelle des concentrations dans le flet, un poisson plat qui migre dans tout l'estuaire, est moins nette.

Selon Cossa et Ficht (1999), la dynamique du mercure dans le système bassin-versant-estuaire-baie de Seine est dominée par les échanges sédiment-particule et eau-atmosphère. Le dépôt atmosphérique sur le bassin versant est de l'ordre de grandeur des émissions anthropiques. Plus de 90 % du mercure dans l'estuaire est associé au matériel en suspension et est gouverné par les cycles érosion-dépôt des sédiments. Une portion marquante du mercure y est mobilisée et réduite. La réduction dans les eaux de surface, en générant du mercure élémentaire volatil, conduit à un recyclage équivalent à environ 20-30 % de l'apport

fluviate. Les activités de dragage intra-estuarien enlèvent chaque année 15 % de l'apport fluviate.

I-1.3. Spéciation en phase dissoute

Dans les eaux oxygènes les espèces mercuriques sont dominantes, alors qu'en milieu suboxygène ou réducteur, Hg^0 peut être présent jusqu'à ce que la concentration en sulfure soit suffisante pour la formation de HgS . Dyrssen et Wedborg (1980 et 1991) ont calculé l'abondance relative des différentes espèces en milieu oxygène comme en présence de sulfures ou de thiols. Pour une eau de mer oxygénée, en raison de la concentration élevée en ion chlorure, les chlorocomplexes dominent la spéciation des formes inorganiques et du méthylmercure. En présence de H_2S et de thiols, le mercure inorganique a une très forte tendance à former du HgS (ou HgOHSH) et $\text{Hg}(\text{SR})_2$ et le méthylmercure, CH_3HgSH et CH_3HgSR . En milieu riche en sulfure se forment des polysulfures: $\text{Hg}(\text{SH})_2^0$, HgS_2H^- , HgS_2^{2-} , et Hg_2SOH^+ (Paquette et Helz, 1995), dont la solubilité est plus élevée que celle du sulfure. En bref, les complexes du mercure avec le soufre sont beaucoup plus stables que ceux formés avec les halogénures ou les hydroxydes.

La réalité est plus complexe que les résultats des modèles thermodynamiques simplifiés ne laissent supposer. La dominance des chlorocomplexes en milieu marin n'est évidente que pour de faibles concentrations en matière organique. De plus, les ligands organiques naturels en solution sont complexes et mal connus. Dans la pratique, plusieurs études de spéciation en milieu estuarien indiquent que la plupart du mercure y est présent sous forme de complexes organiques (non méthylés) (Cossa et al., 1996; Stordal et al., 1996; Coquery et al., 1997; Guentzel et al., 1997). De plus, les approches « de terrain » définissent les formes dissoutes comme celles qui traversent une membrane filtrante de porosité arbitraire (souvent autour de $0,4 \mu\text{m}$). Une telle définition inclut dans la fraction dissoute non seulement les ions et molécules en solution vraie, mais aussi des particules colloïdales organiques ou inorganiques dont la taille se situe entre 1 et 400 nm. Ainsi, les résultats des modèles thermodynamiques « en solution » sont difficilement en accord avec les mesures de terrain. A titre d'exemple, Quémerais et al. (1998) suggèrent que, dans les eaux douces, les oxyhydroxydes colloïdaux gouverneraient la distribution du mercure dans la fraction dite dissoute. En milieu réducteur aussi, les résultats des calculs thermodynamiques sont partiellement contredits par les mesures. Lu et al. (1986) ont montré que la complexation des

sulfures par la matière organique inhiberait la formation de HgS dans les eaux anoxiques de la baie de Saanich au Canada. De plus, les cinétiques de réaction peuvent avoir une importance primordiale sur la distribution des espèces chimiques du mercure en milieu naturel. C'est le cas de plusieurs réactions photochimiques et biochimiques (ex.: Sellers et al., 1996; Strömberg et al., 1991; Fitzgerald et Mason, 1997).

I-1.4. Spéciation en phase solide

La plupart des métaux en trace sont associés plus ou moins fortement à la matière en suspension dans les eaux, soit sous forme de précipité, soit sous forme adsorbée sur des particules ou absorbée par le vivant. Dans les conditions physico-chimiques rencontrées dans les eaux naturelles, le HgS appartient à la première catégorie. Sa présence sous forme de particules vraies ou de colloïdes est probable, elle n'a cependant pas été démontrée. Plusieurs auteurs ont tenté des dosages d'espèces solides dans les sédiments. Huerta-Diaz (1992) et Morse (1994) ont montré l'association du mercure avec les sulfures de fer (FeS et FeS₂). Bono (1997) conclut d'une étude sur des sédiments contaminés par le mercure, que ce métal est essentiellement lié à la matière organique particulaire. Cependant, l'affinité calculée sur une base moléculaire traduit la préférence du mercure pour les monosulfures de fer et par la pyrite. En milieu oxygène, les oxydes de fer et surtout de manganèse joueraient un rôle actif dans la sorption du mercure (Gobeil et Cossa, 1993; Roulet et Lucotte, 1995; Cossa et al., 1996; Quémerais et al., 1998). Les mécanismes de sorption ont été explorés expérimentalement par Tiffreau et al. (1995) qui proposent un modèle qui fait appel à un chlorocomplexe ternaire sur les solides. Cependant, les expériences d'adsorption des chlorures réalisées en présence de Hg_{II} n'ont pas permis de mettre en évidence la formation d'une telle espèce. D'après Benès et Havlik (1979), en raison du caractère peu ionisé des complexes naturels du mercure, son adsorption sur les particules serait plus probablement le résultat de forces de van der Waals que de liaisons de type ionique. En somme, les modèles de sorption du mercure sur les particules naturelles restent à être inventés.

I-1.5. Distribution en milieu marin

Les teneurs en mercure dans les eaux marines sont de l'ordre du picomolaire ($1 \cdot 10^{-12}$ mol). Que ce soit dans l'Atlantique, le Pacifique, ou la Méditerranée, la structure typique de

distribution selon un profil vertical est caractérisée principalement par des maxima au niveau des thermoclines. Cette structure serait le résultat de l'enrichissement des eaux à fort gradient de densité où les particules biogéniques chargées en mercure s'accumulent, se décomposent et se dissolvent partiellement. L'importance de ces maxima est apparemment fonction de l'intensité de l'enlèvement du mercure des eaux de surface par la production biologique (Cossa et al., 1996). Selon Mason et al. (1995), Hg^0 , forme inorganique volatile du mercure, constitue une fraction importante du mercure inorganique dans la couche de surface et son abondance est en relation avec la présence de pigments photosynthétiques. La formation de Hg^0 en milieu marin est liée à deux processus, la photoréduction et la réduction biologique. Le mercure méthylé, formé dans les régions hypoxiques sous la thermocline, est dominé par la forme diméthylée, forme organique volatile qui, en milieu océanique, est beaucoup plus stable qu'en eau douce. Ce modèle général explique les observations dans le Pacifique équatorial (Mason et Fitzgerald, 1990), en Atlantique (Mason et al., 1995) et celles faites en Méditerranée (Cossa et al., 1997). Cependant, dans ce dernier milieu, les températures plus élevées des eaux favorisent une méthylation plus intense.

Dans les régions côtières la distribution du mercure est affectée par la proximité des sources continentales et l'abondance de matériel particulaire et colloïdal (Cossa et al., 1996). En raison des teneurs élevées en matière en suspension, le mercure particulaire domine souvent la partition du mercure. Il constitue, par exemple, de 20 à 90 % du mercure total dans les eaux de la Manche et de la Baie de Narrangansett aux Etats-Unis. La teneur en mercure des particules est très variable (50 à $1000 \mu g kg^{-1}$) en fonction des sites et de la nature du seston, dont la richesse en mercure va souvent de pair avec celle du carbone organique (Coquery, 1994). La plupart des données concernant la phase dissoute proviennent des eaux de surface des régions côtières de l'Atlantique Nord; les concentrations sont généralement inférieures à $1 ng L^{-1}$. En Manche la moyenne des 96 mesures effectuées lors du programme européen Flux Manche est de $0,54 \pm 0,26 ng L^{-1}$ (Cossa et al., 1994); en mer du Nord de $0,56 \pm 0,24 ng L^{-1}$ (Coquery et Cossa, 1995); en Baltique les concentrations varient de $0,28$ à $0,94 ng L^{-1}$ (Pempkowiak et al., 1998). En mer Celtique (Programme européen OMEX), où des échantillons ont été prélevés aussi en profondeur, 90% des valeurs sont dans la même gamme ($0,12 - 1,02 ng L^{-1}$ d'après Cossa et al., 1996). Sur le plateau continental arctique les valeurs sont semblables (Coquery et al., 1995), bien que des niveaux plus élevés en relation probable avec les apports continentaux du printemps aient été enregistrés. Selon Cossa et al. (1996), cette uniformité n'est toutefois pas applicable à la frange littorale dont les eaux sont enrichies

par rapport à celles du large. Il semble que ce phénomène soit dû essentiellement à la présence de formes colloïdales plus abondantes près des côtes.

Il existe peu d'études sur la spéciation du mercure dans les eaux côtières. On estime à 3 % du total le monométhylmercure particulaire alors que les concentrations en phase dissoute y sont indécélables en milieu oxique (Coquery et Cossa, 1995). Par contre, en milieu hypoxique ou anoxique, la présence de monométhylmercure a été mise en évidence le long de la côte est des Etats-Unis (Mason et al., 1993) et en Mer Baltique (Pemkowiack et al., 1998). Le mercure élémentaire (Hg^0) est abondant et souvent présent en sursaturation dans les eaux côtières de surface en particulier lorsque la production primaire est forte (Iverfædt, 1988; Coquery, 1994).

En milieu estuarien, pour les salinités moyennes ou élevées, on observe souvent un comportement « conservatif » des espèces dissoutes (définies comme étant les espèces de taille submicronique) (Cossa et al., 1988; Coquery et Cossa, 1995; Cossa et al., 1996). Ce comportement consiste en un simple processus de mélange des eaux continentales et marines sans changement perceptible de phase. Cependant, aux plus faibles salinités, les distributions des concentrations suggèrent, dans plusieurs cas, une transformation des formes dissoutes en formes particulières, traduisant vraisemblablement la coagulation des colloïdes riches en matière organique et en oxyhydroxyde, déstabilisés par le changement de force ionique (Cossa et al., 1988; Stordal et al., 1996; Guentzel et al., 1997). Dans l'estuaire de l'Escaut, Leermarkers et al. (1996) ont trouvé que la proportion relative des espèces dites « réactives », correspondant en majorité au mercure inorganique incluant les chlorocomplexes, augmentait avec la salinité. Ce phénomène n'a pas été clairement observé dans d'autres estuaires où les complexes organiques dominant la spéciation en phase dissoute (Saint-Laurent, Seine, Loire). Ces derniers résultats sont en contradiction avec les modèles thermodynamiques qui ne prennent en compte que les hydroxydes, les chlorures et/ou les substances organiques de source terrigène (Mantoura et al., 1978; Morel et al., 1991). Toutefois, en postulant l'existence de complexes bidentés impliquant des ligands à fonction thiol, Guentzel et al. (1997) ont été en mesure de reproduire les observations *in situ*. La distribution du méthylmercure en milieu estuarien est encore mal documentée. L'importance des sédiments comme source de méthylmercure est souvent évoquée, mais les flux vers la colonne d'eau sont rarement évalués de façon précise. La présence de diméthylmercure a été suggérée par quelques mesures dans les eaux eutrophes de l'estuaire de la Seine (Coquery et Cossa, 1997).

Le recyclage du mercure méthylé entre les zones côtières et le continent par voie atmosphérique est une voie à explorer.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Benes P. et Havlik B., 1979. Speciation of mercury in natural waters. In: The Biogeochemistry of Mercury in the Environment. Nriagu, J.O. (ed.) Elsevier/North-Holland Biomedical Press. Amsterdam. 696 pp.
- Benoit G., Oktay-Marshall, S.D., Cantu A., Hood, E.M., Coleman C.H., Corapcioglu M.O., Santchi P.H., 1994. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter retained particule, colloids and solution in six Texas estuaries. *Mar. Chem.*, 45, 307-336.
- Bono A., 1997. The patitioning of mercury among the solid components of sediments of the Saguenay fjord, Quebec. Thesis for the degree of master of science, earth and planetary sciences, McGill university, Canada, 177 p.
- Coquery M., 1994. Biogéochimie du mercure en milieu côtier. Thèse de doctorat, université Paris VI, France, spécialité océanologie, météorologie et environnement, 270 p.
- Coquery M. et Cossa D., 1995. Mercury Speciation in Surface Waters of the North Sea. *Neth. J. Sea Res.*, 34, 245-257.
- Coquery M., Cossa D. et Martin J.M., 1995. The Distribution of Dissolved and Particulate Mercury in Three Siberian Estuaries and Adjacent Arctic Coastal Waters. *Water, Air, Soil Pollut.*, 80, 653-664.
- Coquery M., Cossa D. et Sanjuan J., 1997. Speciation and Sorption of Mercury in Two Macro-Tidal Estuaries. *Mar. Chem.*, 58, 213-227.
- Coquery M., Cossa D., Sanjuan J., 1997. Speciation and sorption of mercury in two macro-tidal estuaries. *Mar. Chem.*, 58, 213-227.

- Cossa D., Gobeil C. and Courau P., 1988. Dissolved Mercury Behaviour in the Saint-Lawrence Estuary. *Est. Cstl Shelf Sci.*, 26, 227-230.
- Cossa D., Thibaud Y., Romeo M., Gnassi-Barelli M., 1990. Le mercure en milieu marin: biogéochimie et écotoxicologie. *Ed. Ifremer, Rapp. Sci. Techn.*, 19, 130 p.
- Cossa D., J. Sanjuan et Noël J., 1994. Mercury Transport in the Waters of the Strait of Dover. *Mar. Poll. Bull.*, 28, 385-394.
- Cossa D., Coquery M., Gobeil C. et Martin J.M., 1996. Mercury Fluxes at the Ocean Margins. 229-247. In: *Regional and Global Cycles of Mercury: Sources, Fluxes, and Mass Balances*. W. Baeyens, R. Ebinghaus and O. Vasiliev éditeurs. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Cossa D., Martin J.M., Takayanagi K. et Sanjuan J., 1997. The Distribution and Cycling of Mercury in the Western Mediterranean. *Deep Sea Res. II.*, 44, 721-740.
- Cossa D., Ficht A., 1999. La Dynamique du mercure. *Fascicule Programme scientifique Seine-Aval*, 11, 25 p.
- Dyrssen D. et Wedborg M., 1980. Major and minor elements, chemical speciation in estuarine waters. In: *Chemistry and Biochemistry of estuaries*. Olausson E. and Cato I. (eds.) J. Wiley, Chicester. 329 pp.
- Fitzgerald W.F. et Mason R.P., 1997. Biogeochemical Cycling of Mercury in the Marine Environment. In: *Metals Ions in Biological Systems*. A Sigel et H. Sigel éditeurs. Marcel Dekker, N.Y. pp. 53-111.
- Gobeil C., Cossa D., 1993. Mercury in sediments and sediment pore water in Laurentian trough. *Can. J. Fisheries Aquat. Sci.*, 50, 1794-1800.
- Guentzel J.L., Powell R.T., Landing W.M., Mason R.P., 1996. Mercury associated with colloidal material in an estuarine and open ocean environment. *Mar. Chem.*, 55, 177-188.
- Huerta-Diaz, Morse, Guentzel *et al.*, 1992. Piritization of TM in anoxic marine sediments. *GCA*, 56, 2681-2702.

- Leermakers M., Meuleman C., Baeyens W., 1995. Mercury speciation in the Scheldt estuary. *Water, Air and Soil Pollution*, 80, 641-652.
- Lu X., Johnson W.K. et Wong C.S., 1986. Seasonal Replenishment of Mercury in a Coastal Fjord by its Intermittent Anoxicity. *Mar. Pollut. Bull.*, 17, 263-267.
- Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley J.P., 1978. The complexation of metals with humic materials in natural water. *Estuarine, Coastal Mar. Sci.*, 6, 387-408.
- Mason R.P. et Fitzgerald W.F., 1990. Alkylmercury species in the equatorial pacific. *Nature*, 347, 457-459.
- Mason R.P., Fitzgerald W.F., Hurley J.P., Hanson A.K. Jr., Donaghay P.L., Sieburth J.M., 1993. Mercury biogeochemical cycling in a stratified estuary. *Limnol. Oceanogr.*, 38, 1227-1241.
- Mason R.P. , Fitzgerald W.F., Morel F.M.M., 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 3191-3198.
- Mason R.P., Rolfus K.R., Fitzgerald W.F., 1995. Methylated and elemental mercury cycling in the surface and deep waters of the North Atlantic. *Water, Air and Soil Pollution*, 80, 665-677.
- Morel F.M.M., Dzombak D.A., Price N.M., 1991. Heterogenous reaction in coastal waters. In: Mantoura R.F.C., Martin J.M., Wollast R. (Eds.), *Ocean Margin Processes in Global Changes*. Wiley, New York, pp 165-180.
- Morse J.W., 1994. Interaction of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. *Mar. Chem.*, 46, 1-6.
- Paquette K., Helz G., 1995. Solubility of cinnabar (red HgS) and implications for mercury speciation in sulfidic waters. *Water, Air and Soil Pollution*, 80, 1053-1056.
- Pempkowiak J., Cossa D., Sikora A. et Sanjuan J., 1998. Mercury in Water and Sediments of the Southern Baltic Sea. *Sci. Total Environ.*, 213.

- Quemerais B., Cossa D., Rondeau B., Pham T.T. et Fortin B., 1998. Mercury Distribution in Relation to Iron and Manganese in the Waters of the St. Lawrence River. *Sci Total Environ.*, 213, 193-201.
- Roulet M. et Lucotte M., 1995. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferralitic soils of a tropical rainforest in French Guiana, South America. *Water Air Soil Pollut.*, 80, 1079-1088.
- Sellers P., Kelly C.A., Rudd J.W.M. et Macttutchou A.R., 1996. Photo degradation of methylmercury in lakes. *Nature*, Lond., 380, 694-697.
- Stordal M.C., Gill G.A., Wen L.S., Santchi P.H., 1996. Mercury phase speciation in surface water of three Texas estuaries: Importance of colloidal forms. *Limnol. Oceanogr.*, 41, 52-61.
- Strömberg D., Strömberg A., Wahlgren U., 1991. Relativist quantum calculations on some mercury sulfide molecules. *Water, Air and Soil Pollution*, 56, 681-695.
- Tiffreau C., Lützenkirchen J., Behra P., 1995. Modelling the adsorption of mercury (II) on (hydr)oxides. *J. Colloid Interface Sci.*, 172, 82-93.

I-2 ARTICLE 1

Mercury contamination in the Seine Estuary, France

An overview

D. Cossa^{1*}, F. J. G. Laurier¹ and A. Ficht²

¹Ifremer, Centre de Nantes, BP 21105, F.44311 Nantes cedex 3, France

²Service de Navigation de la Seine, Ile Lacroix, F.76000 Rouen, France

As mercury in the Seine estuary is mainly associated with suspended particulate matter (> 90 %), its dynamics is governed by sediment erosion-deposition cycles which are strongly developed in this macrotidal estuary. However, it can be mobilised by two reactions, methylation and reduction. The former favours bioaccumulation through the production of methylmercury, and the latter is conducive to atmospheric recycling through the formation of volatile elemental mercury. Freshwater inputs into the Seine estuary are contaminated ; the average concentrations for the last five years are $2.9 \pm 2.1 \text{ ng L}^{-1}$ for the dissolved and $1.7 \pm 0.7 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ for the particulate phase. Contamination of sediments is especially high in the upper estuary ($> 1 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$), but decreases downstream. Yet the levels measured in animals are rarely higher than in the European guideline for human consumption. Temporal trends have shown a general decrease in concentrations, although this tendency is less apparent in the flounder, a flatfish found throughout the estuary.

* Corresponding authors: Tel.: 332 40 37 41 76 ; Fax.: 332 40 37 40 75 ; Email: dcossa@ifremer.fr

The environmental dynamics of mercury is conditioned by physical, chemical and biological properties, which relate respectively to its volatility at ambient temperature, the stability of its bonds with carbon and sulphur, and its very high biological concentration and toxicity. The volatile elemental mercury (Hg^0) constitutes the most mobile form, the insoluble mercury sulphide (HgS) and selenide (HgSe) the most stable forms, and monomethylmercury (CH_3Hg^+) the most toxic form. The last compound is found in the picomolar range in water but is concentrated up to ten million-fold in the top trophic chain of aquatic organisms, especially carnivorous fish. Thus, the consumer can be exposed to doses which in extreme cases eventually lead to severe neurotoxicity (Fitzgerald and Carlsson, 1997).

Mercury biogeochemical cycle involves conversions of chemical species that lead to phase changes and thus to very different fates in the environment (Fitzgerald and Mason, 1997). The primary sources are natural (mainly earth degassing and vegetation particles) and anthropic (mainly fossil fuel and waste incineration). Precipitation is the main source of mercury for the oceans. In rivers, in addition to the atmospheric inputs, soil and rocks provide particulate forms through the action of erosion and dissolved forms by weathering and leaching. At the interface between these two environments, estuaries constitute special entities where biogeochemical reactions, especially phase exchanges, are particularly active.

This paper provides a synthesis of current knowledge about mercury dynamics and the state of contamination of the Seine estuary. After a study of the sources and level of mercury contamination in the Seine basin and an evaluation of internal inputs into the estuary, this paper will consider the distribution of the metal between dissolved and particulate phases, the chemical reactions governing the speciation and bioavailability of mercury, the state of contamination in the biota, and temporal changes in contamination within the last decade.

Environmental Settings

The Seine River is 780 km long with a 75 000 km² drainage area. The mean river discharge is 490 m³ s⁻¹ and reaches 2000 and 60 m³ s⁻¹ during the flood and low flow conditions respectively. The hydrographic basin of the Seine includes one of the most heavily populated regions of Europe, where industrial and agricultural activities are largely developed, and as a consequence large amount of domestic and industrial wastes are carried by the Seine River. The upper limit of the Estuary is materialised by a dam (Poses) situated

163 km upstream Le Havre and 202 km downstream Paris (Fig. 1). The salinity intrusion is up to 50 km upstream Le Havre. With a tidal range up to 5 m the Seine Estuary is a well mixed estuary with a very dynamic maximum turbidity zone (Salomon, 1988).

Material and Methods

Mercury concentrations in waters, suspended particles, sediments and biota discussed here come from five cruises between 1991 and 1995 as contribution to the “Seine-Aval” programme and the monitoring programmes of the Seine Navigation Service (SNS) and the French Mussel Watch (Réseau National d’Observation de la Qualité du Milieu Marin, RNO). Additional information presented comes from various studies, particularly Coquery (1994), Coquery et al. (1997), Cossa et al. (1994), Idlafkih (1998), Mikac et al. (1999), and Laurier et al. (1999), as well as unpublished data from Ifremer and SNS. Methods for collections and analyses of waters and suspended particles are based on ultraclean techniques described by Coquery et al., (1997), Idlafkih (1998) and Laurier et al. (submitted). Surface sediment samples and biota have been collected according to the “French Mussel Watch” procedures (Aminot et Chaussepied, 1982 ; Claisse, 1989).

Results and discussion

The Seine basin: a contaminated system

Surface waters and sediments

Mean mercury concentrations in Seine freshwaters at Poses (the upstream limit of the estuary) during the last five years were $2.9 \pm 2.1 \text{ ng L}^{-1}$ for the dissolved fraction and $1.7 \pm 0.7 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ for the particulate fraction. These levels of concentration place the Seine in the category of contaminated rivers including the Scheldt and the Elbe (Fig. 2). The source of such a high concentration levels can not be accounted for by the influence of the natural substratum on the Seine watershed. The mercury content of suspended particulate matter in the upper basin has been estimated at $0.1 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ (Perreira-Ramos, 1988), and the preindustrial sediments at $0.02 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ (Idlafkih, 1998), which is similar to the content in the earth’s crust

(0.02-0.05 $\mu\text{g g}^{-1}$). Thus, the distribution of mercury in the Seine watershed was not apparently abnormal before the industrial age, and the upper basin still shows little contamination today. However, the situation is tending to deteriorate rapidly downstream. Weighted mean mercury concentrations in the suspended particles for the hydrologic year 1994-1995 increased from 0.5 $\mu\text{g g}^{-1}$ upstream of Paris (Morsang) to 0.8 $\mu\text{g g}^{-1}$ downstream (Chatou) and to more than 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ at the entry to the estuary (Poses) (Idlafkih, 1998).

The results of the monitoring of dissolved mercury at Poses suggest, however, that the contamination of the Seine river by mercury has decreased in the last two years. Indeed, the average concentrations pass from $2.93 \pm 2.50 \text{ ng L}^{-1}$ (n=47) for 1995-1996, to $2.50 \pm 1.15 \text{ ng L}^{-1}$ (n=31) in 1997-1998 and $1.94 \pm 0.75 \text{ ng L}^{-1}$ (n=21) in 1999-2000 (Fig. 3). Hydrologic and climatic conditions, as well as variations in human sources of waste, are likely to cause such differences.

On the basis of these data, a denudation rate of around 10 g of mercury per km^2 of basin and per year can be estimated. This figure is typical of urbanised watersheds in which human influence is dominant (Hurley et al., 1995; Quémerais et al., 1999). A very slight fraction comes from the weathering of the rocks. In fact, rocks containing carbonate are mercury-poor, and the rate of alteration of aluminosilicates is $2.10^3 \text{ kg km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ (Roy et al., 1999), which means that only 0.1 g km^{-2} of mercury is mobilised per year (barely 8 kg per year for the entire Seine basin).

Atmospheric fallout

The mercury in precipitation of the Seine basin is not currently documented. Very recent measurements have been performed as a part of a pilot project supported by the French Agency for the Environment and Energy Resources (ADEME). Mercury concentrations during a period of 8 months in 2000-2001, ranged between 3.8 – 48.8 ng L^{-1} (n=21) (Dasilva, Colin et Cossa, unpublished results). These results confirm the observations made in other areas : the mercury concentrations in precipitation are one order of magnitude higher in rain water than in surface water or groundwater (e.g., Guentzel et al. 2001). Quémerais et al. (1999) found a positive correlation between water discharge and dissolved mercury concentrations in the slightly contaminated St. Lawrence River, which illustrates this observation. Indeed, they interpreted this relationship as the result of the mixing of groundwater and hyporeic waters (with low mercury concentrations) which are dominant during the dry periods, with the surface runoff (with high mercury content) the contribution of

which is increasing during the flood periods. Recent results from the Seine river suggest that this process occurs during the recent period (1999-2000 ; Fig. 4). Prior 1999, there was a very large variability in mercury concentrations, including very high concentrations, especially for low water discharge (Fig. 4). The overall tendency of decreasing concentrations with increasing water discharge may be interpreted as the result of the dilution of a roughly constant direct anthropogenic input by the runoff during flood periods (Fig. 4).

On the basis of the present data and with an estimate of mercury concentrations in the troposphere, which range from 2 to 4 ng m⁻³ (Petersen, 1992), and rainfall the total fallout for the Seine basin can be estimated at around 1000 kg yr⁻¹. Another evaluation based on the models of Mason et al. (1994) and Galperin et al. (1994) indicates that total fallout at this latitude would be 16 µg m⁻² yr⁻¹, *i.e.* around 1300 kg yr⁻¹ for the 78500 km² of the basin. These values are roughly the same as those for discharges into the atmosphere, estimated respectively at 1350 and 340 kg yr⁻¹ for combustion of fossil fuels (coal and oil) and incineration of waste within the Seine basin (Cossa et al., 1990a ; MATE, 1998).

The Seine estuary and bay

Water column

Coquery et al. (1997) described the distribution of "dissolved" mercury (water filtered through a 0.8 µm glass fibre filter) within the Seine Estuary. Concentrations usually vary from 0.4 to 1.2 ng L⁻¹ with the highest concentrations and variability at the freshwater end-member. In addition, unpublished results from a 1995 cruise pointed out higher concentrations (up to 1.8 ng L⁻¹) in the upper estuary, which suggest the presence of anthropic influences from the Rouen industrialised area (Fig. 1) where an industrial discharges of more than 1.4 kg yr⁻¹ were recorded until 1997. Coquery et al. (1997) did not notice any systematic pattern between "dissolved" mercury and salinity. However, downstream the upper estuary, with the addition of results from a 1995 cruise, one can observe a slight tendency toward a concentration decrease in the very early mixing zone (Fig. 5). This behaviour can be assimilated to removal (aggregation and/or flocculation) from the "dissolved" phase of mercury-rich colloids. Flocculation is thought to occur in the Seine estuary when the increasing turbidity enhances the frequency of the contacts between particles (Dupont et al. 2001) and when the ionic strength reduces the repulsion forces between particles. The distribution of the partition

coefficient between particulate and "dissolved" phases ($K_d = [\text{particulate Hg}]/[\text{dissolved Hg}]$ (mL g^{-1}), which exhibits increasing values supports this hypothesis (Fig. 5). Additional results are needed to confirm this suggestion.

Particulate mercury concentrations are variable at Poses and in the upper estuary, sometimes exceeding $1 \mu\text{g g}^{-1}$, which is in contrast with the stability of concentrations measured in the lower estuary where concentrations range between 0.50 and $0.75 \mu\text{g g}^{-1}$ (Fig. 6). For salinities above 32 PSU in the bay, the distribution of mercury concentrations is indicative of mixture with less contaminated marine particles (Fig. 6).

Sediments

The distribution of mercury in estuary deposited sediments is similar to that of suspended particles in the overlying water column (Fig. 7). Surface sediments of the upper estuary (Poses to Vieux-Port) are characterised by elevated and quite variable concentrations ranging from $0.3 \mu\text{g g}^{-1}$ at Elbeuf to $11 \mu\text{g g}^{-1}$ in the Oissel sector (Fig. 1). This latter measurement clearly confirms the anthropic influence already pointed out by the mercury measurements in the water. In the mid-part of the estuary, from upstream Tancarville (Courval) to Honfleur, the concentrations are relatively uniform (around $0.4 \mu\text{g g}^{-1}$) and roughly the same as in the upper estuary downstream Rouen. In the lower estuary and Seine Bay, the concentrations are lower, sometimes at pre-industrial levels in the southwestern part of the bay. They are also more variable (range: 0.02 - $0.23 \mu\text{g g}^{-1}$; average : $0.047 \mu\text{g g}^{-1}$), attesting to variations in the nature of the sediments. In fact, the concentrations are directly proportional to the relative richness in organic carbon (Fig. 8). The difference in the slope of the two curves indicates that sediment contamination is higher in the estuary and northeastern part of the bay than in the southwestern bay.

In a study based on sedimentary core samples collected in the lower estuary, Mikac et al., (1999) showed that variations in mercury concentrations in sediments vary with depth and depend on their grain size and content in organic matter. The normalisation of mercury concentrations with respect to organic matter shows the homogeneity of the metal in the sedimentary column. The same author also show that the sediment pore water is up to 100-fold mercury enriched compared to the overlying water column (Mikac et al., 1999). This suggests that, during their mineralisation by bacteria, particles rich in organic matter mobilise their associated mercury into pore water. Thus, molecular diffusion as well as pore water injection in the water column during erosion periods are mechanisms for mobilisation of

mercury from the sediment waters in the Seine estuary as in the bay. In any event, the surface sediments of the estuary and Seine Bay are unquestionably a mercury remobilisation site favouring its bioavailability for organisms.

The bioconcentration of mercury in living organisms

Inorganic mercury and methylmercury are concentrated biologically by aquatic organisms. Relatively large variations have been observed for a given species, most often due to differences in age or diet. However, greater differences have been found between species. The bioconcentration factors (BF) generally range from 10^5 to 10^7 (e.g., Cossa et al., 1990a). The lowest BF are found in plankton, the highest in carnivorous fish, marine mammals and seabirds, and intermediary values in mean trophic levels. The predator concentrates more than its prey. This is known as bioamplification, which is especially due to a particular chemical form, *i.e.* monomethylmercury. This chemical species, which constitutes less than 10 % of the total mercury in water (Coquery et al., 1997), represents more than 95% in bass or congers (Cossa et al., 1990b). In intermediary levels, monomethylmercury accounts for 20 to 30 % in plankton and 40 to 80 % in mussels.

In the estuary and Seine Bay, total mercury and methylmercury concentrations have been determined for a limited number of species: the scallop (*Pecten maximus*), shrimp (*Crangon crangon*), flounder (*Platichthys flesus*), plaice (*Pleuronectes platessa*), sole (*Solea vulgaris*) and bib (pout) (*Trisopterus luscus*). The results reported in Table 1 do not indicate an acute contamination of the ecosystem capable of causing consumer risk. The maximal concentration set by the European Commission is 0.5 mg/kg (wet weight), *i.e.* 2.5 mg kg^{-1} in equivalent dry weight if the water content of the organisms is considered to be 80 %. In ecological terms, the concentrations are in accordance with the model described above: the highest are in fish and the lowest in filter-feeding molluscs of the secondary trophic level. Shrimp, whose diet can contain zooplankton, show intermediary concentrations.

Table I. Mercury concentration in some species sampled in Seine Bay in 1986 and 1987 (from Cossa et al., 1990b).

<i>Species</i>	<i>Total mercury (mg kg⁻¹, dry weight)</i>		<i>Mean proportion of methylmercury (%)</i>
	<i>Min – Max (number of determinations*)</i>	<i>Mean ± standard deviation</i>	
Bib	0.28 – 1.50 (25)	0.76 ± 0.32	87
Mussel	0.06 – 0.22 (30)	0.13 ± 0.04	44**
Scallop	0.04 – 0.07 (14)	0.05 ± 0.02	71
Shrimp	0.09 – 0.35 (25)	0.18 ± 0.06	89
Flounder	0.15 – 1.36 (50)	0.54 ± 0.30	82
Plaice	0.15 – 0.77 (25)	0.35 ± 0.16	86
Sole	0.09 – 1.21 (25)	0.35 ± 0.29	77

*number of individuals, except for mussels (batches of 30 individuals).

**Percentage based on samples collected in 1996 (Claisse et al., 2001).

There is an apparent discrepancy between these mercury concentration levels in biota compared to the high concentrations measured in water, suspended particles and sediment. Reasons for that situation are probably to be found in the hydrosedimentary and biological productivity regimes of the Seine bay. The Bay is widely open to the English Channel influences and the contaminants inputs from the Seine river are efficiently diluted. Indeed, the tidal amplitude and currents are strong to supply enough energy for an intense mixing. In addition, the nutrients inputs from the river are abundant allowing an intense primary production (200-400 grams of carbon per square meter per year according to Cugier, 1999) which acts as a dilution agent (i.e., organic carbon) for the chemical contaminants taken up by the phytoplankton. Mercury speciation changes occurring in the estuary may also contribute to a relatively poor bioavailability of mercury in this particular environment. Two major groups of reactions which can promote phase changes deserve to be discussed : reduction/oxidation and methylation/demethylation.

Reduction and methylation

In the Seine estuary, as in other coastal environments, mercury is involved in two main reactions, reduction and methylation, that use the same substrate (Hg_{II}). The first reaction

leads to the recycling of mercury *via* the atmosphere, and the second favours its bioaccumulation in food webs.

The reduction of Hg° is due to photochemical reactions (Amyot et al., 1997) and phytoplanktonic enzymatic reactions (Mason and Fitzgerald, 1996). The efficiency of photoreduction in this particular coastal environment needs to be explored. Coquery et al. (1997) have shown that the quantity of dissolved gaseous mercury in the waters of the Seine estuary is proportional to the level of oxygen supersaturation, which is itself dependent on the intensity of the primary production. The same authors found that dissolved gaseous mercury was supersaturated in Seine Bay. In May 1991 the supersaturation reached 470 % and, in November 1992, up to 144 %. Based on these results, a rate of Hg° evasion into the atmosphere of 60 ng per square metre and per day has been calculated. In terms of the area of Seine Bay, this flux can be extrapolated to 80 kg of mercury per year.

It is generally accepted that the methylation of mercury results from the action of sulfatoreducing bacteria present in a suboxic environments, *i.e.* essentially in the top centimeters of sediment or in the anaerobic zone which develops occasionally in the water column of the estuary in summer. In the Seine estuary, monomethylmercury could not be quantified in dissolved form in the water column because the concentrations were lower than the detection limit (0.2 ng L^{-1}) of the method used (Coquery et al., 1997). However, concentrations of 4 to 10 ng L^{-1} were measured in interstitial waters of sediments (Mikac et al., 1999). In suspended particulate matter in the Seine, monomethylmercury constitutes less than 10 % of total mercury and less than 1% of the mercury in sediments (Coquery et al., 1997 ; Mikac et al., 1999). By the action of diffusion and the resuspension of surface sediments, a part of this methylmercury is periodically transferred into the water column. As this process could conceivably extend to include all of Seine Bay, sediment source needs to be considered with respect to the bioaccumulation of methylmercury in the ecosystems. Bioconcentration in benthic organisms is probably the main source of mercury in trophic systems.

In order to explore the temporal trend in the mercury contamination within organisms, the mercury concentrations in the soft tissue of the blue mussel (*Mytilus* sp.), used in RNO monitoring, was monitored. Figure 10 illustrates temporal variations for the bivalve at four stations around the estuary since 1986: the north shore at Antifer, La Hève, Le Havre, and the south shore at Villerville (Fig. 1). The four series showed similar concentration patterns: large seasonal variations corresponding to changes in the condition index of mollusks and residual

variations characterised by stability from 1986 to 1990, an increase from 1990 to 1993, and a slow decrease until 1998.

Fluxes

Riverine inputs

As a mass balance of suspended particle is not available for the estuary and Seine bay, such a budget for mercury is yet impossible. However, the presented research allow to propose some quantification of fluxes (Fig. 9). The gross (before any estuarine transformation) mercury flux at Poses at the head of the estuary was estimated varied between 500 and 1 500 kg of mercury in the last five years, with more than 90 % being associated with suspended particulate matter. The direct anthropic recorded inputs within the Seine estuary are around several ten or so kilograms per year according to data of the Seine Navigation Service. They adds to the upstream input, as well as an undetermined (probably small since mercury is efficiently trapped in soils) fraction contained in sludge from sewage treatment plants disposed on farmland (560 kg yr⁻¹ in Seine-Maritime according to Merrant, 1996). Conversely, dredging operations remove significant quantities, 50 to 100 kg of mercury per year, from the estuary.

Flux from the sediments

Based on pore water profile in sediment cores, Mikac et al. (1999) calculated a diffusive flux of 40 to 60 ng cm² year⁻¹, which in relation to the surface area of the estuary (30 km²) corresponds to an annual flux of 15 kg. Reported for the entire bay (4 000 km²) and taking into account the differences in mercury concentration in sediments (with a similar mercury partition between pore water and solid sediment), the annual flux would be at least 150 kg. Despite the imponderables relating to these estimations, they indicate the potential importance of mobilisation for the entire bay. Moreover, in a period of great turbulence, erosion of the surface layer of sediments is another mechanism for an higher post depositional mercury mobilisation, which remains very difficult to quantify and which is not taken into consideration in the present rough estimate. More work is unquestionably needed on this aspect.

Flux to the atmosphere

Coquery et al. (1997) proposed an evasion from the surface water of the Seine bay of 80 kg/year. Independent estimate can be obtained based on Mason et al. model (1994), which proposes a production of 100 ng of Hg^o per gram of planktonic carbon produced. Based on an estimation of annual primary production of 200-400 g of carbon per m² and per year (Cugier, 1999), Hg^o production would be 80-160 kg yr⁻¹. Thus, regardless of the calculation mode used, evasion flux accounts for more than 10 % of the total mercury carried by the Seine, *i.e.* more than the dissolved fraction. This implies that marine mercury and/or fluvial particulate mercury are mobilised in the estuary or the bay. Although the order of magnitude of this phenomenon seems certain, the estimation, based on a limited number of results, needs to be more precise, particularly after estimation of the efficiency of the photoreduction. However, this first estimate suggests that the mercury received in the Seine bay is intensively recycled *via* the atmosphere and in part return the Seine basin with precipitations ; thus, the mercury exported to the marine environment still remains a continental water problem.

Conclusions

The waters, suspended particulate matter and sediments of the Seine show mercury concentrations indicative of the marked contamination typical of an urbanised and industrialised river. Diffuse atmospheric fallout from human sources is the main cause. Discharges from various sources are added in the estuary. However, in recent years the contamination has decreased.

Particulate mercury from the River is mixed with marine and estuarine particles (*i.e.* those mineralised from continental or marine sources and/or originating from erosion of the adjacent coastal environment). One part of the contamination is exported into the English Channel, a second part is recycled into the atmosphere, and a third part is stored in the sediments of the estuary and the bay. Although precise evaluation of these fluxes is difficult in our present state of knowledge, a first approximation indicates that the mercury dynamics of the Seine estuary-bay system is dominated by water-atmosphere and sediment-particle exchanges.

Most of the mercury in the estuary is associated with suspended particulate matter. A large portion is mobilised and made available for methylation or reduction. The latter reaction, through the generation of volatile elemental mercury, leads to the atmospheric recycling of an amount equivalent to more than 10 % of river input. Quantification of the methylation rate is not available. In any event, the contamination of the Seine estuary is more characterised by inorganic mercury compounds than by methylated species. Finally, intraestuarial dredging activities remove 10% of river input each year.

Despite heavy contamination of the abiotic environment, concentrations in the living organisms studied rarely reach levels likely to involve risk for consumers of marine products. This is probably related to the high primary production of the area which dilutes the contaminants and refrains the biological amplification in the food webs. In addition, time changes in recent years for mercury concentrations in river waters and mussels tend to indicate that contamination is decreasing.

References

- Aminot, A. and M. Chaussepied. 1982. Manuel d'analyses en milieu marin. Masson.
- Amyot, M., G.A. Gill and F.F.M. Morel. 1997. Production and Loss of Dissolved Gaseous Mercury in Coastal Seawater. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 3606-3611.
- Claisse, D. 1989. Chemical contamination of French coasts, the result of a ten years mussel watch. *Mar. Pollut. Bull.*, 20: 523-528.
- Claisse, D., D. Cossa, J. Bretaudeau-Sanjuan, G. Touchard and B. Bombled. 2001. Methylmercury in molluscs along the French coast. *Mar. Pollut. Bull.*, 42 : 329-332.
- Coquery, M. 1994. *Biogéochimie du mercure en milieu estuarien et côtier*. Doctoral thesis, University of Paris 6. Speciality: Oceanology, Meteorology and Environment. 270 p.
- Coquery, M. D. Cossa and J. Sanjuan. 1997. Speciation and Sorption of Mercury in Two Macro-Tidal Estuaries. *Mar. Chem.*, 58: 213-227.
- Cossa, D., Thibaud, Y., Romeo, M. and Gnassi-Barelli, M. 1990a. *Le mercure en milieu marin : biogéochimie et écotoxicologie*. Rapport Scientifique et Technique de l'Ifremer No. 19. 130 p. ISSN 0761-3970.
- Cossa, D., Auger, D., Averty, B., Luçon, M., Masselin, P. et Sanjuan, J. 1990b. Niveaux de concentration en métaux, métalloïdes et composés organochlorés des produits de la pêche côtière française. Publication Ifremer, Brest. 57 p. ISBN 2905434-29-5.
- Cossa, D., M. Meybeck, Z. Idlafkih, and B. Bombled. 1994. Etude pilote des apports en contaminants par la Seine. Rapport IFREMER. R.INT.DEL/94.13/Nantes. 151 pp.
- Cugier, P. 1999. *Modélisation du devenir à moyen terme dans l'eau et le sédiment des éléments majeurs (N, Si, P) rejetés par la Seine en Baie de Seine*. Doctoral thesis, University of Caen. Speciality: Earth-Fluid Envelope. 249 p.
- Dupont, J.-P., L. Guézennec, R. Lafite, P. Le Hir and P. Lesueur. 2001. Matériaux fins: le cheminement des particules en suspension. Rapport N° 4. Programme Seine-Aval. Edition Ifremer, Brest, France, ISBN 2-84433-028-2. 39p.
- Fitzgerald W.F. and Mason R.P., 1996. *The global Hg cycle: oceanic and anthropogenic aspects*. pp. 85-108. In: Global and regional mercury cycles. W. Baeyens, R. Ebinghaus and O. Vasiliev eds. NATO ASI Series. 2. Environment – Vol. 21. Kluwer Acad. Publish. 563 p.
- Fitzgerald, W.F. and Carlsson, T. W. 1997. Mercury and Monomethylmercury: Present and Future Concerns. *Environ. Health Persp.*, 96: 159-166.

- Fitzgerald, W.F. and Mason, R.P. 1997. *Biogeochemical Cycling of mercury in the marine Environment*. P; 53-111. In: Metal ions in biological systems. Vol. 34. Sigel, A. and Sigel, H. Marcel Dekker, Inc. New-York. pp. 604.
- Galperin, M., A. Gusev, S. Davidova, V. Koropalov, E. Nesterova, and M.Sofiev. 1994. *An approach to model evaluation of airborne mercury transport*. EMEP/MSC-E Tech. Rep. 7/94. Co-operative programme for monitoring and evaluation of long-range transmission and air pollutants in Europe. Meteorological Synthesizing Center, Kedrova st. 8-1, Moscow, Russia.
- Guentzel, J.L., Landing, W.M., Gill, G.A. and Pollman, C.D. 2001. Processes Influencing Rainfall Deposition of mercury in Florida. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 863-873.
- 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. Doctoral thesis, University of Rouen. 222 p. + annexes.
- Hurley, J.P., J.M. Benoit, C.L. Babiarz, M.M. Schafer, A.W. Andrens, J.R. Sullivan, R. Hammond and D.A. Webb. 1995. Influence of watershed characteristics on mercury levels in Wisconsin rivers. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1867-1875.
- Idlafkih, Z. 1998. *Transport des ions majeurs, éléments nutritifs, carbone organique et des métaux particuliers (Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn) dans un fleuve anthropisé : la Seine. Importance des crues. Comparaison avec le Rhin moyen*. Doctoral thesis, University of Paris 6. Speciality: Earth Sciences. 302p. + annexes.
- Laurier, F., D. Cossa, M. Coquery, G. Sarazin et J. F. Chiffoleau. 1999. Essais de modélisation de la spéciation du mercure dans l'estuaire de la Seine. Colloque Seine-Aval, Rouen, 17-19 novembre 1999.
- Laurier, F. J. G., D. Cossa, C. Beucher, J.L. Gonzalez and G. Sarazin. Dynamic of mercury transformations and exchanges in the Seine estuary, France: the roles of the organic matter and amorphous oxyhydroxides. Submitted.
- Mason R.P., Fitzgerald, W.F. and Morel, F.F.M.. 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 3191-3198.
- Mason, R.P. and W. F. Fitzgerald. 1996. *Sources, sinks and biogeochemical cycling of mercury in the ocean*. pp. 249-272. In: Global and regional mercury cycles. W. Baeyens, R. Ebinghaus and O. Vasiliev eds. NATO ASI Series. 2. Environment – Vol. 21. Kluwer Acad. Publish. 563 p.

- MATE. 1998. Principaux rejets industriels en France, bilan de l'année 1997. *Direction de la prévention des pollutions et des risques, Service de l'environnement industriel. Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. 233 pages.*
- Merrant, F. 1996. *Les sources de contamination par le mercure de trois gisements de moules de Seine Maritime.* Training report. Service Santé-Environnement, DDASS Seine Maritime.
- Mikac, N., S. Niessen, B. Oudane and M. Wartel. 1999. Speciation of mercury in sediments of the Seine estuary. *Appl. Organometal. Chem.*, 13: 1-11.
- Perreira-Ramos, L. 1988. *Etude et exploitation critique de résultats analytiques de métaux sur sédiments.* Campagnes sur les " grandes rivières " du bassin Seine-Normandie de 1981 à 1986. Rapport AFBSN, IHC (UPMC).59p. + annexes.
- Quémerais, B., D. Cossa, B. Rondeau, T.T. Pham, P. Gagnon and B. Fortin. 1999. Sources and Fluxes of Mercury in the St.Lawrence River. *Environ. Sci. Technol.*, 33 : 840-849.
- RNO. 1999. *Surveillance du milieu marin.* Travaux RNO-édition 1999. Ministère de l'environnement and Ifremer. BP 21105, F.44311 Nantes cedex.
- Roy, S., J. Gaillardet and C.J. Allègre. 1999. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63 : 1277-1292.
- Salomon, J.C. 1988. *Oceanographic Characteristics of the Seine Estuary.*p. 79-89. In: Hydrodynamics of Estuaries vol. II. B. Kjerfve ed. CRC Press. 125pp.

FIGURES

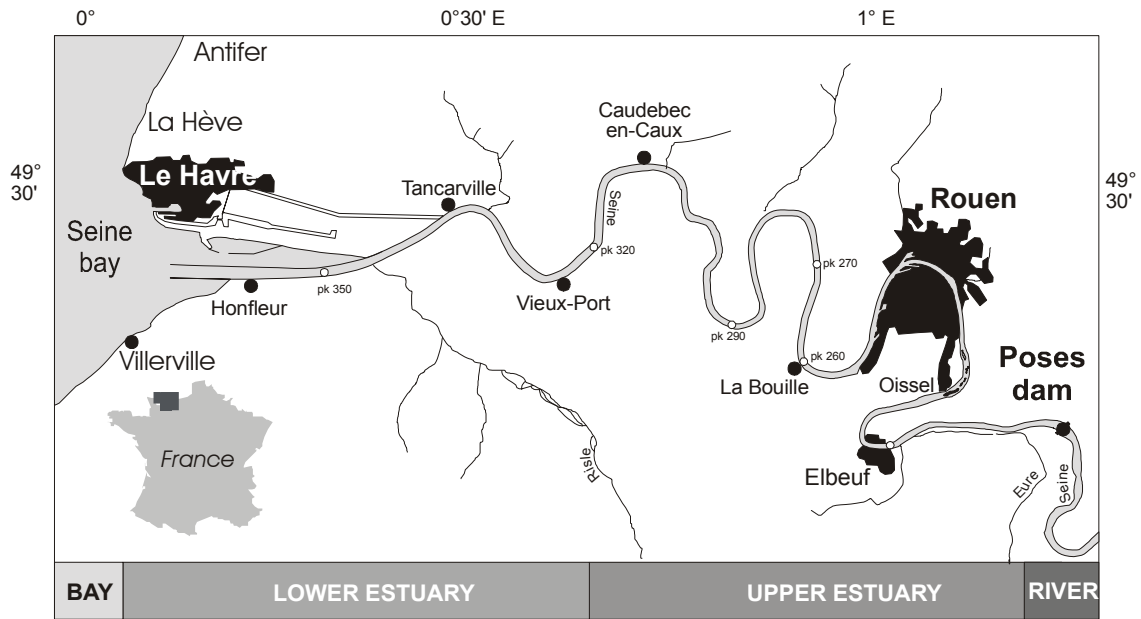


Fig 1. The Seine estuary (from Guézennec, 1999)

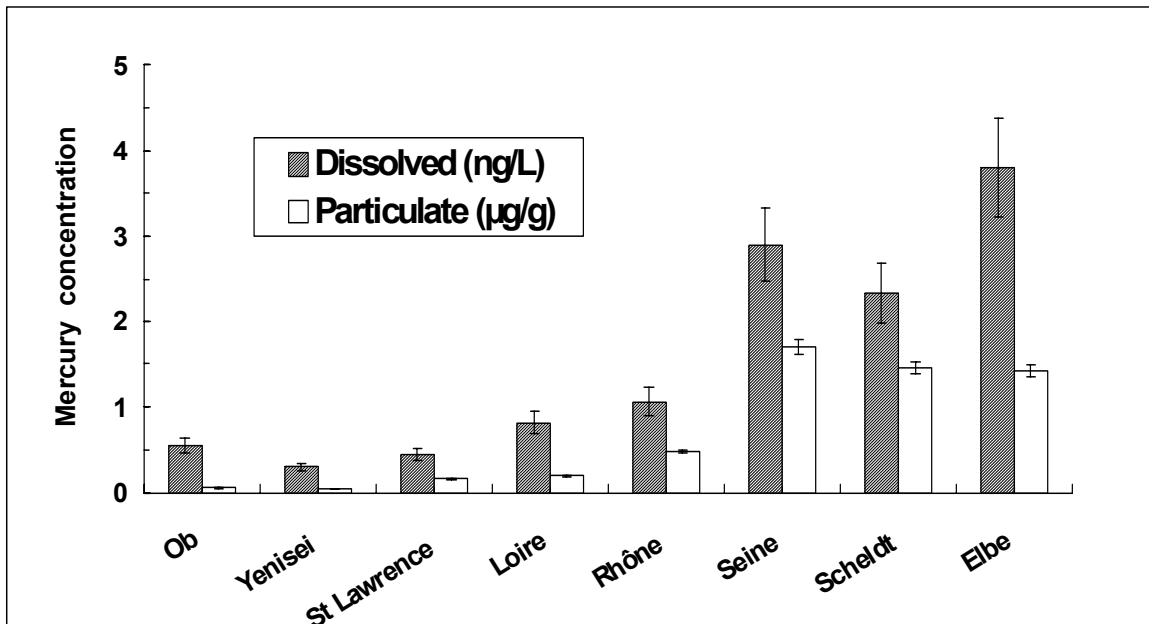


Fig 2. Comparison of mercury concentrations in different rivers worldwide

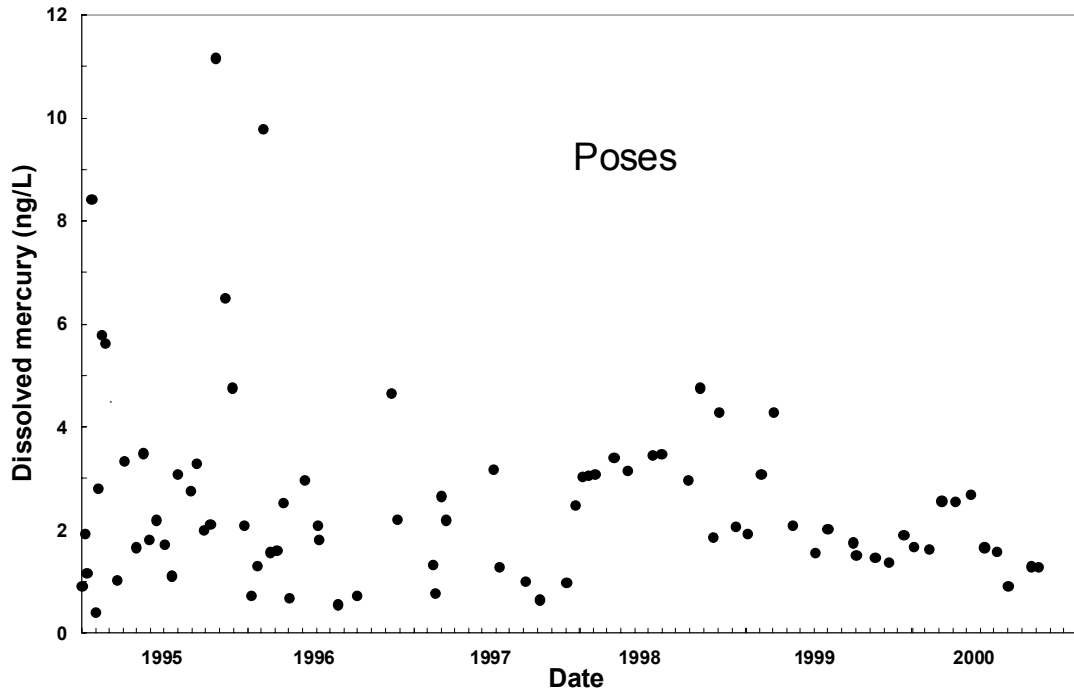


Fig 3. Time changes in mercury concentration in waters at the entry into the Seine estuary, the Poses dam

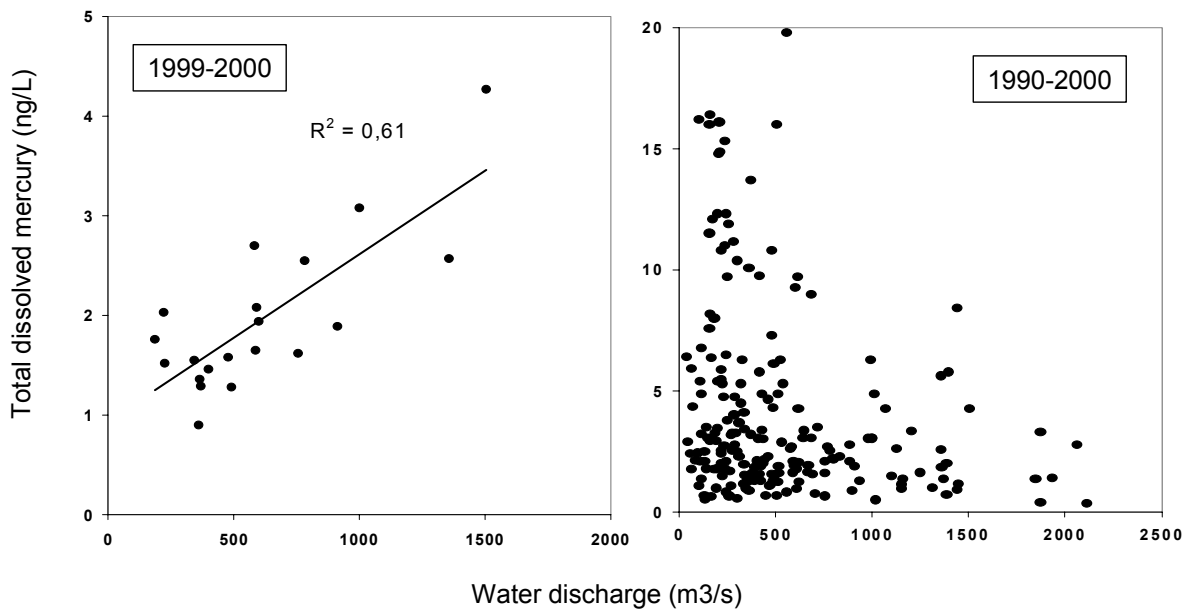


Fig 4. Total dissolved mercury as a function of the water discharge in the Seine river at the Poses dam

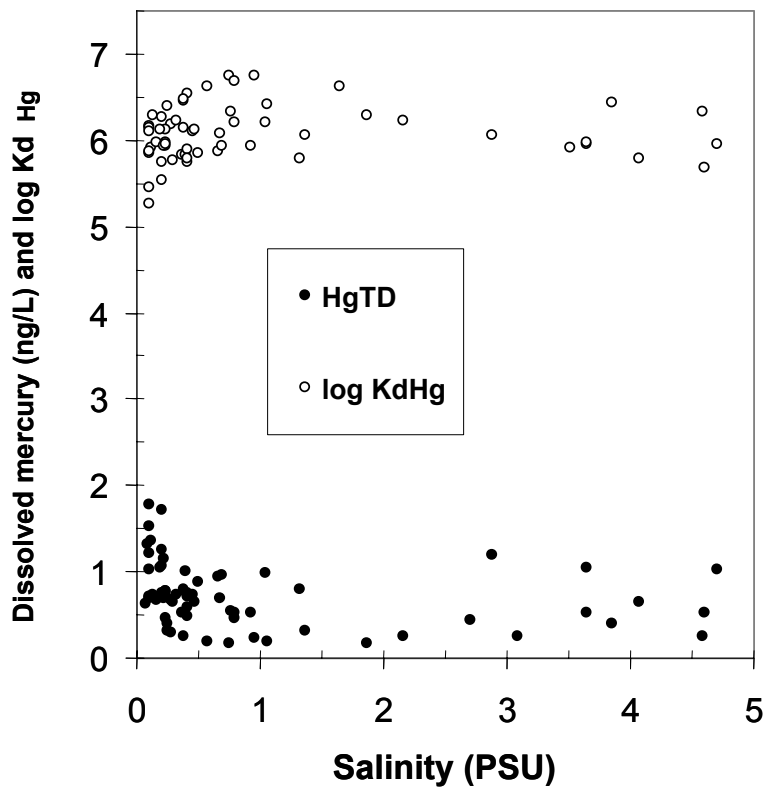


Fig 5. Dissolved mercury concentrations and partition coefficients (KdHg) as a function of salinity in the Seine estuary

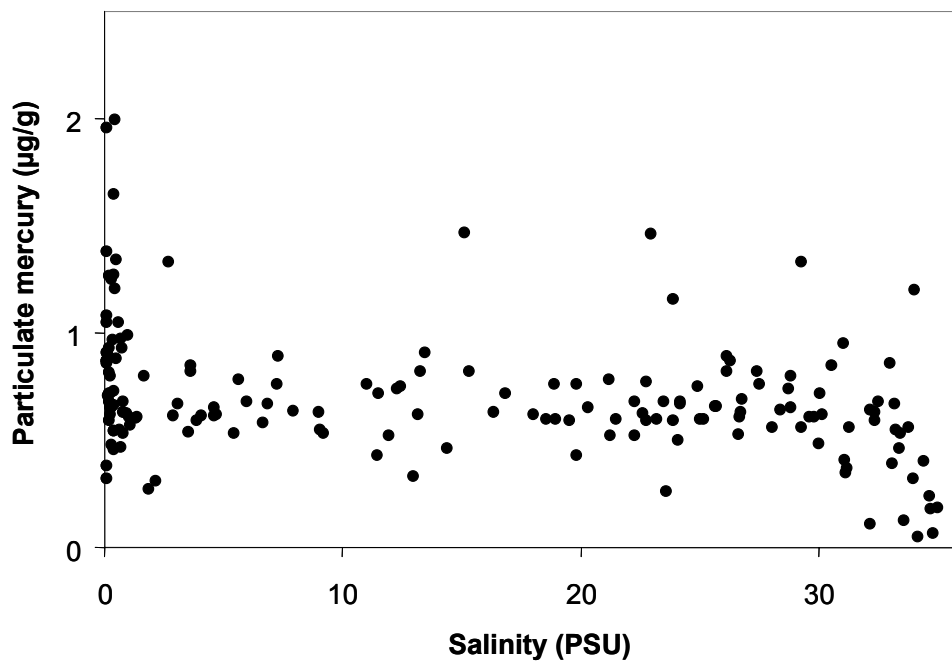


Fig 6. Particulate mercury distribution as a function of salinity in the Seine estuary

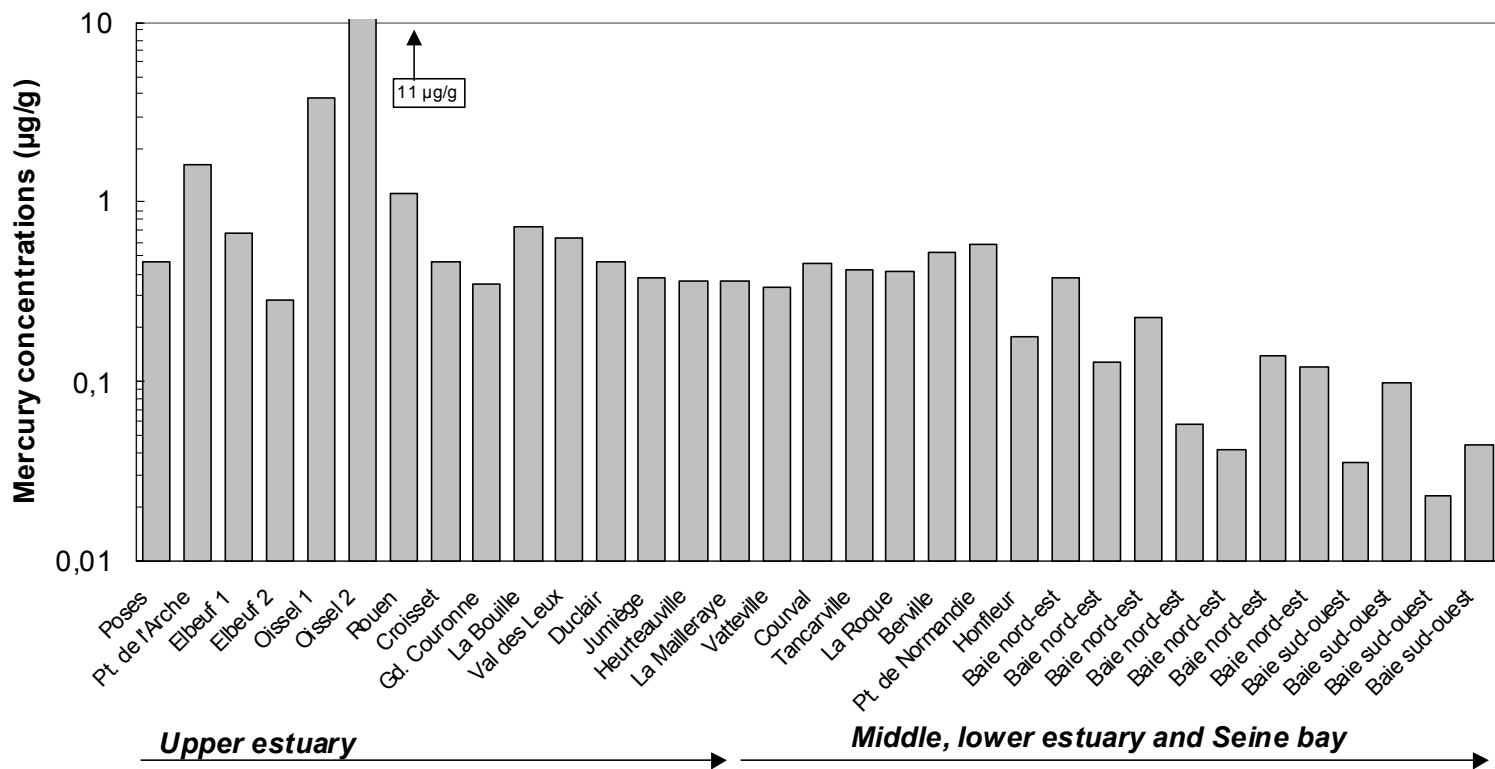


Fig 7. Mercury concentrations in surface sediments of the Seine estuary (data from RNO, 1995)

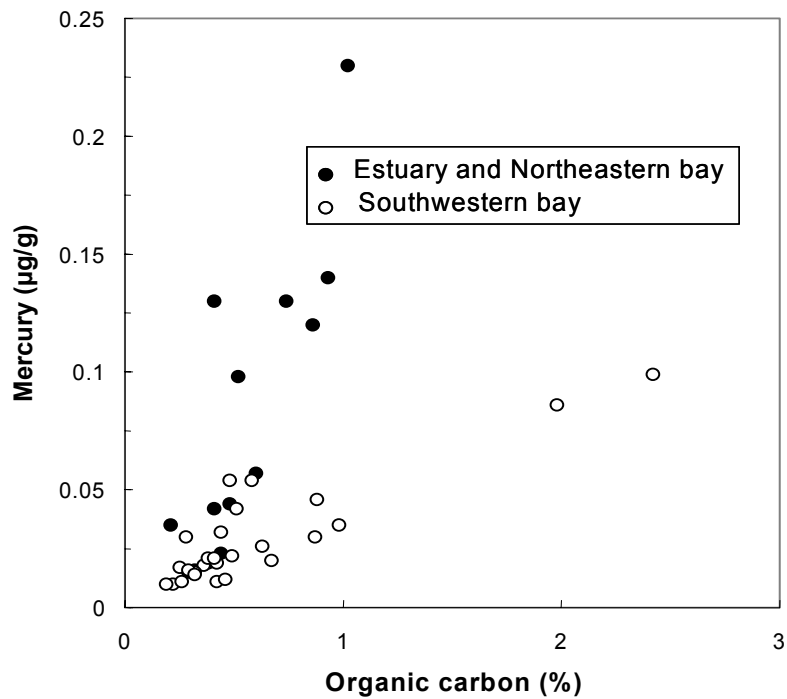


Fig 8. Mercury concentration in the surface sediment as a function of the particulate organic carbon content in the Seine estuary and bay

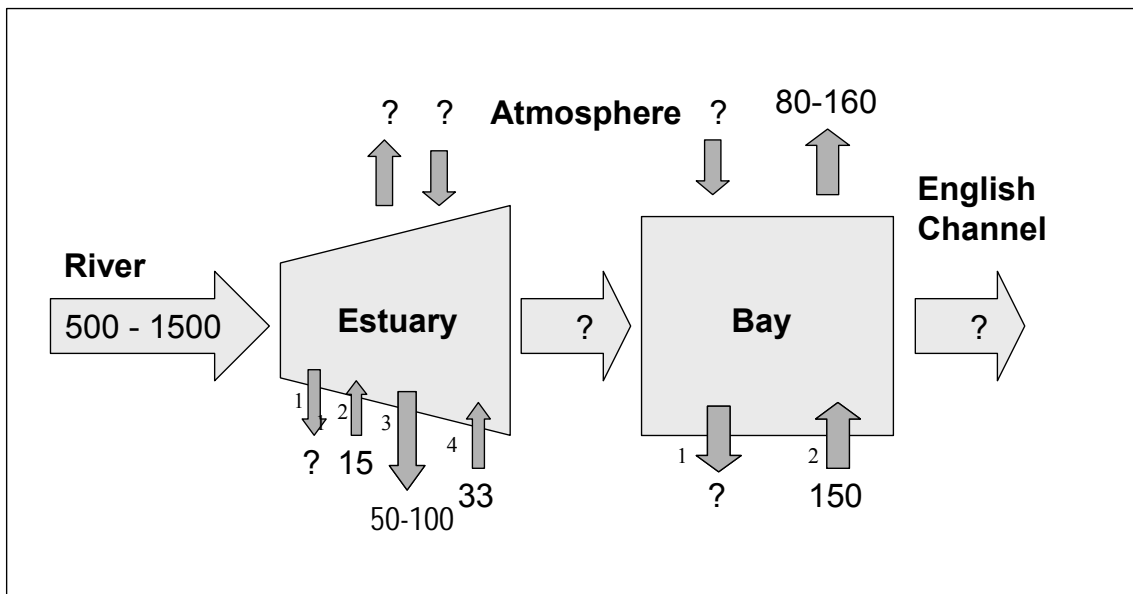


Fig 9. Tentative evaluation of mercury fluxes in the Seine basin-estuary-bay system in kg yr⁻¹; (1) Sedimentation; (2) Mobilization from sediments; (3) Dredging; (4) Industrial sewage

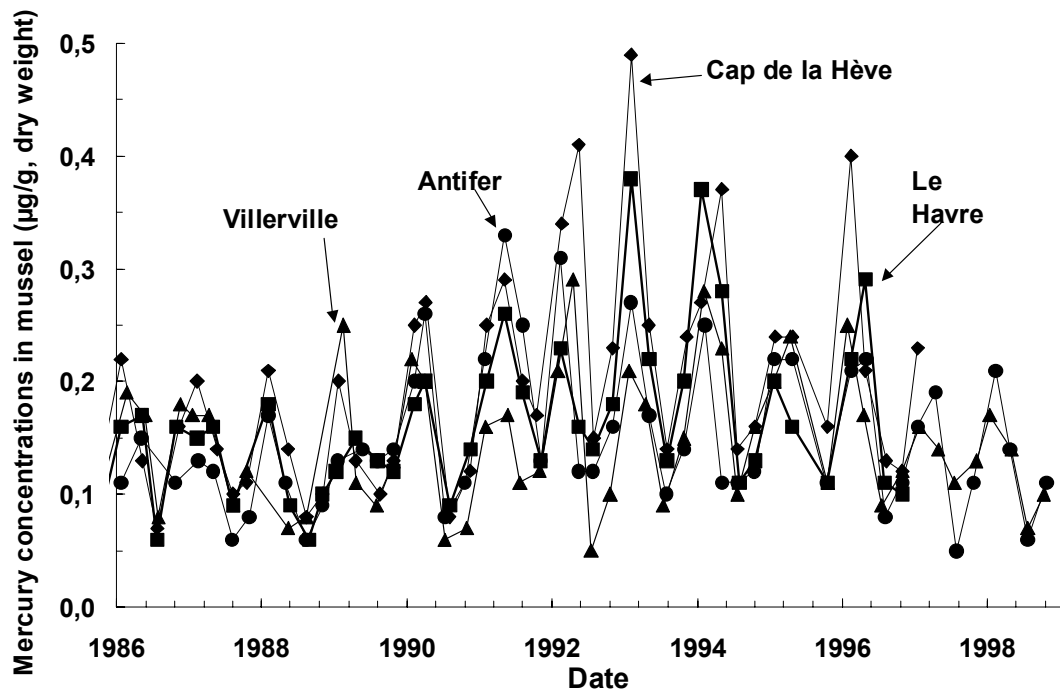


Fig 10. Time changes in mercury concentration in soft tissues of the mussel (*Mytilus edulis*)

CHAPITRE II

PARTITION, SPECIATION ET REDUCTION DU MERCURE DANS LA BAIE DE SEINE

II-1 ARTICLE 2

Dans cette étude, nos résultats montrent que les variations des conditions hydrodynamiques (i.e., débit de la Seine) ainsi que les changements saisonniers dans la composition et l'origine de la matière organique (i.e., importance des blooms phytoplanctoniques estivaux, degré de maturation de la matière organique) influence la distribution du mercure dans les eaux de l'estuaire et de la baie de Seine. En hiver, nous observons une augmentation des concentrations en mercure dissous avec l'augmentation du débit ce qui favorise l'amplitude des phénomènes d'enlèvement dans la colonne d'eau des espèces « non-réactives dissoutes » du mercure caractérisant ainsi le comportement non conservatif du métal en milieu estuarien. La corrélation de ces espèces du mercure avec le carbone organique dissous suggère une association avec de la matière organique dissoute ou colloïdale. Cette association avec la matière organique, qu'elle soit dissoute ou particulaire, est fonction des saisons. La zone de turbidité maximum joue le rôle de piège pour les espèces particulières ou « dissoutes » du mercure suite à la forte affinité du mercure pour la matière organique dégradée caractérisant les particules de cette zone. Au sein de la zone de turbidité maximum, les oxyhydroxydes amorphes et particulièrement ceux sortant de l'estuaire sont enrichis en mercure. Nous proposons schématiquement que le mercure amené à la zone de turbidité maximum et associé à de la matière organique fraîche aille enrichir les particules de la zone de turbidité maximum suite à (i) l'augmentation du nombre de sites de complexation pour la matière organique dégradée et (ii) la réadsorption sur les oxyhydroxydes amorphes suivant les cycles d'oxydation-réduction associés aux processus tidaux de resuspension-sédimentation. Nous avons démontré expérimentalement que la fraction échangeable du mercure à partir des particules est très faible (~ 0.05%). En utilisant ce résultat dans un modèle de complexation de surface, basé sur des paramètres mesurés expérimentalement, nous avons reproduit la majeure partie de la partition observée. Ceci étant, le modèle a calculé en phase dissoute une dominance des chlorocomplexes dès que la salinité dépasse 10 psu alors que les données montrent la présence toujours significative d'espèces non-réactives (~ 40 % en moyenne). Le modèle tend à prouver qu'il existe un ligand fort, présent en solution, qui entre en compétition avec la formation des chlorocomplexes. L'augmentation des formes inorganiques réactives aux fortes salinités, favorisent la photoréduction et le recyclage du mercure *via* l'atmosphère correspondant à 30 à 40 % du mercure total apporté par la Seine. Le monométhylmercure dissous est en quantité négligeable.

MERCURY TRANSFORMATIONS AND EXCHANGES IN A HIGH TURBIDITY ZONE

ESTUARY: IMPLICATION OF THE ORGANIC MATTER AND AMORPHOUS

OXYHYDROXIDES

F. J. G. LAURIER,¹ D. COSSA,¹ J.L. GONZALEZ,¹ C. BEUCHER,¹ AND G. SARAZIN²

¹Ifremer, Centre de Nantes, BP 21105, F.44311 Nantes cedex 3, France

²L.G.E. Université Paris 7-Denis Diderot, 2 place Jussieu, 75005 Paris, France

Abstract—High turbidity zones of macrotidal estuaries are known to markedly affect the distribution of riverborne elements and govern their further behavior in coastal zone. We report here mercury speciation and partition from the anthropogenically impacted Seine estuary (France) during two hydrodynamic conditions, winter flood and summer low discharge. The total dissolved and reactive (inorganic) mercury concentrations varied between 0.8 to 4.7 pM and from 0.21 to 0.33 pM respectively, with highest levels found at the head of the estuary in winter. At this season, the total dissolved concentrations decrease exponentially during the early mixing. This allows concluding to a non-conservative behavior of organically bound mercury at the head of the estuary. The dissolved monomethylmercury concentrations were always below the detection limit (50 fM). Dissolved gaseous mercury (DGM) concentrations were relatively low (< 0.08 – 0.82 pM) with highest values at the marine end member. Total particulate mercury varied from 0.07 to 3.80 nmol g⁻¹ and represented from 35 to 99 % of the total mercury (particulate + dissolved mercury). Mercury in the particles covaried positively with the suspended particulate matter concentrations up to a threshold average of 2.18 ± 0.61 nmol g⁻¹, which constitutes the typical mercury load of the HTZ particles. Mercury is also preferentially associated with high C/N ratios and high amorphous manganese oxyhydroxides particles. The highest mercury enrichment in the latter fraction (48 %) is found within the particles from the HTZ flushed seaward with the plume. Laboratory experiment shows that the exchangeable fraction of mercury is very low (~ 0.05 %). A surface complexation model reproduces most of the partition observed. In solution the model simulation suggests that a very strong ligand must be present to explain our field observation.

1. INTRODUCTION

Mercury biogeochemical cycle in oceanic environment has given rise to significant papers overviewed by Fitzgerald and Mason (1997). They pointed out the importance of biological and chemical transformations (mainly reduction and methylation), which govern the fate of this metal in aquatic environments: the role of elemental mercury (Hg^0) in the intense atmospheric recycling and the role of monomethylmercury (MMHg) in the bioaccumulation in the food webs. In coastal environment studies are scarce since the major exchange pathway between continent and the oceans are *via* the atmosphere, while riverine inputs are on a global scale small (Cossa et al., 1996). However, rivers bring a significant contribution to the mercury mass balance on a local scale, in coastal environment through estuaries. Moreover, the riverine inputs seem to accumulate in coastal areas, which may produce a significant concern from an environmental point of view. Indeed, owing to a mass balance approach in the Saint Lawrence estuary, it was concluded that the riverborne mercury is trapped or recycled within the estuarine and nearshore coastal waters; insignificant amount being transferred to the ocean (Cossa and Gobeil, 2000). Despite this observation, fewer studies deal with the scavenging processes, and their identification are still marked by speculations (e.g., Cossa et al. 1988; Guentzel et al., 1996; Stordal et al., 1996; Gagnon et al., 1996). In an early contribution, the first authors cited proposed a non conservative behavior for dissolved mercury in the Saint Lawrence estuary suggesting the flocculation of dissolved and/or colloidal mercury organic associations. Ionic strength or suspended matter gradients were evoked to explain this observation. This view was confirmed by Guentzel et al. (1996) and Stordal et al. (1996) for Texas and Florida estuaries using ultra-filtration techniques. The latter authors show that colloidal mercury covaried with colloidal organic carbon; the former speculate that colloidal mercury is bound by thiol-type functional groups associated with the colloidal organic carbon. Speciation measurements in waters from the Scheldt estuary confirm the presence of strongly bound mercury in the early mixing (Leermarkers et al., 1995). In addition, a recent study pointed out the role of neutral mercury compounds in the partition changes of mercury during estuarine mixing (Turner et al., 2001 ; Le Roux et al., 2001). Concurrently to these processes occurring at the early mixing stage of the estuarine zone, Rolhfus and Fitzgerald (2001) pointed out that the mercury reduction, shown to be active in oceanic water, is still important at the marine end-member of an estuarine system, the Long island sound.

High turbidity zone (HTZ) are a common feature of macrotidal estuaries, as a result of the high hydrodynamic energy present in waters. They constitute a temporary trap for riverine particles, and consist of resuspension of settled particles, which periodically, in accordance with tidal cycles, overcome diagenetic reactions in surface sediment. An organic matter mercury relationship in coastal sediments is well established and the involvement of mercury in the iron and manganese oxidation-reduction cycles has been suggested (Gobeil and Cossa, 1993; Cossa et al., 1996; Gagnon et al., 1996). They propose that mercury brought with organic particles is released into pore water, and involved in a adsorption-desorption process as iron and manganese are reduced or oxidized in the benthic layer following the resuspension-sedimentation burial during the tidal cycles.

As mercury seems to be trapped in coastal water and especially in HTZ estuaries, we chose to further study its biogeochemical cycle in a macrotidal estuary, the Seine estuary, France where the previous listed processes may be amplified by the anthropic inputs (Cossa et al., submitted).

In this paper we address the following questions. What is the role of the HTZ in the mercury transfer to the adjacent coastal waters? Is it a real filter? Is there a redistribution of the species in the dissolved and particulate phases? How does the organic matter and oxides set in the process? Can thermodynamic equilibriums explain the sorption observed? Is the mercury reduction significant in an HTZ estuary?

The Seine river estuary (Fig. 1) is one of the most heavily urbanized and industrialized estuaries in Europe (Avoine et al., 1986). Cossa et al. (submitted) stated that the mercury input in the Seine river, due to anthropogenic activities reaches 50 kg year^{-1} . According to these authors, at the entry of the estuary (Poses dam, Fig. 1), the average total dissolved mercury concentrations was $14.5 \pm 10.5 \text{ pM}$ and $8.5 \pm 0.4 \text{ nmol g}^{-1}$ for the particulate. Two studies have been devoted to the mercury biogeochemical behaviour in this environment. Coquery et al. (1997) have described the partition and speciation of metal from the River to the English Channel and Mikac et al. (1999) have described the total mercury and monomethylmercury distributions in sediment and sediment pore water. Coquery et al. (1997) showed that 90 to 95% of mercury are, on average, associated and transported with particulate material with the partition coefficient (average $\log K_d = 6.0$) related to the organic matter. Mikac et al. (1999) demonstrate that showed that variations in mercury concentrations ($1.5 - 5 \text{ nmol g}^{-1}$) in sediments vary with depth and depend on their grain size and content in organic matter. Most of the mercury is associated with unknown organic matter and only $0.5 \pm 0.2 \%$ as

monomethylmercury (MMHg). The same author also show that the sediment pore water is up to 100-fold mercury enriched compared to the overlying water column (Mikac et al., 1999). This suggests that, during their mineralization by bacteria, particles rich in organic matter mobilize their associated mercury into pore water. Thus, molecular diffusion, as well as pore water injection in the water column during erosion periods, is the main mechanisms for mobilization of mercury from the sediment waters in the Seine estuary as in the bay. In any event, the surface sediments of the estuary and Seine Bay correspond to an area where mercury remobilization takes place, favoring its bioavailability for organisms.

The complexity of the Seine estuary/bay system requires, in order to better understand the mercury behavior in this environment, to take in account: (i) the role of the hydrosedimentary dynamic, especially in the high turbidity zone; (ii) the exchanges between dissolved and particulate phase; (iii) the speciation in the dissolved phase including the reactive forms of mercury and their role in the atmospheric recycling.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Sampling collection

Two sampling cruises were performed in 2000 onboard a research vessel R/V Thalia; the first one, in February during flood conditions and the second in August during low river discharge. Around 30 to 35 samples were taken at the stations shown on figure 1. Details on the hydrodynamic conditions are shown on table 1. The samples were collected in 5 l Teflon[®] bottles using ultra-clean Teflon[®] pumping system, including a Teflon[®] pump (Asti, PCS) and Teflon[®] tubing. Samples were processed immediately after collection or at least within the 3 hours after collection in an onboard clean container (class 100); this sampling technique does not allowed the sample to be in contact with the ship ambience. Sample collection and treatment were performed using ultra-clean techniques. Polyethylene gloves were used for handling operations. All Teflon[®] and plastic-ware have been acid washed (3 days in 50% HNO₃, then 3 days in 10% HNO₃ at 50°C) and rinsed several times with Milli-Q water prior to use. Cleaned Teflon[®] bottles were filled with Milli-Q water acidified with HCl (1% v/v, Seastar) and stored in double polyethylene bags until use. Beside Hg, aliquots from the 5 l Teflon[®] samples were used to determine, salinity, pH, dissolved organic carbon, particulate organic carbon, nitrogen, hydrogen and oxygen, phytoplankton pigment and nutrients.

Samples were collected separately for the measurement of dissolved oxygen. Temperature and salinity were recorded in-situ with a CTD-probe.

2.2. Sample analysis

Samples were analyzed for dissolved gaseous mercury (DGM), dissolved “reactive” or “easily reducible” mercury ((HgR)_D), total dissolved mercury ((HgT)_D), total particulate mercury ((HgT)_P) and particulate mercury associated with the amorphous oxyhydroxides ((Hgox)_P). All mercury species were detected by cold vapour atomic fluorescence spectrometry (AFS) after transformation to Hg⁰ (Bloom and Fitzgerald, 1988) using a Merlin[®] instrument (PSAnalytical) or a MLD-500 (Spectra-France). For the separation of “dissolved” and particulate mercury species, water samples were filtered on board ship through Teflon[®] filter (Millipore[®] LCR, 0.45 μm). Unfiltered aliquots were analyzed within 30 min after sampling for DGM; 500 ml of water was sparged for 30 min with Hg-free argon at 300 ml min⁻¹. The volatile Hg compounds were trapped on a gold trap and measured by AFS technique. Concentrations of (HgR)_D were determined within 3 hours using SnCl₂ reduction. An aliquot of 50 ml of filtered water was taken to Teflon[®] bubbler and 0.1 ml of an acidic SnCl₂ solution (50% SnCl₂ w/v, 15% HCl v/v) was added. The samples was then sparged for 9 min with Hg-free argon and the reduced species were trapped on a gold column and measured by AFS detection. Total dissolved mercury concentrations were also determined within 3 hours; the compounds were decomposed by bromine oxidation before the reduction step. MMHg_D were determined after hydride formation and cryogenic chromatographic separation according to Tseng et al. (1998), but using AFS instead of atomic absorption spectrophotometry for detection. The suspended particulate matter (SPM) collected on the preweighed LCR filters was reweighed to estimate the SPM load and digested with concentrated HCl/HNO₃ (1/9, v/v) in Teflon (PFA, Savillex) reactors (90°C; 3 h) in order to determine (HgT)_P concentrations. The detailed protocols are described in Qu  merais and Cossa (1995). Detection limits, defined as 3.3 times the standard deviation of the blanks, expressed per unit sample analyzed, were 0.2 pM for (HgR)_D, 0.4 pM for (HgT)_D, 50 fM for MMHg_D and 0.2 pmol g⁻¹ for (HgT)_P and (Hgox)_P. For all the analysis, precision was less than 10 % (average 5 %). Method accuracy has been checked using the available reference material (MESS-2, National Research Council of Canada).

The amorphous oxyhydroxide fraction of the SPM from the HTZ and the plume was extracted by partial dissolution using ascorbic acid/citric acid (1/2.5 w/w) at pH 8, according to Kostka and Luther (1994). This operationally defined fraction is named herein as the oxyhydroxide fraction. Iron and manganese content of the oxides were measured by atomic absorption spectrometry. Mercury was also determined in this fraction ($(\text{HgOx})_p$) using the same method as for $(\text{HgT})_p$.

Salinity was determined from conductivity measurements using a CTD probe (Portasal). Particulate organic carbon, nitrogen, hydrogen and oxygen concentrations were measured according to Hedges and Stern (1984) with a CHNO analyzer after filtration of the water samples through glass fiber filters (Whatmann® GF/F). Chlorophyll and phaeophytin were determined on a glass fiber filters (Whatmann® GF/F) in accordance with the method of Neveu (1976). The filtered water through GF/F filters was used for the determination of dissolved organic carbon, and nutrients. Dissolved oxygen was determined by the standard Winkler method. The C/N ratio was used as an index to estimate the organic maturation of the particles (e.g., Poulet et al., 1986; Bodineau et al., 1998): the higher the C/N ratio is, the more the organic particles are mineralized.

3. RESULTS

3.1. Hydrosedimentary and geochemical settings

The winter cruise has been performed under flood and neap tide conditions while for the summer cruise low flow and spring tide prevailed (Table 1). The physical and chemical characteristics of the waters throughout the estuary are summarized on figures 2 and 3 for Mercaux-1 (winter) and Mercaux-2 (summer) respectively. In the dissolved phase, nutrients (data not shown) distribution did not show any strong departure from dilution lines, which suggest conservative behaviors. Other parameters were strongly dependent of the SPM distribution, as expected since the importance of the particle dynamic in a macro-tidal estuary like the Seine estuary. Thus, for a better description of the data, we defined a partition of the estuary in four compartments depending on SPM load (Table 2), in the seaward direction: (i) the upper estuary, (ii) the HTZ (defined for $\text{SPM} > 100 \text{ mg l}^{-1}$), (iii) the plume and (iv) the marine end-member (defined for salinity $> 32 \text{ PSU}$). The geographical situations, the maximum values of SPM concentrations in the HTZ, and the turbidity gradients through the

plume and in the adjacent coastal waters were similar for both cruises (Figs. 2 and 3; Table 2). In contrast, the relative position of the salt intrusion was different as a result of different hydrodynamic conditions: within the HTZ in winter, and upstream the HTZ in summer (Figs. 2 and 3). In other words, the distribution of the suspended particulate matter (SPM) versus salinity shows a shift of the location of the high turbidity zone as a result of the two distinct river discharge and tidal conditions during the two cruises. According to the distributions of SPM, particulate organic carbon (POC), particulate organic nitrogen (PON), and C/N ratios (POC/PON), four major type of particles corresponding to the four previously defined compartments can be distinguished (Table 2). The main feature was the stability and the relatively high organic content of the HTZ particles whatever the season. For both sampling conditions, the C/N ratio was maximum but relatively low in the HTZ suggesting that within the HTZ the particulate organic matter is only partially mineralized. In addition, the phaeopigment to chlorophyll *a* ratio (Table 2), which indicate the degree of degradation of chlorophyll pigments, was positively correlated with SPM concentrations ($r = 0.79$, $P < 0.005$) and suggest that the HTZ acts as a degradation reactor for the organic material entering the estuary from both riverine and marine sources. This view is consistent with biomarker studies on organic matter (Bodineau et al., 1998; Thoumelin et al., 1997). In addition the pH varied from 7.84 to 8.37, with lowest concentrations both coincidental with the HTZ (Table 2), which can be the result of the mineralization of organic matter by bacterial activity, which is effective in the HTZ area (Bodineau et al., 1998). The percentage of oxygen saturation testified of oxic conditions in winter (84 % - 93 %) and hypoxic conditions in summer (62 - 68 %) consistently with an increase of microbial activity in this season. For the whole estuary, the concentrations of chlorophyll *a* were more than one order of magnitude higher during the summer than during the winter. The high values in summer corresponded to high chlorophyll *a* and low C/N ratio (Table 2) and testify of the importance of phytoplankton in the SPM. In addition, the POC seaward (the plume and marine end-member) was higher and more variable in summer than in winter. All these features together indicate that the HTZ particles were of similar composition whatever the cruise, while the SPM composition in the marine end-member indicates an increasing importance of the presence of phytoplankton especially well developed in summer conditions. In order to further characterize the SPM, iron and manganese of the amorphous oxyhydroxide fraction of HTZ and plume particles were determined (Table 3). The concentrations ranged from 11 to 303 $\mu\text{mol g}^{-1}$ and from 1.9 to 10.2 $\mu\text{mol g}^{-1}$ for iron and manganese respectively and covaried positively ($r = 0.7$, $P < 0.005$). In addition, the manganese concentrations were higher in summer than in winter (t-test, $p =$

0.05). This suggests a freshly precipitated origin for the dissolved Mn oxyhydroxides particularly active in summer.

3.2. Dissolved mercury

Total mercury

Total dissolved mercury concentrations ($(\text{HgT})_{\text{D}}$) varied between 0.8 pM and 4.7 pM within the estuary and showed strong seasonal differences with higher values found in winter at low salinity (Fig. 4). This difference is still visible within the first part of the mixing zone (salinity < 25 PSU) with the average $(\text{HgT})_{\text{D}}$ higher for high water discharge (2.8 ± 1.1 pM) than for low flow (1.3 ± 0.2 pM). In the plume, corresponding to salinities between 25 and 32 PSU, the tendency is reversed, with higher average $(\text{HgT})_{\text{D}}$ in summer (Fig. 4). In the adjacent marine area (> 32 PSU), $(\text{HgT})_{\text{D}}$ concentrations were variable but roughly of the same order in both seasons (winter: 1.3 ± 0.4 pM; summer: 1.6 ± 0.3). During the winter cruise, $(\text{HgT})_{\text{D}}$ concentrations decreased exponentially from 0.8 to 4.7 pM ($r = 0.90$, $P < 0.005$) within the 0 - 5 PSU salinity range suggesting a non-conservative mixing behavior. In addition, between 12 and 15 PSU we observed two exceptionally high values of total dissolved mercury. Noteworthy, these particular samples, collected at the beginning of the flood period when to resuspension was maximum, also exhibited high values of reactive dissolved and particulate mercury.

Reactive and gaseous mercury

The reactive dissolved mercury concentrations ($(\text{HgR})_{\text{D}}$) varied from 0.21 to 0.33 pM and showed little significant tendencies in relation to the salinity, except a slight decrease in winter and a slight increase in summer with increasing salinity, which probably mainly reflect the dilution processes. Indeed, in the estuarine mixing zone (salinity < 32 PSU), $(\text{HgR})_{\text{D}}$ concentrations were clearly higher in winter (average: 1.1 ± 0.2 pM) than in summer (average: 0.5 ± 0.2 pM) (Fig. 5). The lowest $(\text{HgR})_{\text{D}}$ concentrations, observed in summer, corresponded to the highest SPM values, suggesting that the $(\text{HgR})_{\text{D}}$ distribution may be partially controlled by sorption. For the marine end-member (salinity > 32 PSU), reactive mercury concentrations were variable (0.5 - 1.3 pM) and displayed exactly the same averages and standard deviations values in both seasons: 0.8 ± 0.2 pM. In this area and in the plume,

the (HgR)_D ratio, expressed as a percentage of the (HgT)_D displayed an higher average value in winter (65 ± 12 %) than in summer (40 ± 8 %). Conversely, the ratio did not show variation with season in the HTZ: 42 ± 12 % in winter and 38 ± 12 % in summer. These seasonal differences suggest a consumption of HgR (complexation or reduction) in summer in the former areas.

Dissolved gaseous mercury (DGM) concentrations were relatively low or below the detection limit (0.08 pM) and stable along the estuarine mixing zone (range: $< 0.08 - 0.82$ pM) and were under the detection limit during the summer cruise. For salinities > 32 PSU, DGM concentrations were more variable and displayed higher values (Fig. 5).

3.3. Particulate mercury

Particulate mercury and organic matter

Total particulate mercury ((HgT)_P) in the Seine estuary varied from 0.07 to 3.80 nmol g⁻¹ and represented from 35 to 99 % of the total mercury (particulate + dissolved mercury). The percentage of particulate mercury to the total is highly stable within the 20-800 mg l⁻¹ SPM range (98 ± 2 %), which correspond to the HTZ and the first half of the plume. (HgT)_P concentrations covaried positively with the suspended particulate matter (logarithmic functions: winter: $r = 0.91$, $P < 0.005$; summer: $r = 0.90$, $P < 0.005$, Fig. 6) up to a threshold value of 2.18 ± 0.61 nmol g⁻¹, which constitutes the typical mercury concentration of the HTZ particles as well as the concentration range found in the surface sediments (Mikac et al., 1999 ; Cossa et al. 2002), consistently with the idea that the HTZ is feed by deposited sediments. The positive correlation found between (HgT)_P and SPM is unusual comparing with other HTZ estuaries, where the resuspended particles which constitute the bulk of the HTZ are mercury impoverished compared to entering particles (e.g., Leermarkers et al., 1995). The reasons for this atypical mercury enrichment of the HTZ particles will be further discussed below. In order to qualify the distribution of (HgT)_P in the estuary, we split the (HgT)_P concentrations into the four pools of particles defined on table 2. The figure 6 and table 2 data show that, in both seasons, the higher values of (HgT)_P were associated to higher SPM load which correspond to HTZ's particles with high POC and C/N values, whereas, the lower values of (HgT)_P were associated to marine particles. In winter, a significant correlation between (HgT)_P and the percentages of POC was observed ($r = 0.87$, $P < 0.005$; Fig. 7). During the summer, the relationship was less significant ($r = 0.62$) as a consequence of the

presence of particles with high chlorophyll content and low particulate mercury concentrations (Table 2). This suggests that the summer primary production probably influence the particulate mercury concentrations by diluting the Hg enriched particles from the HTZ with phytoplankton cells with lower mercury concentrations (Table 4). This reading is supported out by the inverse logarithmic relationship between chlorophyll *a* and (HgT)_P obtained in summer ($r = 0.82$, $P < 0.005$) as well as in winter ($r = 0.79$, $P < 0.005$). In summary, whereas the influence of the primary production was stronger in summer due to the presence of phytoplankton bloom, (HgT)_P seemed to be preferentially associated with high C/N ratio and low chlorophyll content.

Particulate mercury within amorphous oxide fraction

The concentrations of particulate mercury within the oxyhydroxide fraction expressed relatively to the mass of bulk particles ((Hgox)_P) ranged from 0.04 to 0.28 nmol g⁻¹ and their average values were significantly higher in summer (0.16 ± 0.06 nmol g⁻¹) than in winter (0.11 ± 0.06 nmol g⁻¹) (t-test, $P = 0.05$). The highest concentrations were observed in the particles flushed from the HTZ in the plume. From 2 up to 48 percent of total mercury (particulate + dissolved) was associated with the amorphous oxides and highly significant correlations were found between Hg, Mn and Fe (Table 3). Noteworthy is the highest correlation found between manganese and mercury (Fig. 8, Table 3). The relationship between mercury and iron in the oxyhydroxide fraction displayed two distinct data sets, which could lead to two correlation curves, one corresponding to summer and the other to winter conditions (Fig. 8, Table 3). The association of mercury with manganese oxide is twice higher in summer than in winter. The enrichment of the oxide fraction during the summer can be explain by an increase of bacterial activities which catalyses the oxidation of manganese in natural aquatic environments (e.g., Stumm et al., 1980).

4. DISCUSSION

The present data pointed out that the distribution, speciation and partition of mercury in the heavily impacted macrotidal Seine estuary (France) are seasonally dynamic and related to the control of hydrodynamical, chemical and biological factors. The following discussion intents to propose three main conclusions: First, the concentrations of total dissolved mercury

exhibit a non conservative behavior in the low salinity range due to the removal of the non-reactive mercury fraction. Second, results show the importance of organic matter and also suggest that the high turbidity zone acts as a chemical reactor exchanging a part of mercury from the particulate organic matter to particulate oxyhydroxides, which are expelled seaward. Finally, the variation of the relative importance of reactive mercury mainly depends on its reduction and atmospheric evasion at the marine end-member. Finally, a surface complexation model is proposed to describe the mercury partition and dissolved speciation in this macrotidal estuary.

4.1. The non-conservative behavior of “dissolved” mercury

Total mercury concentrations in the riverine end-member displayed high values in the winter and low values in summer (Fig. 4). This seasonal difference in the dissolved phase suggests that, during flood, mercury concentrations in river waters increase as a result of the increasing proportion of mercury enriched surficial runoff compared to the hypoxic and groundwater flow with lower Hg concentration, according to the process described for other rivers (Quémerais et al., 1999). Indeed, the rain mercury concentrations on the Seine catchments area are one order of magnitude higher than the river waters (Cossa et al., submitted). In this paper, we have shown that the presence of higher mercury concentrations in river waters in winter during high discharge period is a phenomenon occurring since the past two years as a result of a decrease in the mercury contamination of the River. During the previous period the direct input of mercury *via* industrial effluents to the river masked this process (Cossa et al., 1994; Coquery et al., 1997). Present results show that, for flood conditions, the high total dissolved mercury concentrations at the entry of the estuary, decreased exponentially throughout the mixing zone; in summer, with low water discharge, the concentrations in the river and in the marine end-members were similar without any significant feature during the mixing (Fig. 4). Thus, the seasonal difference in the behavior of “dissolved” total mercury in the mixing zone of the Seine estuary is easily explained by the mercury input changes in the river regime.

The removal of total dissolved mercury from solution during the early mixing observed in winter, is a feature already observed for other estuaries (Cossa et al., 1988; Leermakers et al., 1995; Guentzel et al., 1996). Two complementary mechanisms are usually evoked to explain this tendency: the adsorption of the dissolved mercury onto particles in the HTZ and the

flocculation of organic colloids, with the possible transfer of dissolved species to large aggregates *via* colloidal intermediates (Boyle et al., 1977; Cossa et al., 1988; Honeyman and Santschi, 1989; Buffle, 1990; Coquery et al., 1997; Santschi et al., 1997; Wen et al., 1999). In addition, recently Turner et al. (2001) proposed that the salting out of Hg_{II}-organic complexes explain the increase in the mercury distribution coefficients with the increasing salinity that they experimentally observed in three U.K. estuaries. Interestingly, in the Seine estuary, the removal does not concern the “reactive-dissolved” mercury species, which behave conservatively (Fig. 5). We calculated the non-reactive dissolved mercury (HgNR)_D as the difference between (HgT)_D and (HgR)_D. In this case the non-conservative behavior is observed not only for winter but also appears to be true for both seasons (Fig. 9). The removal process is well illustrated by the distribution coefficient, which decreases as the salinity increases within the early mixing ($r = 0.92$ and 0.95 for winter and summer conditions respectively). Other estuarine studies (Guentzel et al., 1996; Stordal et al., 1996) demonstrated that within the estuarine mixing zone, from 40 to 87 % (average: 57 ± 20 %) of the total “dissolved” mercury is associated with submicron particles or macromolecules with high molecular weight (> 1000 Daltons) defined as the “colloidal” mercury fraction. In our work, the estimated non-reactive fractions of «dissolved» mercury obtained, for the mixing zone (30 to 86 %) and for the seawater (13 to 72 %) were for both seasons similar to the percentage of colloidal mercury reported by Guentzel et al. (1996) and Stordal et al. (1996). As observed for colloidal mercury by the same authors, our “non-reactive dissolved mercury” concentrations were positively correlated with the dissolved organic carbon in winter ($r = 0.83$, $P < 0.005$) (Fig. 10).

4.2. Mercury and the organic matter

The dissolved and particulate organic matters including phytoplankton have been shown to govern mercury distribution in estuarine environments (Coquery et al., 1995; Benoit et al., 1998). The positive correlation found between (HgT)_P and % POC show that particulate organic material tends to favor the partition of mercury toward the particulate form. In summer, the relationship between (HgT)_P and % POC (Fig. 7) is less significant ($r = 0.42$, $P < 0.05$) than in winter ($r = 0.87$, $P < 0.005$) suggesting different natures and sources of organic matter, as shown by the high nitrogen and chlorophyll contents in summer (Table 2). In the summer, phytoplanktonic blooms bring “fresh” organic matter (low C/N ratio) to the system and act as a dilution effect for particulate mercury concentrations. Indeed, the phytoplankton

colonies collected on nets indicate that their Hg concentrations are lower than those of the particles collected on membrane filters (Table 4). Thus, mercury tends to be enriched in matured organic particles (with high C/N and Phae/Chlor *a* ratios) compared to fresh organic matter, typically represented by plankton (with low C/N and Phae/Chlor ratios). The increase of complexation functional groups during the organic degradation is a potential explanation for this observation. It is well known that humic material presents a very strong complexing capacity for many metals, including mercury. With the winter high precipitation, large amounts of dissolved, colloidal humic substances reach the Seine river from soil weathering (Bodineau et al., 1998).

4.3. The role of the high turbidity zone

The relationship between mercury content of the particles and the SPM concentration in the Seine estuary is unusual, with highest concentrations found within the HTZ. We suggest that in the Seine estuary, the HTZ seems to act as a chemical reactor recycling mercury between the particulate organic matter and particulate oxyhydroxides.

The sorption of mercury onto natural particles is not only governed by the importance of the POC. Morse (1994) and Huerta and Diaz (1996) demonstrated that in anoxic sediments, iron sulfides (FeS and FeS₂) act as a particulate trap for mercury. In oxic environment, Fe and Mn oxyhydroxides also exhibit strong affinity for mercury (e.g., Gobeil et Cossa, 1993; Cossa et al., 1996; Quémerais et al., 1998). In a macrotidal estuary like the Seine one, the HTZ is very dynamic with the SPM load being fed or impoverished by particles from sediment as the energy in the water increases or decreases as a result of the succession of flood and ebb. Thus, the succession of sedimentation and resuspension phases leads to the periodic injection into the HTZ of surface and subsurface sedimentary particles. In the Seine estuarine sediments where the oxycline is within a few centimeters, the former are enriched in oxyhydroxides and the latter with iron monosulfide (Boust et al., 2000). In the sediments below the HTZ area, Mikac et al. (1999) have measured mercury concentrations from 2 to 4 nmol g⁻¹, i.e., the level of the highest Hg concentration in the HTZ. The injection of mercury enriched particles from sediment resuspension is testified by the two high values of (HgT)_D observed in winter within the 13-15 salinity range, at the beginning of the flow period when the energy in the water is maximum (Le Hir and Jacinto, 2001). In addition, the injection of

mercury rich porewater (0.25 – 1.25 nM according to Mikac et al., 1999) may enrich simultaneously the dissolved phase, as observed in our data (Figs. 3 and 4).

Thus, it appears that sedimentary particles, and derived particles, which constitute the HTZ load, are enriched in mercury compared to the river and marine ones. What additional source and/or mechanism are responsible for that ? There is no registered mercury source known in this part of the estuary; industrial inputs exist, but upstream in the upper estuary (Cossa et al., 2002). The positive relationships between particulate mercury on one hand and with Phae/Chlor ($r = 0.84$, $P < 0.005$) and Mn oxides (Table 3) on the other suggest a mechanism for the redistribution of mercury among the various particulate phases. Maturation of organic matter and oxide precipitation favor the mercury enrichment of particles. The early diagenetic reactions at the benthic interface are likely responsible for that processes, and the long residence time of particles in the HTZ of the Seine estuary (up to 500 days according to Thouvenin et al., 1999) favors the reactions. Mercury reaches the estuary mainly associated with the riverine particles, which are trapped in the HTZ, and mixed with HTZ particles. They are periodically settled down, underwent diagenetic reactions and are resuspended. The high C/N and Phae/Chlor ratios (Table 2) suggest that a part of this COP is mineralized in the HTZ and/or in the surficial sediment underlying the HTZ. Organic degradation of SPM has been shown to mobilize mercury at the benthic interface (nepheloid layer and subsurface porewater of the sediment) in the St. Lawrence estuary (Cossa and Gobeil, 2000). According to these authors, this mercury fraction is quickly readsorbed onto particles. Many functional groups of the refractory organic matter and mineral solids are candidates for supporting the readsorption: thiol, hydroxyl, carboxyl, etc. ; coprecipitation is another possible mechanism (FeS/HgS) (e.g., Huerta-Diaz et al., 1996). Our results demonstrated that in the Seine estuary, mercury is enriched on amorphous Mn oxyhydroxides and Mikac et al. (1999) have shown that mercury scavenged by the iron sulfide in sediment. This latter fraction, in certain part of the estuary where a net sedimentation exists, is probably buried and trapped. Conversely, mercury enriched amorphous oxides since they have been found particularly abundant in the particles of the plume; constitute an important form of particulate mercury escaping the estuary. Indeed, the mercury associated with the oxyhydroxide fraction corresponded to less than 10 % of the total mercury present in HTZ water, whereas this fraction is always higher and up to 50 % in the plume. Since the oxyhydroxide fraction is operationally defined, it cannot be excluded that a part of organic matter may also be mobilized during the ascorbic attack. Thus, the mercury binding to particulate should be govern by the competition between

oxides, DOC and POC. However, as shown by Benoit et al. (2001) the binding constant of mercury to iron oxides is insufficient to out compete binding to DOC in solution. This suggests that particulate mercury is probably bound, through a ternary complex, to organic matter and the oxides as suggested by Qu  merais et al. (1998) and Benoit et al. (2001) for other aquatic environments.

4.4. The mercury reduction at the marine end-member

As a result of the removal of the non-reactive mercury fraction (Fig. 9), the proportion of reactive to total mercury increases in the early salinity mixing (0 – 5 PSU), with the same rate for both seasons. For higher salinities seasonal differences in the HgR/HgT ratios are obvious: high variability for the marine end-member and lower ratios in summer (Fig. 11a). Thus, experiments this increasing importance of (HgR)_D does not seem to be the simple illustration of thermodynamical modeling, which predicts the chlorocomplexes formation (e.g., Morel, 1983; Mantoura et al., 1978). Rather speciation changes driven by kinetics play the major role, namely Hg_{II} reduction. Indeed, the high variability in (HgR)_D concentrations is parallel with high variability in the DGM species, mostly composed of the reduced mercury species: Hg⁰. In a companion paper (Beucher et al., submitted) we demonstrated that these two procedural defined species are related: during with Bay de Seine waters: the rates for DGM produced and the (HgR)_D formed covary with a correlation coefficient of 0.94 (n=12). This means that DGM, mostly composed of Hg⁰ results of the reduction of reactive mercury, mostly composed of inorganic Hg_{II} species. (HgR)_D appears to be the major substrate for photoreduction. The observed deficiency in HgR in summer compared to winter is the result of the enhanced reduction by both photochemical and biological activities. The better efficiency of photoreduction in the coastal seawater is enhanced in summer lead to a higher production and loss of DGM (Beucher et al., submitted) and could cause a consecutive decrease in reactive mercury concentrations. In this paper, we show that the Hg⁰ is evolved in the atmosphere leading to an atmospheric recycling corresponding to 20 - 40 % of the total mercury (particulate + dissolved) brought by the Seine river. This interpretation is in accordance with recent observations by Rolfhus and Fitzgerald (2001) in another coastal area, the Long Island Sound.

4.5. Modeling

The modeling has been carried out using the MOCO model (Gonzalez et al., in press; Thouvenin et al., 1997), which is based on the surface complexation theory and where dissolved species are calculated from the chemical equilibrium between metal and dissolved ligands (Appendix A) as proposed by Stumm et al. (1980), Westall (1987), and Dzombak and Morel (1990). MOCO enables to take into account different types of particles (oxyhydroxides, clay, and organic material) (i) as singles sorbent phases taken individually or (ii) as natural particles taken as a global sorbent phase. The second approach allows using surface complexation parameters (site density, acidity constant, complexation constant), which can be evaluated experimentally. MOCO has been tested and validated for the cadmium, cesium and cobalt in three major French estuaries: Seine, Loire and Gironde.

A good estimation of the measured total dissolved mercury is obtained with the minimum values of the surface complexation parameters and by considering 0.05 % of exchangeable mercury as determined experimentally (Appendix B). The correlations between measured and calculated HgT_D concentration are $r = 0.98$, $P < 0.001$ and $r = 0.85$, $P < 0.001$ for winter and summer respectively (Fig. 12a). Upstream and downstream the HTZ, the model predicts with a good precision the mercury partition. The differences found for samples from the HTZ, the overestimate of the "dissolved" fraction (Fig. 12b), can be due to an inexact evaluation of the mercury mobile fraction of the HTZ particles or poor accuracy of some model parameters (specific surface, site density, complexation constant, etc.)

The speciation in the dissolved phase, as shown by the HgR_D/HgT_D ratios (Fig. 11b), does not fit to measurements. Within the 13-33 salinity ranges, the model calculates that the reactive mercury species correspond to 93 to 100 % of the total mercury, while according to our measurements, this fraction was only 62 ± 13 and 41 ± 7 % for the same salinity range, in winter and in summer respectively (Fig. 11). The dominance of the reactive species with an increase of salinity as been already pointed out by previous models (e.g., Morel, 1983) and is commonly attributed to the formation of mercury chlorocomplexes. In accordance with previous studies concerning the Seine river estuary and bay (Coquery et al., 1997; Cossa et al., submitted), we reported significant concentrations of non reactive mercury even in seawater. To test the hypothesis of the role of strong dissolved ligand we increased by 100 times the concentrations of dissolved thiols in the model but the results display by the calculation still show a quasi-absence of non reactive mercury (Fig. 11b). Different

explanations can be proposed to explain this difference: (i) a under estimation of the reactive fraction due to the analytical methods; (ii) a overvaluation of the complexation constants for the chlorocomplexes (iii) the presence of an unknown strong dissolved ligand which would “shift” the thermodynamical equilibrium in favor of non reactive mercury species. Further researches are needed to sort out these hypotheses.

5. SUMMARY AND CONCLUSIONS

Present results show that temporal changes in hydrodynamic conditions (i.e., high winter water discharge), and in the composition of suspended particulate matter, (i.e., importance of plankton in summer and maturation of detrital organic matter in winter) obviously influence the distribution of mercury in the water of the Seine estuary.

1. In winter, there is an increase of dissolved mercury concentrations in the river waters with increasing water discharge, which promotes the "non reactive dissolved mercury" removal from the solution. The strong positive correlation of this group of chemical species and DOC suggests that it corresponds to dissolved or colloidal organic mercury associations.

2. The HTZ acts as a trap for both dissolved and particulate mercury as the result of the greater affinity of mercury for matured POC and the oxyhydroxides. This suggests that the precipitation of oxides leads to the scavenging of organic matter and mercury through a ternary complex. We schematically propose that the mercury brought to the HTZ with fresh organic matter is enriched within the HTZ particles as a result of (i) the increasing number of ligands with matured organic matter, and (ii) the adsorption onto oxyhydroxides through the oxydation-reduction cycles associated with tidal the resuspension-sedimentation process.

3. We experimentally demonstrated that the exchangeable fraction of mercury within the particles is very low ($\sim 0.05\%$). Using this result within a surface complexation model, based on experimentally defined parameters, we easily reproduced most of the partition observed in the field data. However, the model gives a large dominance of mercury chlorocomplexes in solution as soon as salinity goes beyond 10 psu. This is contrary to our field observations, which always show a significant fraction of non reactive mercury species. The model simulations show that an unknown stronger ligand than thiols should be present in solution to compete the formation of the chlorocomplexes. In addition the speciation in the dissolved phase shows that the MMHg is quantitatively negligible (< 50 fM), and that inorganic

complexes tend to increase at the marine end-member as the results of a better reduction efficiency and a more intense atmospheric recycling of Hg⁰.

Acknowledgments—Support was provided by an Agence de l'Eau Seine Normandie grant (Délégation d'Honfleur) and the Seine-Aval Program grants. Thanks are due to J. Bretaudeau, C. Beucher, I. Truquet, and the Laboratoire de Géochimie des Eaux team for their participation to sampling and analyses.

REFERENCES

- Avoine J., Boust D., and Guillaud J. F. (1986) Flux et comportement des contaminants dissous et particulaires dans l'estuaire de la Seine. Rapp. P.-V. Réun. Cons. Int. Explor. Mer. 186, 392-411.
- Benoit J. M., Gilmour C.C., Mason R.P., Riedel G.S., and Riedel G.F. (1998) Behavior of mercury in the Patuxent River Estuary. *Biogeochemistry* **40**, 249-265.
- Benoit J. M., Mason R.P., Gilmour, C.C., and Aiken, G. R. (2001) Constants for mercury binding by dissolved organic matter isolated from the Florida Everglades. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 4445-4451.
- Beucher C., Laurier F. J. G., and Cossa D. (Submitted) Gaseous mercury formation in the Seine estuary and bay, France. *Cont. Shelf. Res.*
- 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. *Anal. Chim. Acta*. **208**, 151-161.
- Bodineau L., Thoumelin G., Béghin V., and Wartel, M. (1998) Tidal time scale changes in the composition of particulate organic matter within the estuarine turbidity maximum zone in the macrotidal Seine estuary, France: the use of fatty acid and sterol biomarkers. *Estuar. Cstl. Shelf Sci.* **47**, 37-49.
- Boyle E. V., Edmond J. M., and Sholkovitz, E. R. (1977) The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **41**, 1313-1324.
- Buffle J. (1990) *Complexation reactions in aquatic systems: An analytical approach*. Ellis Horwood.
- Coquery M. (1994) *Biogéochimie du Mercure en milieu côtier*. Thèse de doctorat, Océanologie, Météorologie et Environnement. Université Pierre et Marie Curie. 270p.
- Coquery M., Cossa D., and Martin J.M., (1995) The Distribution of Dissolved and Particulate Mercury in Three Siberian Estuaries and Adjacent Arctic Coastal Waters. *Water, Air, Soil Pollut.* **80**, 653-664.

- Coquery M.D., Cossa D., and Sanjuan J. (1997) Spéciation and Sorption of Mercury in Two Macro-Tida Estuaries. *Mar. Chem.* **58**, 213-227.
- Cossa D., Laurier F. J. G., and Ficht A. (2002) Mercury contamination in the Seine basin and estuary, France: An overview. In: *Biogeochemistry of Environmentally Important Elements*. Yong Cai editor. American Chemical Society. In press.
- Cossa D., Gobeil C., and Courau P. (1988) Dissolved Mercury Behavior in the St. Lawrence Estuary. *Estuar. Cstl. Shelf Sci.* **26**, 227-230.
- Cossa D., Sanjuan J., and Noël J. (1994) Mercury Transport in the Waters of the Strait of Dover. *Mar. Poll. Bull.* **28**, 385-394.
- Cossa D., Coquery M., Gobeil C., and Martin J. M. (1996) Mercury fluxes at the ocean margins. In: *Global and Regional Mercury cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. Baeyens W.; Edbinghaus R., Vasiliev O. (Eds.) Kluwer, Dordrech, pp. 229-247.
- Cossa D. and Ficht A. (1999) *La Dynamique du mercure*. Fascicule Programme scientifique Seine-Aval N° 11, Editon Ifremer, Plouzané, France. 25p.
- Cossa D. and Gobeil C. (2000) Mercury speciation in the lower St. Lawrence Estuary. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **57**, 1-10.
- Dyrssen D. (1988) Sulfide complexation in surface seawater. *Mar. Chem.* **24**, 143-153.
- Dyrssen D. and Wedborg W. (1991) The sulphur-mercury (II) system in natural waters. *Water Air Soil Pollut.* **56**, 507-519.
- Dzombak D.A. and Morel F.M.M. (1990) *Surface Complexation Modeling: Hydrous ferric oxide*. John Wiley, New-York. 393 p.
- Gagnon C., Pelletier E., Mucci A., and Fitzgerald W. F. (1996) Diagenetic behavior of methylmercury in organic-rich coastal sediments. *Limnol. Oceanogr.* **41**, 428-434.
- Gonzalez J. L., Thouvenin B., Dange C., Fiandrino A., and Chiffoleau, J.-F. (in press). Modeling of Cd speciation and dynamics in the Seine estuary (France). *Estuaries*.

- Guentzel J. L., Powel R. T., Landing W. M., and Mason R. P. (1996) Mercury associated with colloidal material in an estuarine and an open ocean environment. *Mar. Chem.* **55**, 177-188.
- Honeyman B. D. and Santschi P. H. (1989) A brownian-pumping model for oceanic trace metal scavenging: Evidence from Th isotope. *J. Mar. Res.* **47**, 951-992.
- Huerta-Diaz M., Tessier A., and Carrigan R. (1996) Geochemistry of trace metals associated with iron monosulphides and pyrite in organic freshwater sediment. *Environ. Sci. Technol.* **72**, 2367-2372.
- Kostka J. E. and Luther G. W. (1994) Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1701-1710.
- Leermakers M., Meuleman C., and Baeyens W. (1995) Mercury speciation in the Scheldt estuary. *Water Air Soil Pollut.* **80**, 641-652.
- Le Hir, P., Jacinto, R. S., Guezennec, L., Bassoulet, P., and Cugier, P. (2001) *Courants, vagues et marées: les mouvements de l'eau*. pp 7-62. Rapport du Programme scientifique Seine Aval N° 1998/FIN-1. Thème: Hydrodynamique et transport sédimentaire. Département de géologie, Université de Rouen, F76821 Mont-Saint-Aignan cedex, France.
- Le Roux, S.M., Turner A., Millward G.E., Ebdon L; and Apriou, P. (2001) Partitioning of mercury onto suspended sediments in estuaries. *J. Environ. Monit.*, **3**, 37-42.
- Mikac N., Niessen S., Oudane B., and Wartel, M. (1999) Speciation of Mercury in sediments of the Seine estuary (France). *Appl. Organometal. Chem.* **13**, 1-11.
- Millero F. J. (1991) Composition of the Major Components of Seawater. In: *Chemical Oceanography*. Second Edition. CRC Press. 469 p.
- Mason R. P., Reinfelder J. R., and Morel, F. M. M. (1996b) Uptake , toxicity and trophic transfert of mercury in coastal diatom. *Environ. Sci. Technol.* **30**: 1835-1845
- Morel F.M.M. (1983) *Principle of Aquatic Chemistry*. J.P. Wiley & Sons. 446 p.

- Morse J. W. (1994) Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implication for bioavailability. *Mar. Chem.* **46**, 1-6.
- Neveu J. (1976) Dosage de la chlorophylle a et de la phaeophytine a par fluorimétrie. *Ann. Inst. Océanogr.* **52**, 165-174.
- Poulet S.A., Cossa D., and Marty J.-C. (1986) Combined analyses of the size spectra and biochemical composition of particles in the St. Lawrence estuary. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **30**, 205-214.
- Quémerais B. and Cossa D. (1995) *Protocoles d'échantillonnage et d'analyse du mercure dans les eaux naturelles*. Environnement Canada – région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent. Rapport scientifique et technique ST-31, 39 p.
- Quémerais B., Cossa D., Rondeau B., Pham, T. T., and Fortin B. (1998) Mercury distribution in relation to iron and manganese in the waters of the St. Lawrence river. *Sci. Tot. Environ.* **213**, 193-201.
- Quémerais B., Cossa D., Rondeau B., Pham, T. T., Gagnon P., and Fortin B. (1999) Sources and fluxes of mercury in the St. Lawrence river. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 840-849
- Santschi P. H., Lenhart J. J., and Honeyman B. D. (1997) Heterogeneous processes affecting trace contaminant distribution in estuaries: The role of natural organic matter. *Mar. Chem.* **58**, 99-125.
- Stordal M. C., Gill G. A., Wen L. S., and Santschi P. H. (1996) Mercury phase speciation in surface water of three Texas estuaries: Importance of colloidal forms. *Limnol. Oceanogr.* **41**, 52-61.
- Stumm W., Diem D., and Giovanoli R. (1980) Chemistry of manganese in natural waters. *Thalassia Jugosl.* **16**: 177-180.
- Tang, D., Wen L.-S., and Santschi P. H. (2000a) Analysis of biogenic thiols in natural samples by HPLC separation and fluorescence detection with ammonium 7-fluorobenzo-2-oxa-1,3-diazole-4-sulfonate (SBD-F). *Anal. Chim. Acta* **408**, 299-307.
- Tang, D., Santschi, P. H., Hung C.-C., and Warnken K. (2000b) The distribution of biogenic thiols in surface waters of Galveston Bay. *Limnol. Oceanogr.* **45**, 1289-1297.

- Thoumelin G., Bodineau L., and Wartel, M; (1997) Origin and transport of organic matter across the Seine estuary: Fatty acid and sterol variations. *Mar. Chem.* **58**, 59-71.
- Thouvenin B., Billen G., Even S., Fischer J.C., Gonzalez J.L., Le Hir P., Loizeau V., Mouchel J.M., Olivier C. and Jacinto S.R. (1999). *Les modèles: outils de connaissance et de gestion*. Fascicule Seine-Aval N° 16, Editon Ifremer, Plouzané, France. 32 p.
- Thouvenin B., Gonzalez J. L., and Boutier B. (1997) Modelling of pollutants behaviour in estuaries. *Mar. Chem.* **58**,147-161.
- Turner A., Millward G.E., and Le Roux S.M. (2001) Sediment-Water Partitioning of Inorganic Mercury in Estuaries. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4648-4654.
- Wen L.-S., Santchi P., Gill G., and Paternostro C. (1999) Estuarine trace metal distribution in Galveston Bay: importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase. *Mar. Chem.* **63**, 185-212.
- Westall J. C. (1987) Adsorption Mechanisms in Aquatic Chemistry. In : *Aquatic Surface Chemistry*, W. Stumm (Ed.), Wiley-Interscience, New-York.

TABLES

Table 1: Hydrodynamic conditions in the Seine bay during the two sampling cruises

Cruise	Date	Water discharge	Tide coefficient
Mercaux-1	6-13 February 2000	900 m ³ s ⁻¹ (flood)	80 (neap tide)
Mercaux-2	24-31 August 2000	400 m ³ s ⁻¹ (low flow)	103 (spring tide)

Table 2. Averages and standard deviations for chemical parameters. (HTZ: High turbidity zone, nd: non determined). Nd: not determined.

	Water discharge (season)	Upper Estuary	HTZ	Plume	Marine end- member
Salinity (PSU)	High (winter)	nd	0.2 – 25	25 - 32	> 32
	Low (summer)	0.3 – 4	6 – 25	25 - 32	> 32
SPM (mg l ⁻¹)	High (winter)	nd	378 ± 234 (n=14)	22 ± 12 (n=10)	11 ± 2 (n=12)
	Low (summer)	31 ± 10 (n=5)	463 ± 264 (n=8)	34 ± 25 (n=10)	7 ± 2 (n=12)
POC (% of SPM)	High (winter)	nd	3.0 ± 0.7 (n=12)	1.2 ± 0.5 (n=9)	0.4 ± 0.2 (n=12)
	Low (summer)	3.5 ± 0.2 (n=5)	3.1 ± 0.3 (n=8)	4.5 ± 3.5 (n=9)	2.0 ± 1.0 (n=12)
PON (% of SPM)	High (winter)	nd	0.41 ± 0.08 (n=12)	0.22 ± 0.16 (n=9)	0.11 ± 0.12 (n=12)
	Low (summer)	0.53 ± 0.04 (n=5)	0.36 ± 0.04 (n=8)	0.68 ± 0.46 (n=9)	0.33 ± 0.11 (n=12)
C/N	High (winter)	nd	7.2 ± 0.7 (n=12)	6.2 ± 1.1 (n=9)	5.7 ± 1.1 (n=12)
	Low (summer)	6.6 ± 0.2 (n=5)	8.5 ± 0.4 (n=8)	6.4 ± 1.0 (n=9)	5.8 ± 1.1 (n=12)
Chloro <i>a</i> (‰ of SPM)	High (winter)	nd	0.01 ± 0.01 (n=14)	0.04 ± 0.02 (n=9)	0.05 ± 0.01 (n=12)
	Low (summer)	0.50 ± 0.45 (n=5)	0.04 ± 0.03 (n=8)	0.48 ± 0.60 (n=10)	0.44 ± 0.43 (n=12)
Phaeo / Chloro <i>a</i>	High (winter)	nd	4.8 ± 1.4 (n=14)	1.3 ± 0.3 (n=9)	0.7 ± 0.2 (n=12)
	Low (summer)	0.4 ± 0.1 (n=5)	2.8 ± 0.6 (n=8)	0.7 ± 0.5 (n=10)	0.4 ± 0.1 (n=12)
DOC (mg l ⁻¹)	High (winter)	nd	2.3 ± 0.4 (n=14)	1.1 ± 0.2 (n=9)	1.1 ± 0.1 (n=12)
	Low (summer)	2.5 ± 0.1 (n=5)	2.2 ± 0.2 (n=8)	1.6 ± 0.2 (n=10)	1.1 ± 0.2 (n=12)
pH	High (winter)	nd	7.95 ± 0.06 (n=14)	8.08 ± 0.02 (n=10)	nd
	Low (summer)	8.03 ± 0.07 (n=5)	7.89 ± 0.05 (n=8)	8.20 ± 0.15 (n=10)	8.23 ± 0.05 (n=12)

Table 3. Iron and manganese concentrations (μmol of iron or manganese measured in the ascorbate extracted oxyhydroxide fraction per gram) and the correlation coefficient between mercury and iron and manganese within the ascorbate extracted fraction, which corresponds to amorphous oxyhydroxide fraction. *Particulate mercury associated with the oxyhydroxides of iron and manganese

	Iron		Manganese	
	Flood (winter)	Low flow (summer)	Flood (winter)	Low flow (summer)
Range of the metal within the oxide fraction ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	55 - 303	11 - 278	1.9 – 8.5	2.7 – 10.2
Average \pm standard deviation ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	132 \pm 57	111 \pm 60	4.0 \pm 1.5	5.5 \pm 2.2
Percentages of the metal in the oxide fraction(%)	97.0 \pm 0.4	95.1 \pm 0.9	3.0 \pm 0.4	4.9 \pm 0.9
Correlation coefficients with $[(\text{Hgox})_P]^*$	$r = 0.95$ $p < 0.005$	$r = 0.96$ $p < 0.005$	$r = 0.90$ $p < 0.005$	$r = 0.90$ $p < 0.005$
Overall correlation coefficients with $[(\text{Hgox})_P]^*$	$r = 0.64$ $p < 0.005$		$r = 0.90$ $p < 0.005$	

Table 4. Averages and standard deviations of mercury concentration in the plankton collected in summer in the Seine bay

Plankton diameter	Total Hg (nmol g^{-1})
> 1 mm	0.25 \pm 0.08 (n= 3)
1 mm - 150 μm	0.37 \pm 0.11 (n= 3)
150 μm - 40 μm	0.59 \pm 0.13 (n= 3)
40 μm - 20 μm	0.69 \pm 0.10 (n= 3)

APPENDIX

Appendix A: Dissolved ligands used in the model with the equilibrium constants according to Guentzel et al. (1996).

Dissolved ligands	Equilibrium	Constant (log ₁₀)
Chlorides: (Calculated from data set)	$\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{HgCl}^+$	7.2
	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{HgCl}_2$	14
	$\text{Hg}^{2+} + 3\text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{HgCl}_3^-$	14.9
	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{HgCl}_4^{2-}$	15.6
Hydroxides: (Calculated from pH)	$\text{Hg}^{2+} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Hg}(\text{OH})^+$	10.6
	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Hg}(\text{OH})_2$	21.8
	$\text{Hg}^{2+} + 3\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Hg}(\text{OH})_3^-$	20.9
	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Hg}(\text{OH})_4^{2-}$	25.4
Sulfates: (measurements))	$\text{Hg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{HgSO}_4$	2,5
	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{Hg}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	3.6
Bromides: (Calculated from salinity*)	$\text{Hg}^{2+} + \text{Br}^- \Leftrightarrow \text{Hg}(\text{Br})^+$	9.6
	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Br}^- \Leftrightarrow \text{Hg}(\text{Br})_2$	18
	$\text{Hg}^{2+} + 3\text{Br}^- \Leftrightarrow \text{Hg}(\text{Br})_3^-$	20.3
Thiols: (Estimated from salinity**)	$\text{Hg}^{2+} + \text{RS}^- \Leftrightarrow \text{Hg}(\text{RS})^+$	15 à 22

(*) $(\text{Br}^-) = (\text{salinity}/1.807)/(0.00348/79.9)$ according to Millero (1991).

(**) Assuming a conservative behavior, the thiol concentrations range from $6 \cdot 10^{-9}$ M (for freshwater) to $0.1 \cdot 10^{-9}$ M (for seawater) according to Tang et al. (2000a and 2000b). The model calculates the thiols speciation (R-SH/R-S) as a function of the thiols acidity constant (Ka) and the pH with log₁₀ (Ka) varying from 8.3 to 8.8, depending on the nature and the size of the radical R of the organic ligand R-SH according to Dyrssen (1988) and Dyrssen and Wedborg (1991).

Appendix B: Surface complexation parameters used in the simulations

Surface Complexation parameters	Average	Minimum	Maximum
Specific surface area (m ² g ⁻¹)*	5.8	3.6	8.5
Sites density (moles m ⁻²)*	2.58 10 ⁻⁵	1.91 10 ⁻⁵	3.03 10 ⁻⁵
Ka ₂ constant*	1.78 10 ⁻⁵	1.58 10 ⁻⁴	2.09 10 ⁻⁶
Intrinsic constant*	10 ⁸	10 ⁵	10 ¹²
Exchangeable mercury (%)**	0.1	0.05	0.2

(*) The global surface properties and the surface complexation constants have been measured or estimated by Gonzalez et al. (in press). The acido-basic property of the Seine river particles show that Ka₁ is negligible, since then, only Ka₂ is taken in account in the model calculations (Gonzalez et al., in press).

(**) The exchangeable mercury fraction has been estimated in an experimental study. Particles from the river, collected upstream the high turbidity zone, were resuspended in filtrated (0.45 µm) seawater (33 psu). Both blanks (seawater without particles) and samples were filtrated again (0.45 µm) after 90 min contact. The mobile fraction was calculated as the difference between mercury “dissolved” concentrations from blank and those from samples.

FIGURES

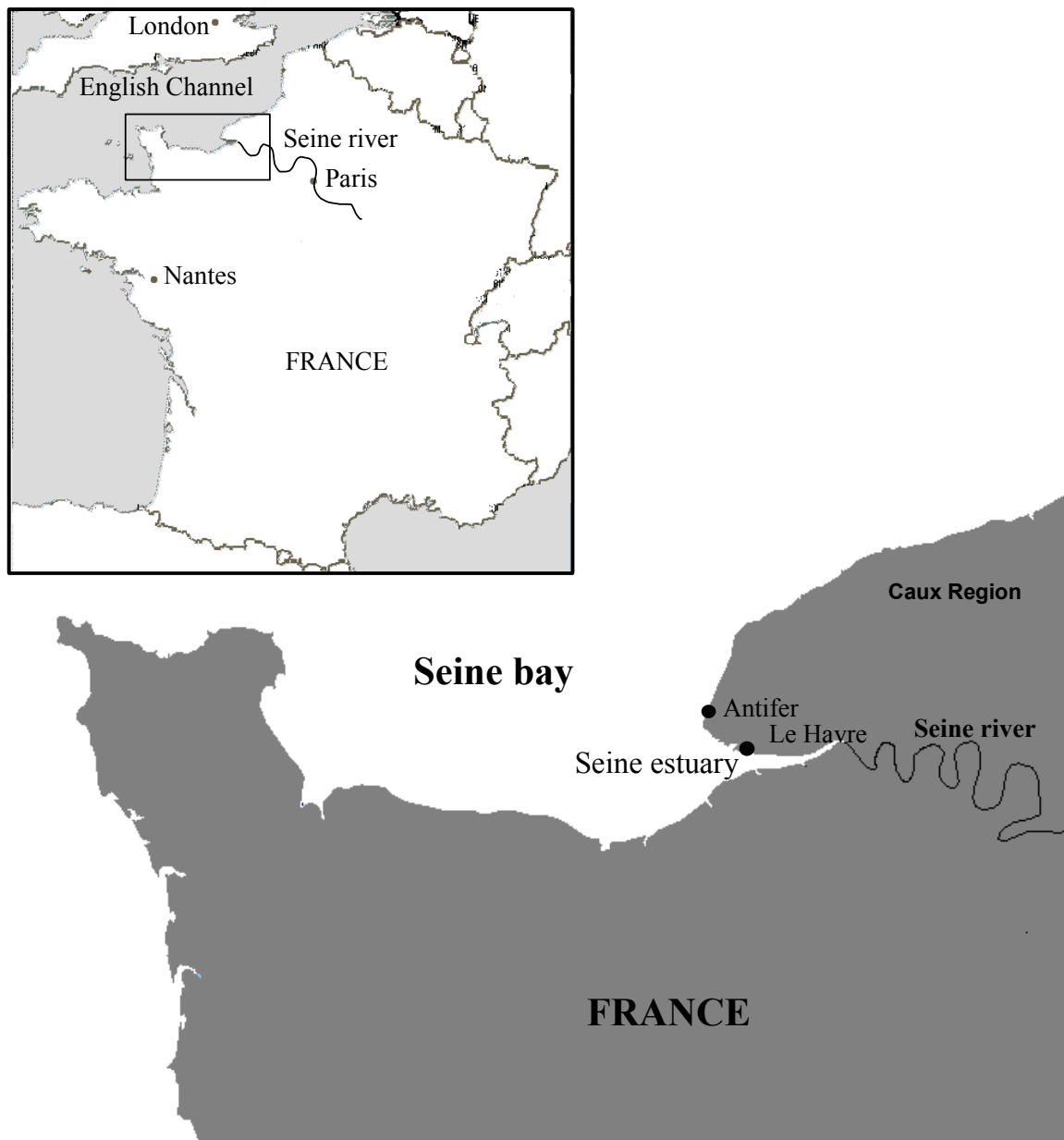


Fig. 1. Study sampling area, Seine river bay and Caux region.

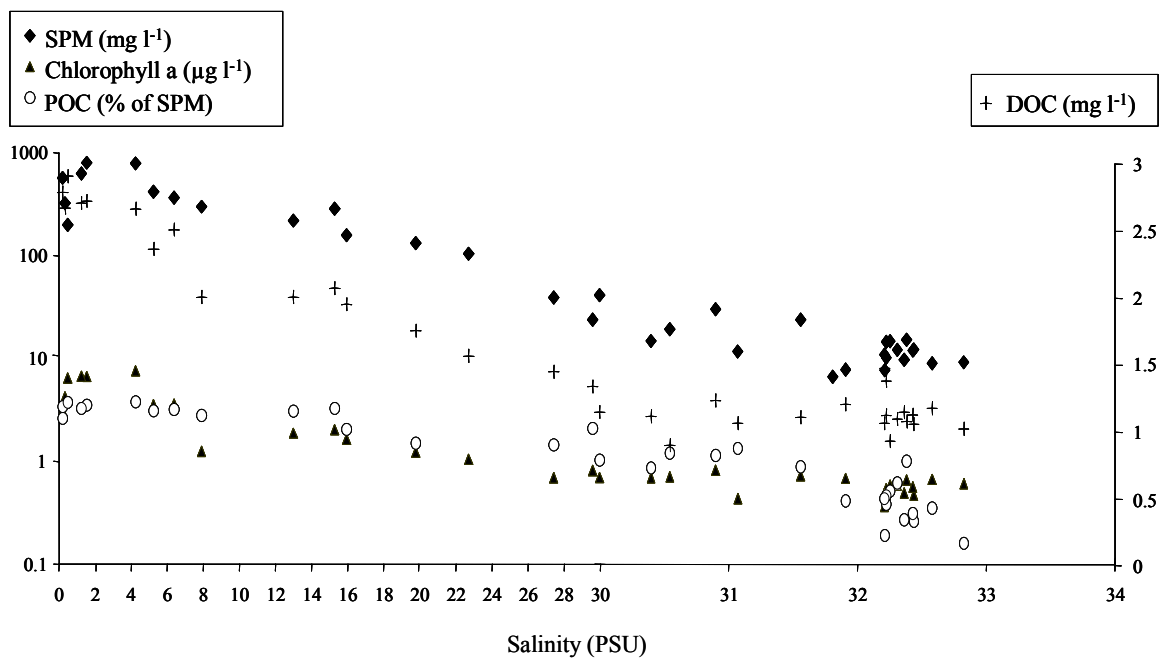


Fig. 2. Winter hydrosedimentary and geochemical settings.

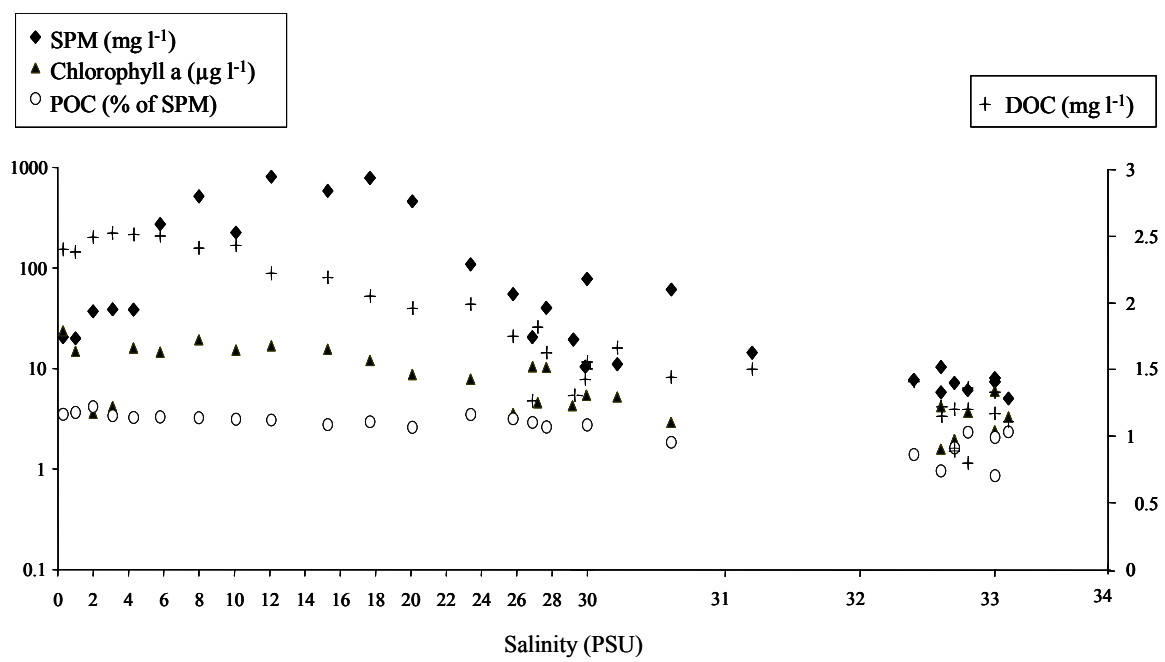


Fig. 3. Summer hydrosedimentary and geochemical settings.

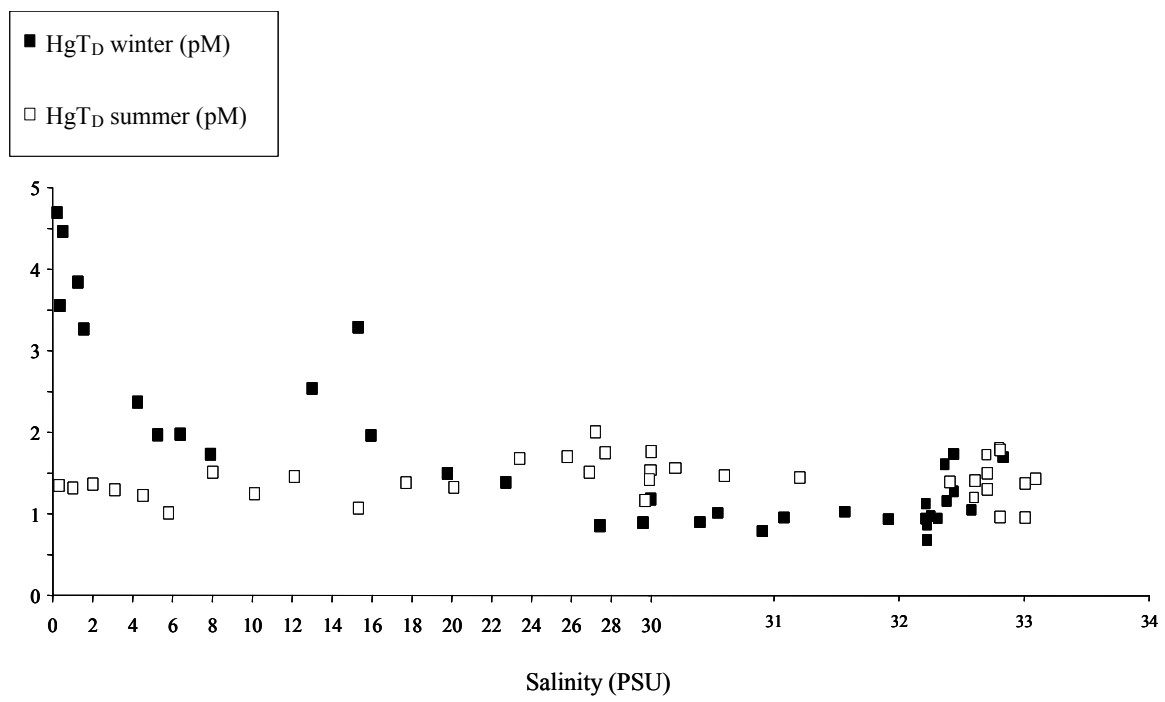


Fig. 4. Total dissolved mercury concentrations in relation to salinity.

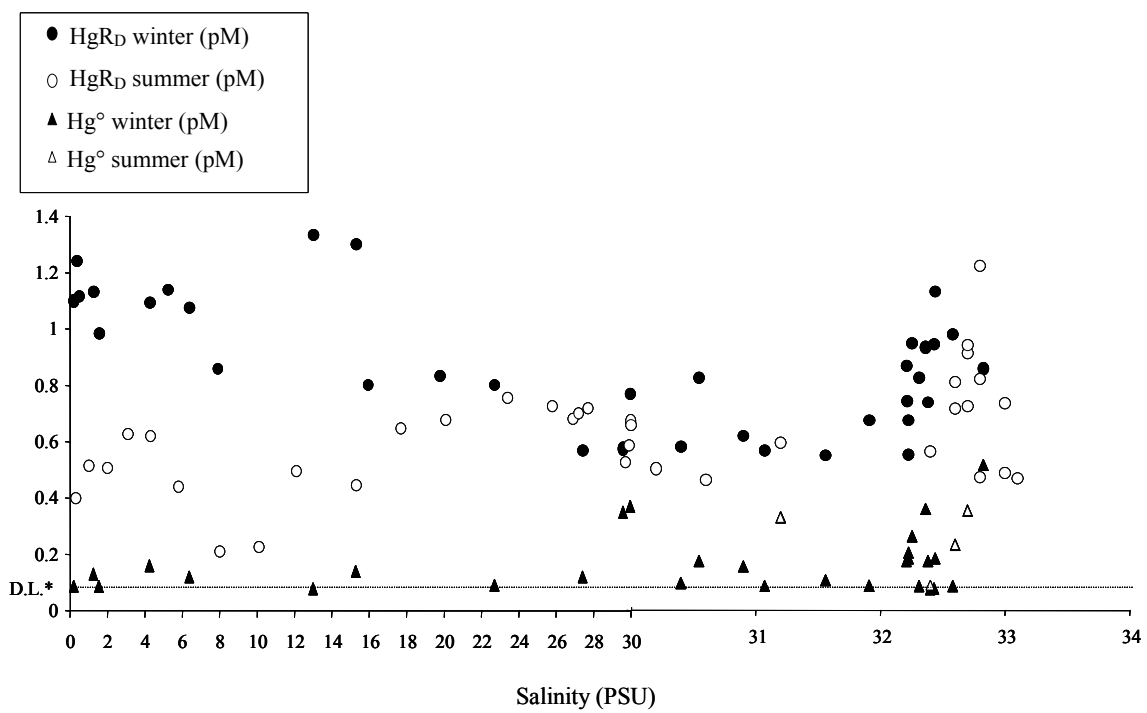


Fig. 5. Reactive and gaseous dissolved mercury concentrations in relation to salinity.
 (*) Detection limit: 0.1 pM.

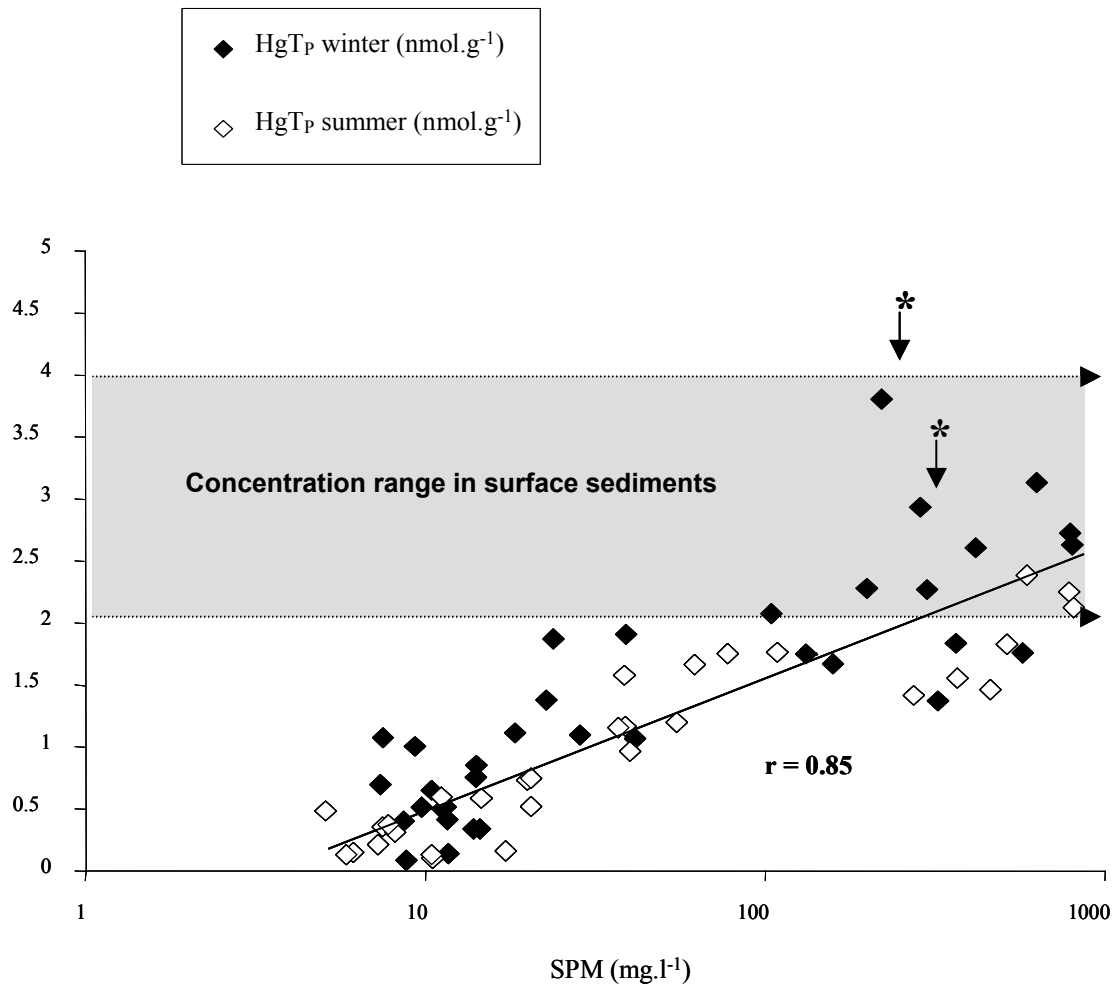


Fig. 6. Total particulate mercury concentrations in relation to suspended particulate matter. *Particles collected at the beginning of the flood.

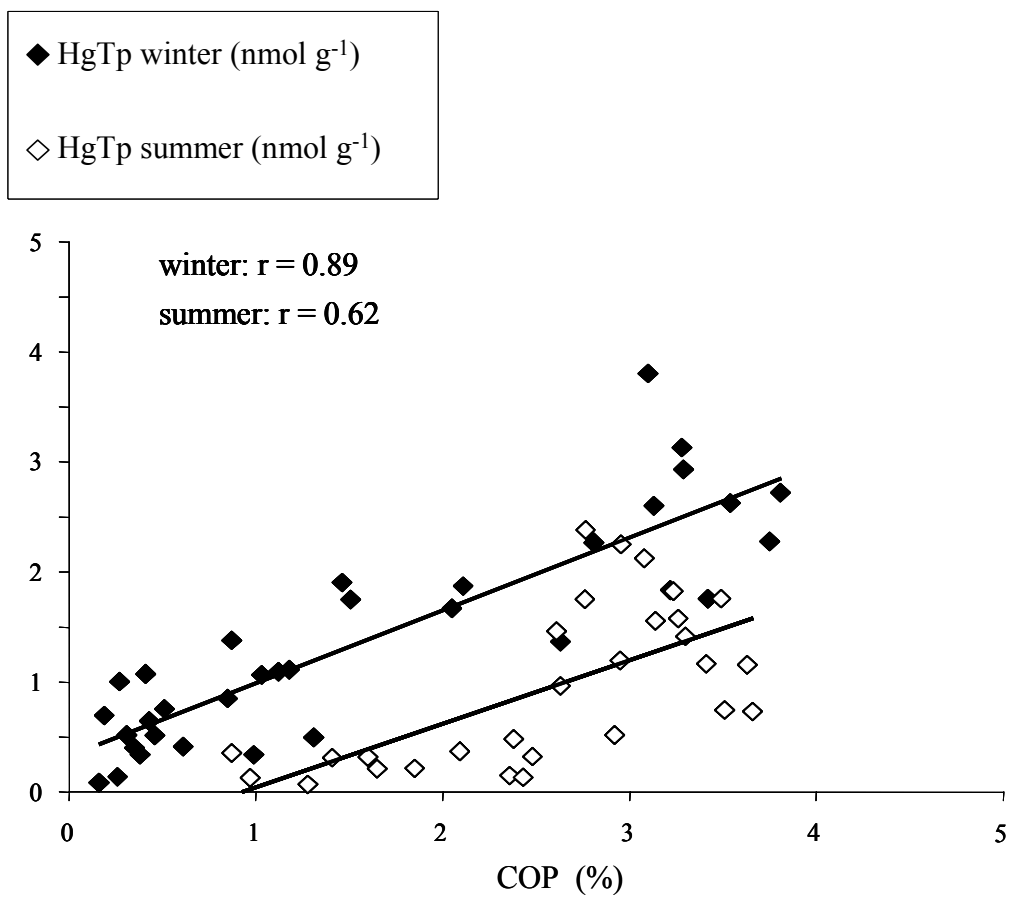


Fig. 7. Total particulate mercury concentrations in relation to percentage of particulate organic carbon.

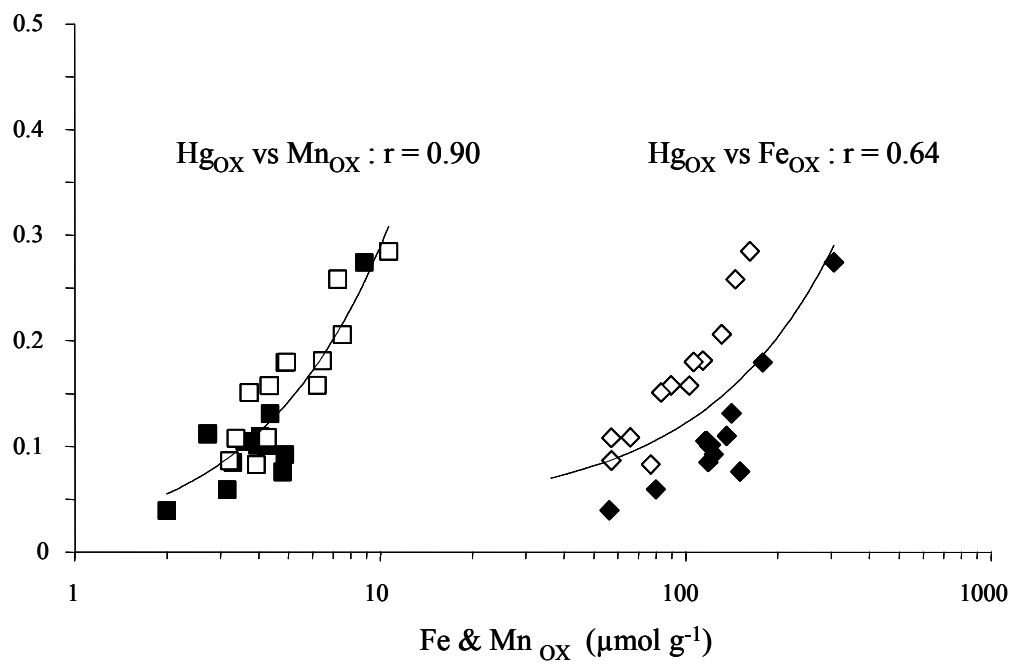
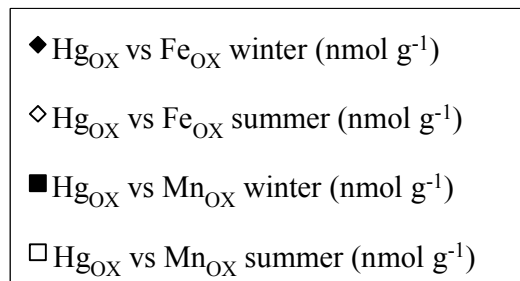


Fig. 8. Relationship between particulate mercury and iron and manganese concentrations in the extracted oxyhydroxide fraction.

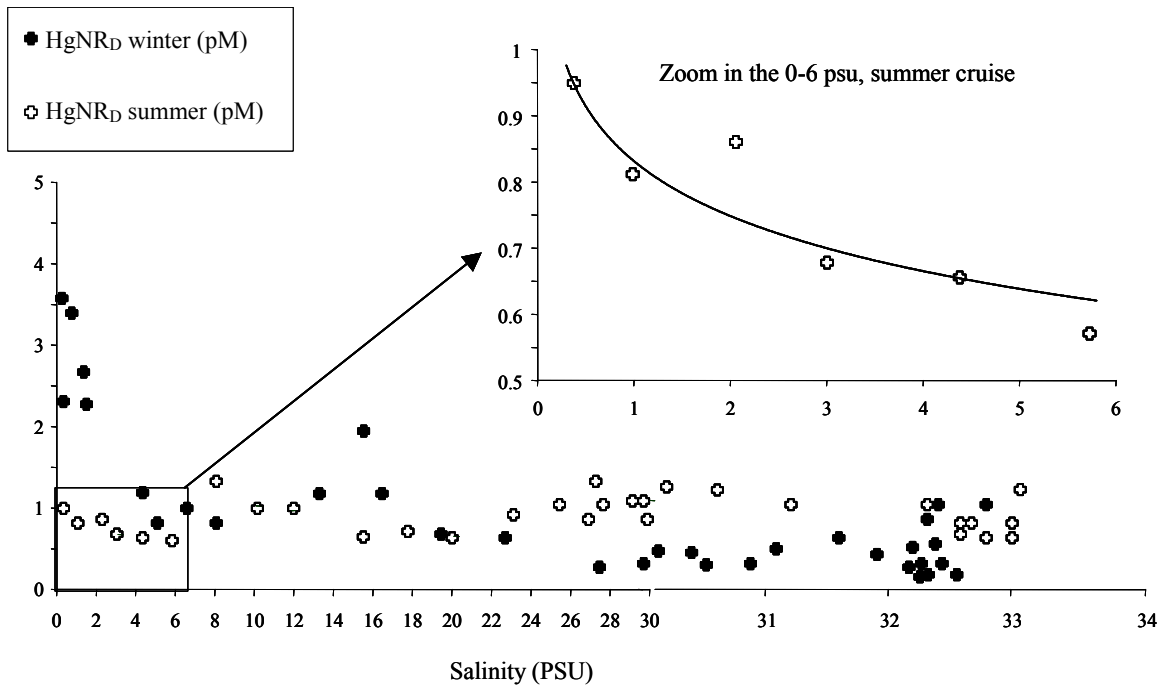


Fig. 9. Non reactive dissolved mercury concentrations in relation to salinity.

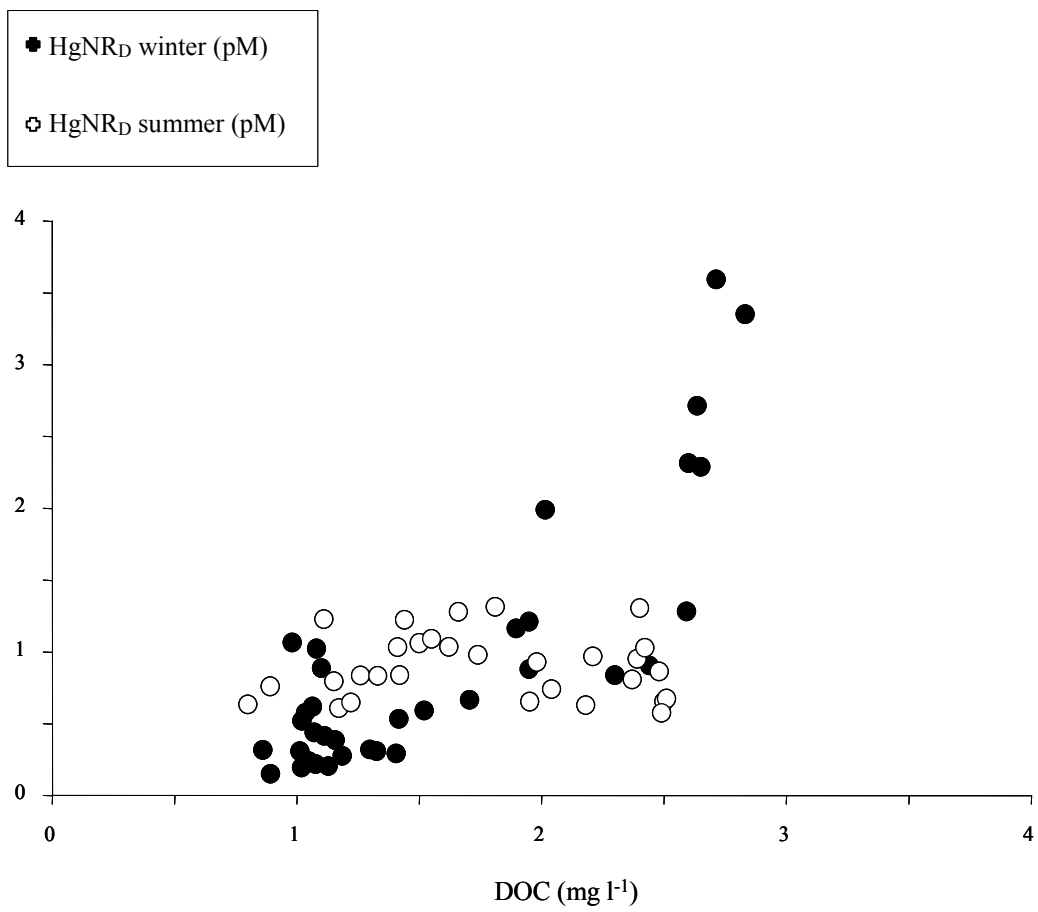


Fig. 10. Non reactive dissolved mercury in relation to dissolved organic carbon.

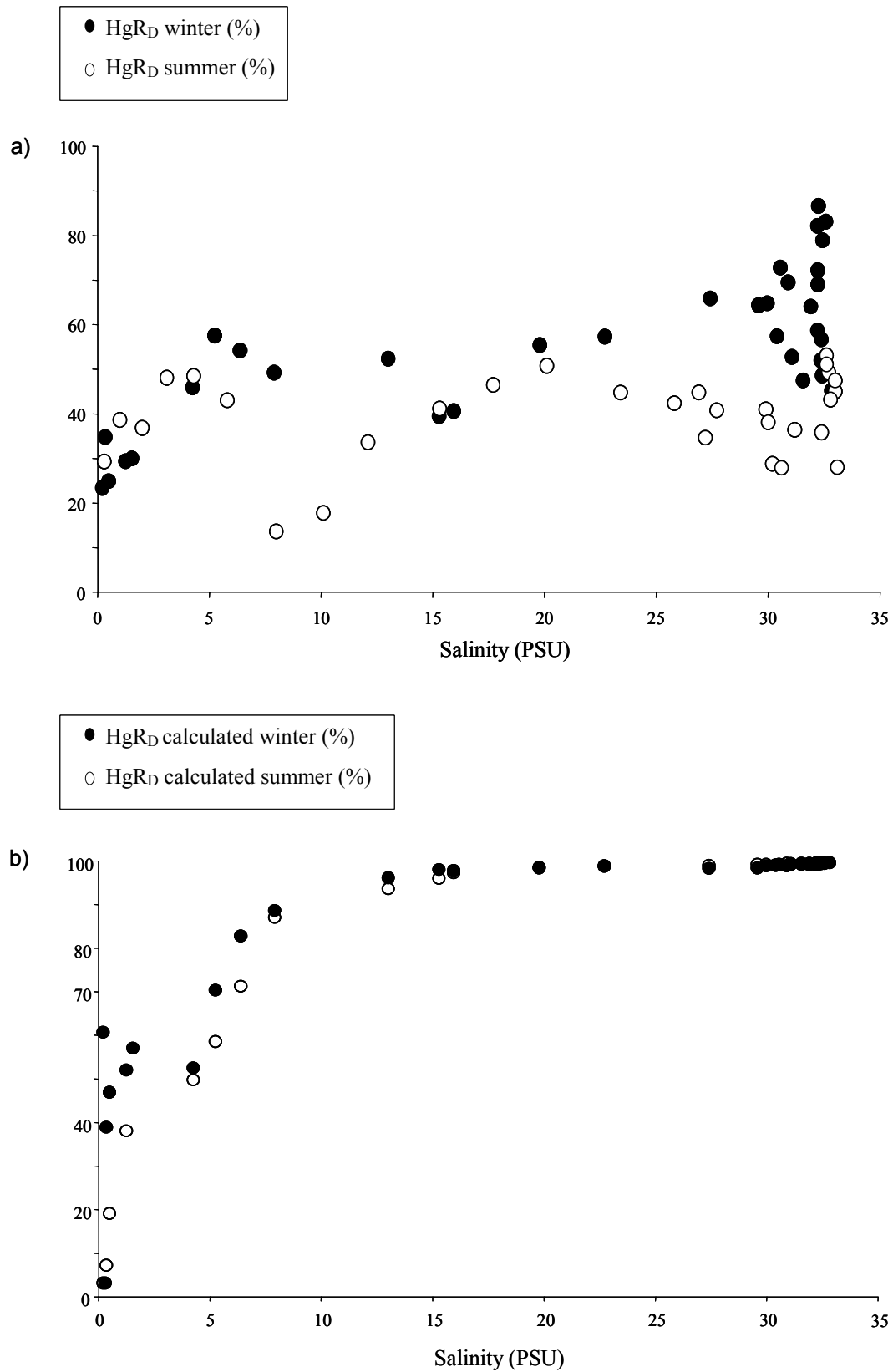


Fig. 11. Reactive dissolved mercury fraction of total mercury (%) in relation to salinity from a) measurements and b) model calculations.

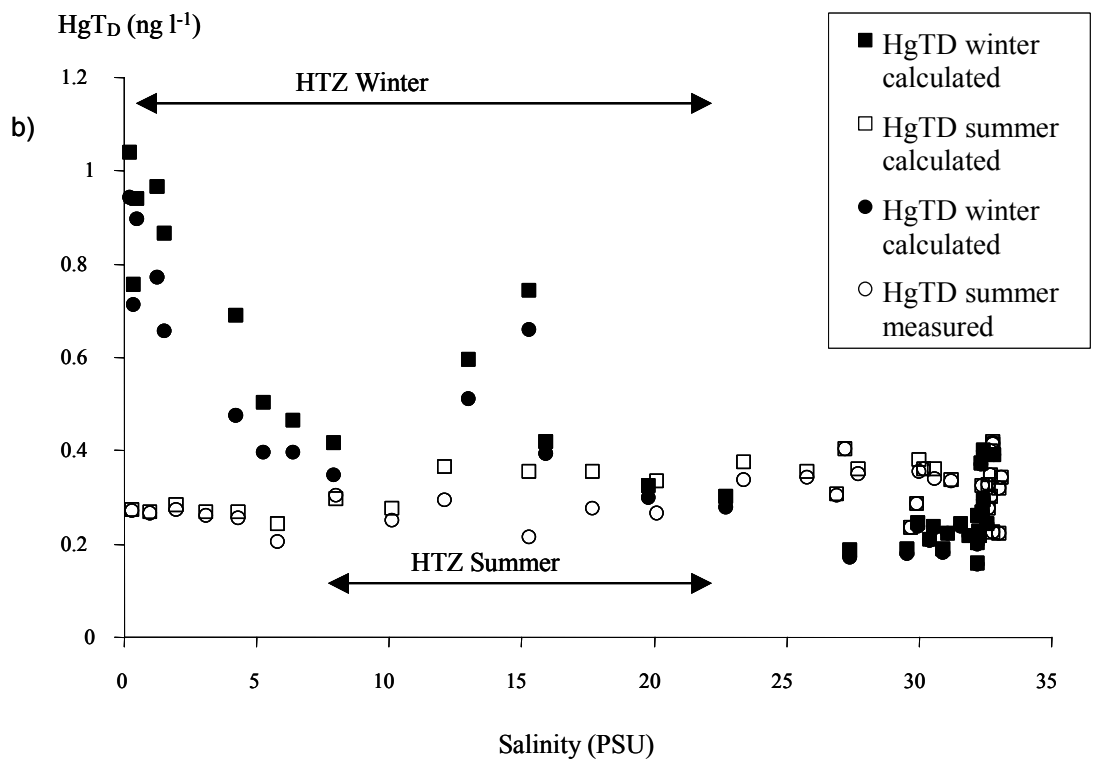
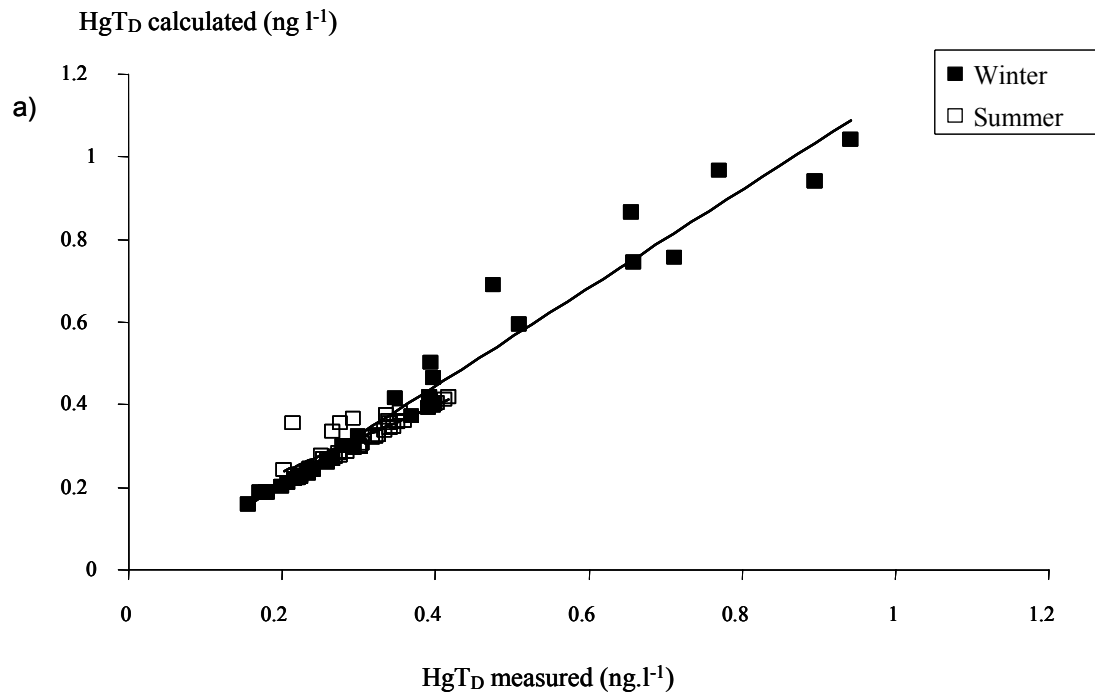


Fig. 12. MOCO modeling test: a) correlation between calculated and measured total dissolved mercury concentrations. b) calculated and measured total dissolved mercury concentrations in relation to salinity.

II-2 ARTICLE 3

Les mesures de spéciation et les études expérimentales d'incubation illustrent l'importance de la réduction du mercure dans les eaux côtières et suggèrent que les efficacités de réduction, qu'elles soient photochimiques ou biologiques sont comparables.

De fortes salinités, une forte luminosité ainsi que de faibles turbidités favorisent une réduction nette. Les concentrations en mercure gazeux dissous présent dans l'eau ainsi celles correspondantes au mercure gazeux total présent dans l'atmosphère permettent d'évaluer un recyclage atmosphérique équivalent à environ 30 % du mercure total entrant dans l'estuaire.

Les expériences d'incubation montrent que le substrat de la réduction sont les espèces réactives du mercure. Les bilans de masse forcent à penser qu'en plus des processus de réduction, des changements de spéciation favorisent la production d'espèces réactive à partir des formes non-réactives du mercure.

La faible production de mercure gazeux au sein de la zone de turbidité maximum comparativement à la zone côtière semble être due à la faible pénétration de la lumière dans cette zone, à une faible production primaire ainsi qu'à la formation de complexes mobilisant le pool de mercure réactif substrat de la photoréduction.

II-2 ARTICLE 3

GASEOUS MERCURY FORMATION IN THE SEINE ESTUARY AND BAY, FRANCE

C. Beucher, F. J. G. LAURIER, D. COSSA,

Ifremer, Centre de Nantes, BP 21105, F.44311 Nantes cedex 3, France

Abstract: Two sampling cruises (winter and summer) and laboratory incubations experiments were performed in order to explore the dissolved gaseous mercury (DGM) formation in surface waters of the Seine estuary and bay (France). DGM ranged from less than the detection limit (16 pg l^{-1}) to 163 pg l^{-1} , with higher concentrations in the bay than in the Estuary, and in summer than in winter. The DGM fraction, expressed on a reactive mercury (HgR) basis, rarely exceeded 15 % in the estuary but constituted up to 95 % in the bay, with the highest percentages observed in summer. The saturation indices calculated for Hg° indicate that DGM is produced *in situ*, preferentially outside the estuarine plume, which is enhanced in summer conditions. Total gaseous mercury (TGM) concentrations in the atmosphere ranged from 1.55 and 5.60 pg l^{-1} ($n = 9$). The highest concentrations were observed in summer within the bay, with an average of $5.00 \pm 0.78 \text{ pg l}^{-1}$ (as compared to $2.54 \pm 0.38 \text{ pg l}^{-1}$ in winter). On the basis of these results, the mean evasion flux of mercury to the atmosphere was calculated as $150 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, i.e., 30 % of the total mercury entering the estuary by the Seine River.

Irradiation in laboratory conditions enable us to estimate the degree of photoreduction *versus* biological reduction in DGM production. An unamended sample was used as well as a sampled sterilized by addition of NaN_3 . After 8 hours of irradiation, 21 % of the total Hg was reduced in the unamended sample *versus* 11 % in the sterilized water. The reduction curves showed a first stage of rapid and constant rates in both experiments during the first irradiation period, followed by plateauing during the second and the third periods. In the first part of each experiment, the reduction rate was not limited by the substrate concentration, whereas the replenishment period occurred during the dark periods of the

substratum for mercury reduction. The results indicate that the DGM formed is a direct function of the HgR available in solution. Irradiation experiments performed with river and estuarine waters showed that the reduction efficiency was much lower than with coastal waters. The discrepancy in DGM production between river, estuarine and coastal waters was probably due to the presence of chloride ions favorable to the formation of stable inorganic mercury complexes available for reduction.

Keywords: Estuarine chemistry, Gaseous mercury, Mercury reduction, Photoreduction, Coastal area, English Channel, Seine Bay.

Mercury recycling *via* volatilisation of dissolved gaseous mercury (DGM: composed mainly composed of elemental mercury (Hg°) plus particulate and reactive gaseous mercury) constitutes the main pathway for the geochemical cycle in the marine environment (e.g., Fitzgerald, 1986 ; Mason et al, 1994 ; Rolffhus and Fitzgerald, 1996 ; Sheu and Mason, 2001). The accumulation of Hg° in seawater results in oversaturation, depending on the reduction rate of Hg_{II} , total gaseous mercury (TGM) in the air, and resulting outgassing flux to the atmosphere. In the particular context of the coastal environment, there is increasing evidence that elemental mercury evasion is geochemically significant (Cossa and Ficht, 1999 ; Rolffhus and Fitzgerald, 2001).

Field or/and laboratory experiments indicate that Hg° may be produced by photochemical, thermochemical and biological reductions of Hg_{II} . Amyot et al. (1997) observed that DGM production in coastal waters is induced in the presence of light ; Matthiessen (1998) demonstrated the reducing capacity of humic substances for Hg_{II} with or without light ; and Mason et al. (1995) considered that microplankton may constitute a major group of organisms capable to reduce divalent mercury. Photoreduction is though to be the dominant process, but the true contribution of each of these process remains uncertain in seawater.

In summary, the results of laboratory experiments to investigate the mechanisms of mercury photochemistry suggest that (i) inorganic Hg_{II} is the substrate of DGM production, (ii) organic matter and/or iron oxides act to transfer the adsorbed energy (or participate in electron-transfer reactions) and (iii) reoxidation of Hg° may occurs (e.g., Lin and Pehkonen, 1997 ; Zhang and Lindberg, 2001 ; Lalonde et al., 2001 ; Beucher et al., in press).

Experiments performed on natural sea-waters are limited. Costa and Liss (1999 and 2000) used a radiochemical to study mercury photoreduction in seawater in presence of humic substances and found that the reaction rate increased when dissolved organic carbon (DOC) and the light intensity increased and the wavelength decrease. On the contrary, Mason et al. (1999a) reported that an increase in DOC tended to reduce reduction rates in unspiked samples. Their results suggest that mercury complexation by organic ligands decreases the concentration of the available substrate (inorganic Hg_{II}) available for reduction. The discrepancy between the results of these two studies may be due to a bias introduced by spiking. Spiking samples may modify the mercury speciation and the natural equilibrium, and consequently the quantity of substrate available for reduction.

Quantification of the importance of natural mercury reduction mechanisms in the marine coastal environment is still in progress. Baeyens and Leermakers (1998), who investigated formation rates in Scheldt estuary and North sea, found a positive relationship between DGM, phytoplankton pigments and higher concentrations in coastal waters. During an annual survey in the northern Tyrrhenian Sea, Ferrarra et al. (2000) found that the evasion flux of DGM was maximum in summer. Recently, Rolfhus and Fitzgerald (2001), in studies of the temporal and spatial distribution of DGM in Long Island Sound waters, reactive (Hg_R) and total mercury (Hg_T) in coastal waters, estimated that up to 35% of the total annual Hg inputs to this system were evolved in the atmosphere. Similarly, a preliminary estimation for Seine bay indicated that more than an equivalent of 20 % of mercury inputs from riverine sources were recycled through the atmosphere (Cossa and Ficht, 1999).

Thus, our understanding of divalent mercury reduction mechanisms has improved significantly, especially through laboratory experiments, but few field studies have been conducted to sort out the different process in coastal marine environments. Moreover, the quantification of this recycling pathway is of importance for regional budgets. The estimation of mercury evasion in the atmosphere is particularly essential for the Seine estuary and the adjacent marine environment, which received up to 40 % of the urban, agricultural and industrial wastewaters produced by France. The present study investigated DGM and TGM distributions in the Seine estuary and adjacent coastal waters. Evasion fluxes were inferred, and laboratory incubations were used on unamended samples to study the relative contribution of photochemistry to the reduction processes.

EXPERIMENTAL METHODS

Sampling

Water and atmospheric samples were collected during winter and summer cruises (February and August 2000) in the bay and estuary of the Seine River (France) on board the N/O Thalia. All water samples were collected in acid-washed Teflon (FEP) bottles using a peristaltic Teflon (PTFE) pump (ASTI[®], PSP-2) equipped with a silicone nozzle. One end of the tubing was held between one and two meters below the sea surface, and the other end was connected to a class 100 clean container. Sample collections were performed inside the container to avoid any contact with the potentially contaminated atmosphere around the ship. Plastic gloves were worn at all times. To avoid loss of dissolved gas during DGM collection, the water was slowly decanted by inserting the tube nozzle almost to the bottom of the sample bottle. Special care was taken to ensure that the sample stream brought no air bubbles into the tube. The bottles were flushed with at least three times their volume of water before being filled with samples. DGM analyses were performed immediately. During the winter cruise, water samples used for irradiation experiments were collected in the same manner into 2-L Teflon bottles that were then firmly capped and protected within two plastic bags before being stored without treatment at +4°C in darkness until analysis.

Water samples for measurements of reactive mercury (HgR or “easily reducible mercury”) and total dissolved mercury (HgT) were also collected in Teflon bottles and filtered through hydrophilic Teflon membranes (Millipore[®] LDC, 0.5 µm). HgR was determined on board within 1 h after sampling, and HgT was spiked with high-purity HCl (Seastar[®], 0.5%, v/v) and stored within two polyethylene bags until analysis a few days later.

For TGM determinations, atmospheric Hg was collected on gold-coated sand columns equipped with quartz wool pre-columns to collect mercury aerosols (HgP). Air was drawn through the columns by a portable pumping system (Supelco[®]).

Analyses

All mercury determinations (HgT, HgR, DGM, TGM and HgP) were performed by cold vapor atomic fluorescence spectroscopy (CVAFS) using a specific detector (Merlin[®], PSAAnalytical).

DGM was collected under mercury-free argon (class C passed through a gold trap) by bubbling at a flow rate of 300 ml min⁻¹. The gas was stripped of Hg[°] by passage over a gold-coated sand trap. The gas vapor from the bubbler was dried using a soda lime column. The Hg on the trap was then desorbed by pyrolysis under an argon flow rate of 150 ml min⁻¹ and quantified by CVAFS. These techniques are described in detail by Quémerais and Cossa (1995). The detection limit (3 times the standard deviation of the blanks) was 16 pg l⁻¹, and the reproducibility 12.5%. HgT was analyzed using the BrCl/SnCl₂ method described by Bloom and Creelius (1983). Bromination was used to release Hg from its organic complexes, and SnCl₂ to reduce Hg²⁺ to Hg[°] before gold amalgamation. HgR (mainly inorganic Hg complexes) was determined using only the reduction and amalgamation steps. To determine measurement accuracy, an intercomparison exercise was performed in conjunction with Frontier Geosciences (Seattle, WA), the University of Connecticut (Groton, CT), and the University of Maryland (Solomon, MD). The results were consistent (see Quémerais et al., 1998). For HgR and HgT, reproducibility was respectively 9 and 12% and the detection limit 40 and 120 pg l⁻¹.

TGM and HgP analyses were also performed by pyrolysis of the traps and subsequent CVAFS determinations.

Salinity, temperature and concentrations of suspended particulate matter (SPM) were systematically measured in each collected sample.

Hg[°] flux calculation

Hg[°] flux calculation was based on the following equation: $F = K (C_A * H^{-1} - C_W)$ (Vandal et al., 1991), where H is the Henry law coefficient ($\log H = -1078 * T^{-1} + 6.25$), C_A and C_W the Hg[°] concentrations in air and water, and K the transfer velocity. K was calculated by a shear turbulence model according to wind speed (Baeyens and Leermakers, 1998).

Irradiation experiments

To evaluate the contribution of photoreduction to DGM production, laboratory irradiation experiments were performed on water samples of the Seine River, estuary and bay. The irradiation device (Fig. 1), an aluminium cylinder built on an elliptical basis, contained three 15-watts lamps (TLD Philips) emitting within the 300-450 nm wavelength range, with maximum emission at 365 nm. The lamps were located close to one focal point of the elliptical cylinder and the reactor with the water sample (1.5 l Teflon bottle) at the other focal point. Samples were continuously stirred using a magnetic stirrer and a Teflon barrel. The reactor temperature was maintained between 20 and 23 °C by a flow of compressed air.

Irradiation experiments were performed 6 or 8 hours per day for 3 days. DGM was determined at the beginning of the experiment and every 2 hours by purging the samples at flow rate of 300 ml.min⁻¹ for 30 min. During DGM collection, the gold-coated sand column was kept at 90° C by a Ni/Cr wire to avoid condensation of the water vapour produced. The initial and final mercury (total and reactive) contained in the sample were determined for each experiment. In addition, the DGM produced during the night was quantified each morning, and total and reactive mercury were quantified at the beginning and the end of the workday.

Optimizing the blank

As the purpose of this study was to investigate DGM formation in unamended samples under conditions close to those of the real environment, it was essential to minimize the blank. Pyrex and then quartz reactors were tested, but proved inadequate because of mercury sorption on the surface. A Teflon (FEP) reactor with lower transparency, but providing better blank measurements, was considered to be a reasonable compromise. The mean residual blank for mercury vapor obtained during irradiation experiments was 25 ± 5 pg per 2-h irradiation period, including the 30-min purging step. Fifty percent of this blank was due to the contribution of the gas carrier, and the remaining 50% came from the reactor when it contained only deionized or pristine water under irradiation (for details, see Beucher et al., in press).

RESULTS AND DISCUSSION

Speciation in waters

Dissolved mercury concentrations during the two cruises ranged between 160 and 943 pg l^{-1} , and 42 and 267 pg l^{-1} for HgT and HgR respectively. These levels are typical of those already observed in this environment (Coquery et al., 1997). HgR/HgT ratios were systematically higher in the bay (salinity > 28 PSU and SPM < 100 mg l^{-1}) than in the estuarine zone (salinity < 28 PSU and SPM > 100 mg l^{-1}), with averages of 0.55 ± 0.16 and 0.41 ± 0.12 respectively. The HgR/HgT was 0.65 ± 0.13 in winter cruise compared to 0.45 ± 0.10 in summer.

DGM in water showed wide variations depending on the location and the season (Table 1), ranging from values below the detection limit (16 pg l^{-1}) to 163 pg l^{-1} . These results are consistent with previous reports (Coquery et al., 1997) and with the DGM ranges observed in other coastal environments (Table 2). As in the case of HgR/HgT values (see above), DGM concentrations were higher in the bay than the estuary, and higher in the bay in summer than in winter (Table 1). Moreover, the DGM fraction in the estuary, expressed on HgR or HgT basis, rarely exceeded 15 %, but constituted up to 82 % and 100 % for DGM/HgT and DGM/HgR respectively, with the highest percentages observed in summer, averaging 25 % compared to 17 % in winter. The saturation indices calculated for Hg° (Table 2) indicate that DGM was produced *in situ* preferentially outside the estuarine plume and was enhanced in summer conditions (344 ± 232 % in summer compared to 151 ± 102 % in winter).

All the results tend to suggest that the characteristics of marine waters (higher salinity and lower suspended load) as well as the summer conditions (higher temperature and greater light intensity) favored the DGM formation. These situations correspond to relatively low HgR concentrations, which suggests that the easily reducible mercury (HgR) is consumed for DGM formation.

TGM in air

TGM concentrations in air ranged from 1.55 to 5.60 pg l⁻¹ (n = 9), and the highest levels were observed in summer within the bay (mean: 5.00 ± 0.78 pg l⁻¹ *versus* 2.54 ± 0.38 pg l⁻¹ in winter). For the entire study area, mercury associated with aerosols (HgP) corresponded to 20% of the total present in the atmosphere (TGM + HgP). The highest proportion (50%) was found in an air sample collected in the vicinity of the Port-Jerome oil refinery.

The higher TGM concentrations in the bay than the estuary corresponded to DGM observations and confirmed that mercury reduction was more efficient in marine water. Moreover, mercury evasion was more apparent in summer conditions.

Flux estimates

On the basis of data obtained during the winter cruise, Hg^o winter fluxes in the bay and estuary were estimated at 280 and 135 ng m⁻² d⁻¹ respectively ($C_A = 2.31 \text{ ng m}^{-3}$, $T = 281 \text{ °K}$, $K = 7.5 \text{ m d}^{-1}$). During the summer cruise, flux was estimated at 68 ng.m⁻² d⁻¹. Winter fluxes correspond to an extreme situation in which the transfer rate used for the calculation was very high, because of weather conditions throughout the cruise (wind speed around 13 m s⁻¹). In comparison, fluxes in the North Sea are estimated to be between 12 and 223 ng m⁻² d⁻¹. The summer flux was slightly higher than that calculated by Coquery in 1994 (60 ng m⁻² d⁻¹). For a mean wind speed ($K = 3.5 \text{ m d}^{-1}$) and a temperature of 280 °K, the winter flux can be estimated at 130 and 63 ng m⁻² d⁻¹ for the bay and in the estuary respectively. The summer bay flux is calculated as 193 ng m⁻² d⁻¹ (in the estuary the DGM was under detection limit) ($T = 292 \text{ °K}$, $K = 2.7 \text{ m.d}^{-1}$).

Finally, global annual flux was estimated at 150 ng m⁻² d⁻¹, which represents 220 kg yr⁻¹ ($T = 284 \text{ °K}$, $K = 3 \text{ m d}^{-1}$, $C_W = 50 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ and $C_A = 3.5 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). It would appear that approximately an equivalent of 30 % of the estimated total mercury input from the Seine (around 750 kg yr⁻¹ according to Cossa et al. (in press)), is recycled in the atmosphere.

Irradiation experiments in laboratory conditions

Coastal, estuarine and river waters were tested under artificial and controlled irradiation. Two unfiltered coastal water samples (one unamended and the other sterilized by addition of NaN₃) were irradiated to evaluate the importance of photoreduction versus

biological reduction. The experiments were conducted during 3 days including three irradiation periods separated by 2 dark periods (see methods).

Figure 2 shows the percentages of reduced mercury during the experiments. The curve obtained for the sterilized sample was always below that for the unamended sample. After 8 hours of irradiation 21 % of the total Hg was reduced in the unamended sample and only 11 % in the sterilized water. This suggests that photoreduction is responsible for half of the Hg reduction in these laboratory conditions.

The reduction curves for both experiments show a first stage of rapid and constant rates during the first irradiation period followed by plateauing during the second and the third stages (Fig. 2). During the first 8 hours, the reduction rate was not limited by the substrate concentration, but subsequently the production rates were generally maximal at the beginning of the three irradiation periods, which suggests that the substratum for mercury reduction was replenished during darkness. After 8 hours of experimentation, the HgR concentration increased from 160 to 460 pg l^{-1} in the unamended and from 50 to 820 pg l^{-1} in the sterilized sample (Table 3).

Additional irradiation experiments were performed using waters from the Seine River and estuary. With the unfiltered river water, as well as in the estuarine water (a mixing of coastal and river water performed just before the start of the experiment), the DGM formed represented less than 15 % of the total mercury after 30 hours. During the first 8 hours of irradiation, the samples showed the same reduction rate ($0.4 \% \text{ h}^{-1}$). Subsequently, the two curves diverged, as reduction was more effective in estuarine than river waters (Fig. 2). In both cases, however, the reduction rates were much lower than in coastal waters (Fig. 2). In these experiments the reduction rates did not decrease with time, possibly because of the high pool of particulate mercury present in the samples.

The correlation found between HgR formed and the DGM produced (all our data together on figure 3) clearly suggests that HgR includes the group of mercury species (namely inorganic Hg complexes) that act as the substrate. In term of this substrate, our results confirm that DGM formation is a first order for the reduction reaction, as suggested by Xiao et al. (1994). Therefore, our results, together with the recent data on the Long Island Sound (Fig. 5 from Rolffhus and Fitzgerald, 2001), provide evidence, based on unamended water samples, that HgR is the substratum of the Hg_{II} reduction, an hypothesis put forth by Fitzgerald et al. (1991). The pool of mercury constituted by organic associations (HgT-HgR) acts as a source of HgR *via* the photodegradation and/or microbiological degradation of ligands. According to

Rolhfus and Fitzgerald (2001), the relationships between different mercury species suggest that DGM is related to labile Hg, which in turn is controlled by the distribution of the dissolved organic matter.

SUMMARY AND CONCLUSION

The mercury speciation measurements and incubation experiments performed in this study illustrate the importance of the mercury reduction in coastal waters and suggest that the yields for this process are similar for photochemical and thermal or biological reduction reactions. High salinity and low suspended load, as well as higher temperature and greater light intensity, favor net reduction. Model calculations on the basis of DGM in water and TGM concentrations in the atmosphere relative to the Seine estuary and bay suggest that an equivalent of 30 % of the mercury entering the coastal environment from the Seine River is recycled into the atmosphere. Incubation experiments show that DGM formed is directly related to the HgR produced, confirming that HgR is the likely substrate for reduction. However, the DGM formed encompasses the dissolved HgR available in the inputs from riverine sources. Mass balances of different mercury species suggest changes in speciation as well as reduction : total mercury generated HgR throughout the experiments as a result of the degradation of the mercury ligands. The lower DGM production observed in river and estuarine waters, as compared to coastal seawaters, was probably due to light penetration, the biological activity and to the presence of chloride ions that promote, respectively, photochemical and biological reductions and the formation of mercuric complexes that stabilize the inorganic Hg pool for reduction.

Acknowledgements

The authors are grateful to captain and the crew of the N/O Thalia, to Jane Bretaudeau, Sabine Mercier and Sylvette Crochet for their participation to the sampling operations. Special thanks are due to Michèle Bolte, Gilles Mailhot and Claire Richard who provide the irradiation techniques and instrumentation and comments on the manuscript. This study was supported by the “Agence de l’eau Seine-Normandie” (délégation d’Honfleur) and the Seine-Aval Programme.

REFERENCES

- Amyot, M., Gill, G. A., and Morel F. M. M., 1997. Production and Loss of Dissolved Gaseous Mercury in Coastal seawater. *Environ. Sci. Technol.*, **37**: 3606-3611.
- Baeyens, W. and Leermakers, M., 1998. Elemental mercury concentration and formation rates in the Scheldt estuary and North Sea. *Mar. Chem.*, **60**: 257-266.
- Beucher, C., Wong Wah Chung, P., Richard, C. Mailhot, G., Bolte, M. and Cossa, D., Dissolved gaseous mercury formation under UV irradiation of unamended tropical waters from French Guiana. *Sci. Total Environ.*, In press.
- 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. *Anal. Chim. Acta.* **208**: 151-161.
- Coquery, M., D. Cossa, and Bretaudeau-Sanjuan, J., 1997. Speciation and sorption of mercury in two macro-tidal estuaries. *Mar. Chem.* **58**: 213-227.
- Cossa, D., and Ficht, A., 1999. *La dynamique du mercure*. Fascicule programme scientifique Seine-Aval. **11**. Edition Ifremer, SDP, Brest, France, 25p.
- Cossa D., and Gobeil, C., 2000. Mercury speciation in the lower St. Lawrence Estuary. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **57**: 1-10.
- Cossa D., Laurier, F.J.G., and Ficht, A., *Mercury contamination in the Seine basin and its estuary, France: an overview*. In: Biogeochemistry of Environmentally Important Elements. Yong Cai editor. American Chemical Society. In press.
- Costa, M. and Liss, P., 1999. Photoreduction of mercury in sea water and its possible implication for Hg⁰ air-sea fluxes. *Mar. Chem.*, **68**: 87-95.
- Costa, M., and Liss, P., 2000. Photoreduction and evolution of mercury from seawater. *Sci. Total Environ.*, **261**: 125-135.
- Ferrara, R., Mazzolai, B., Lanzillotta, E., Nucaro, E. and Pirrone, N., 2000. Temporal trends in gaseous mercury evasion from the Mediterranean seawater. *Sci. Total Environ.*, **259**: 183-190.

- Fitzgerald, W.F., 1986. Cycling of mercury between the atmosphere and the oceans. In *The Role of Air-sea Exchange in Geochemical Cycling*, ed. P. Buat-Ménard, NATO Advanced Research Institute Series, pp. 363-408. Reidel, Dorchester, Th Netherlands.
- Fitzgerald, W.F., Mason, R.P., and Vandal, G. M. 1991. Atmospheric cycling and air-water exchange of mercury over mid-continental lacustrine region. *Water, Air, Soil Pollut.*, **56**: 745-767.
- Lalonde, J. D., Amyot, M., Kraepiel, M. L., and Morel F. M. M., 2001. Photooxidation of Hg(0) in Artificial and Natural Waters. *Environ. Sci. Technol.*, **35**: 1367-1372.
- Lin, C.-J., and Pehkonen, S.O., 1997. Aqueous free radical chemistry of mercury in the presence of iron oxides and ambient aerosol. *Atmospheric Environment*, **31**: 4125-4137.
- Mason, R. P., Fitzgerald, W. F. and Morel, F. M. M., 1994. The aquatic biogeochemistry of elemental mercury. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**: 3191-3198.
- Mason, R.P., Morel, F.F.M., and Hemond, H.F., 1995. The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters. *Water, Air, Soil Pollut.*, **80**: 775-787.
- Mason, R.P., Lawson, N.M., and Sheu, G.-R., 1999a. Mercury in the Atlantic Ocean: Factors Controlling Air-Sea Exchanges of Mercury and its Distribution in the Upper Waters. *Deep Sea Res. II*, **46**: 937-956.
- Mason, R.P., Lawson, N.M., Lawrence, A.L., Leaner, J.J., Lee, J.G., and Sheu, G.-R., 1999b. Mercury in the Chesapeake Bay. *Mar. Chem.*, **65**: 77-96.
- Matthiessen, A., 1998. Reduction of divalent mercury by humic substances – kinetic and quantitative aspects. *Sci. Total Environ.*, **213**: 177-183.
- Quémérais, B., and Cossa, D., 1995. *Protocoles d'échantillonnage et d'analyse du mercure dans les eaux naturelles*. Environnement Canada – région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent. Rapport scientifique et technique ST-31, 39 p.
- Quémérais B., Cossa D., Rondeau B., Pham, T. T., and Fortin B., 1998. Mercury distribution in relation to iron and manganese in the waters of the St. Lawrence river. *Sci. Tot. Environ.* **213**: 193-201.

- Rolfhus, K.R., and Fitzgerald, W.F., 1996. Kinetic of elemental Hg production in natural and purified waters. *4th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*. Hamburg 4-8th August 1996.
- Rolfhus, K.R., and Fitzgerald, W.F., 2001. The evasion and spatial/temporal distribution of mercury species in the Long Island Sound, CT-NY. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**: 407-418.
- Sheu, G.-R. and Mason, R. P., 2001. An examination of methods for measurement of reactive gaseous mercury in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **35**: 1209-1216.
- Vandal, G.M., Mason, R. P., and Fitzgerald, W. F., 1991. Cycling of volatile mercury in temperate lakes. *Water, Air, Soil Pollut.*, **56**: 795-803.
- Xiao, Z. F., Munthe, J., Stromberg, D., and Lindqvist, O., 1994. Photochemical behaviour of inorganic mercury compounds in aqueous solution. P. 581-591. In: *Mercury Pollution: Integration and Synthesis*. Watras and Huckabee, J. W. editors. Lewis Publisher, Boca Raton, USA ; pp. 727.
- Zhang, H. and Lindberg, S. E., 2001. Sunlight and Iron(III)-Induced Photochemical Production of Dissolved Gaseous Mercury in Freshwater. *Environ. Sci. Technol.*, **35**: 928-935.

TABLES

Table 1. Dissolved gaseous mercury (DGM, pg l^{-1}) in the surface waters during the two cruises. Estuarine zone is defined as salinity waters < 28 PSU ; it also includes the high turbidity zone and its plume.

	February		August	
	Bay	Estuary	Bay	Estuary
Average	35.1	18.9	71.8	< dl
Standard deviation	20.3	9.0	48.7	-
Range	< dl - 74	< dl - 32	< dl - 163	< dl
Number of samples	20	9	12	5

Table 2. Range and average (\pm standard deviation) of dissolved gaseous mercury (DGM), saturation index and DGM to total dissolved mercury ratio in surface waters of various coastal areas. (1) Baeyens and Leermarkers (1998); (2) Mason et al. (1999); (3) Cossa and Gobeil (2000); (4) Rolfhus and Fitzgerald (2001). (5) averages.

	DGM (pg l^{-1})	Dissolved Hg° saturation (%)	DGM/HgT (%)
Scheldt Estuary ¹	12 – 160	396 - 1019	-
Chesapeake Bay ²	20 – 50	-	5.0 ⁵
St. Lawrence Estuary ³	36 – 72	168 - 337	6.8 ⁵
Long Island Sound ⁴	< 12 – 178	81 - 1167	5.5 ⁵
Seine Bay (Present study)			
Range (n)	< 16 – 163 (31)	10 – 523 (31)	$\leq 5 - 25$ (31) ⁶
Average	42.3	175	16.2
Standard deviation	35.9	136	-

Table 3. Irradiation experiments. Reactive mercury (HgR) concentrations in the incubated sample before and after the three irradiation periods (10^3 pg l^{-1})

	Salinity (PSU)	First day		Second day		Third day	
:		Beginning	End	Beginning	End	Beginning	End
Unamended coastal water	30	0.16	0.46	0.87	0.09	0.18	0.24
Sterilised coastal water	30	0.05	0.82	0.24	1.09	0.61	0.77
River water	0.3	1.61	3.29	1.2	2.47	2.11	-
Estuarine water	15	0.86	1.75	0.84	2.77	1.17	-

FIGURES

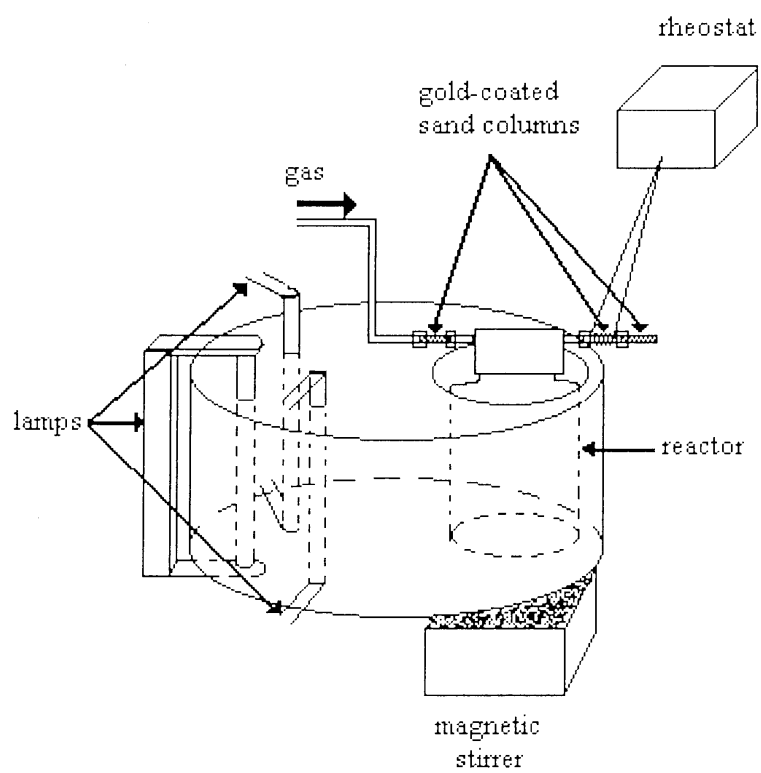


Fig. 1. Laboratory irradiation device.

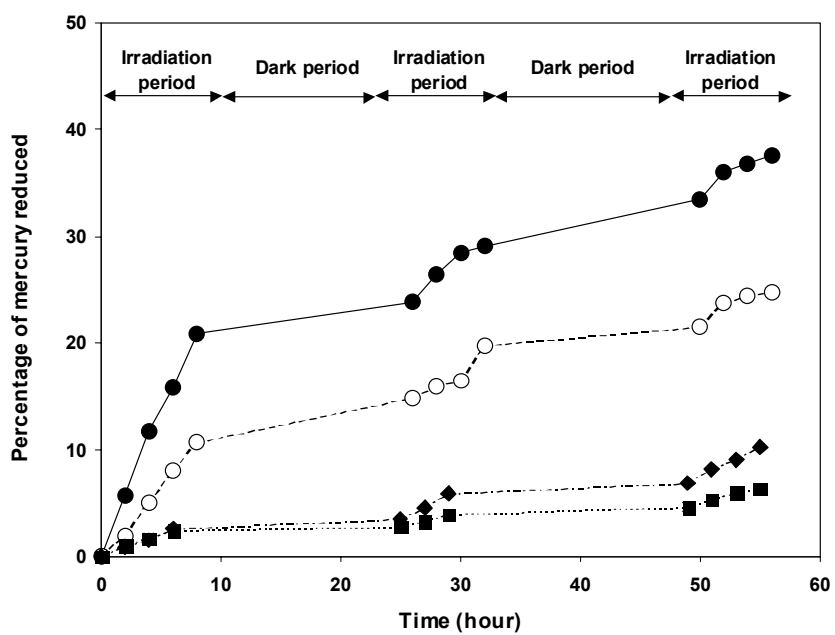


Fig. 2. Laboratory incubation experiments. Mercury reduced (DGM/HgT) as a function of time. Black dote: unamended coastal seawater ; Open dote: sterilised (NaN_3) coastal seawater ; in the dark. Back diamond: estuarine water ; Black square: river water.

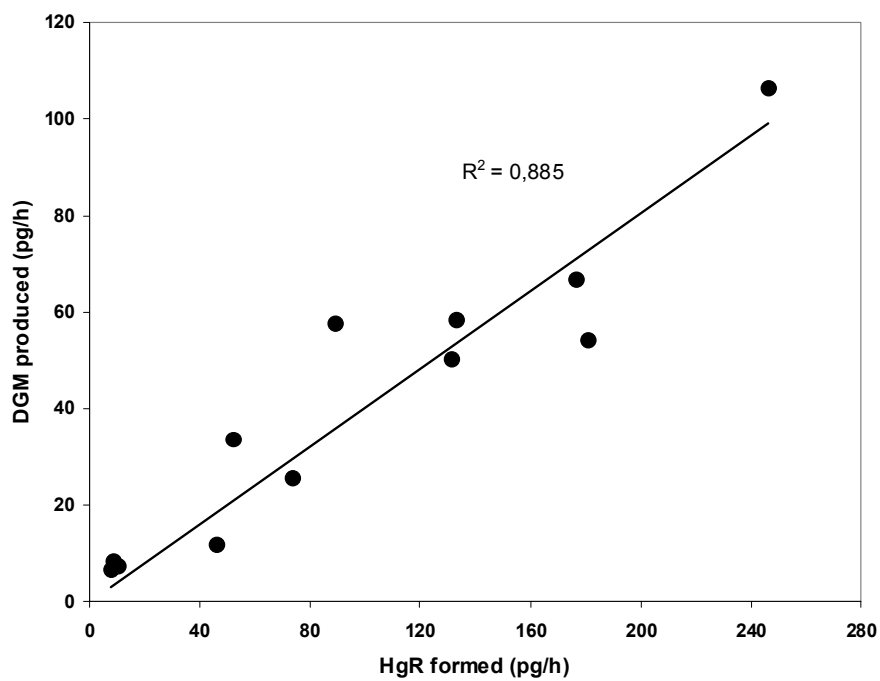


Fig. 3. Dissolved gaseous mercury (DGM) formed as a function of the reactive mercury (HgR) produced.

CHAPITRE III

BIODISPONIBILITE DU MERCURE CHEZ LA MOULE ET IMPACT DE L'APPORT D'EAUX SOUTERRAINES SUR LA SPECIATION ET LA PARTITION DU MERCURE DANS LA ZONE COTIERE

III-1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA BIODISPONIBILITE DU MERCURE CHEZ

LA MOULE *MYTILUS EDULIS*

Hg_{II}

Parmi les métaux lourds toxiques, le mercure fait l'objet d'une surveillance particulière, en raison de sa grande toxicité pour les organismes supérieurs. La surveillance est d'autant plus difficile que c'est un métal volatil. En effet, le mercure est liquide à la température ambiante (température de fusion = -38,4°C, température d'ébullition = 357°C) tandis que sa pression de vapeur (1,67 atm à 25°C), beaucoup plus élevée que celle des autres métaux solides, va induire une composante atmosphérique très importante contribuant à disperser le métal (Hg⁰) dans tous les compartiments de la biosphère (Barkay, 1992; Morel et al., 1998; Mason et al., 1994; Pelletier, 1995). Après oxydation dans l'atmosphère et son transfert par précipitation, le mercure se retrouvera dans les écosystèmes aquatiques sous forme inorganique (Hg_{II}) où il sera transformé par des processus abiotiques (acides humiques, acide acétique) ou biotiques (bactéries sulfato-réductrices) en monométhylmercure (MMHg) (Gilmour & Henry, 1991; Choi et al., 1994), ou de nouveau réduit (Amyot et al., 1997; Morel et al., 1998). Seule une faible fraction du mercure total (<10%) est sous forme méthylée mais cette dernière a la propriété d'être bioconcentrée par les organismes vivants à chaque niveau des réseaux trophiques aquatiques (Linqvist et al., 1991).

De nombreuses études sur le mercure ont ainsi montré que la forme majoritaire du métal dans les poissons est le monométhylmercure (Boudou et al., 1997), dans les mollusques filtreurs la proportion en CH₃Hg est moindre (Cossa et al., 1998). Les mécanismes et les étapes contrôlant la bioconcentration et la bioamplification des différentes formes du mercure restent mal connus surtout dans les niveaux les plus bas des chaînes trophiques (phytoplancton, zooplancton, bivalves) (Riisgård & Hansen, 1990). Nous avons essayé dans la suite de ce chapitre de réunir et de mettre en relation les informations disponibles dans la littérature scientifique. Cette synthèse s'organise en deux parties avec (1) la spéciation chimique et la biodisponibilité du mercure chez le phytoplancton et (2) les mécanismes de bioconcentration¹ du mercure chez la moule *Mytilus edulis*.

¹ La bioconcentration est le processus par lequel une substance ou un élément se trouve présent dans un organisme vivant à une concentration supérieure à celle de son milieu environnant. La bioaccumulation d'une substance signifie qu'un organisme vivant absorbe celle-ci à une vitesse plus grande que celle avec laquelle il

III.1.1 Le phytoplancton

A). Généralités sur l'accumulation de métaux traces par le phytoplancton

L'accumulation des métaux traces par le phytoplancton marin a reçu une attention particulière ces vingt dernières années car ce phénomène implique des effets directs sur les cycles biogéochimiques des métaux dans les écosystèmes marins. Le phytoplancton est capable de concentrer des métaux à partir de la phase dissoute (fraction $< 0,2 \mu\text{m}$) jusqu'à plus de 10^5 fois la concentration du milieu (Fisher & Reinfelder, 1995, Boudou & Ribeyre, 1997). Etant la composante majoritaire de la nourriture chez les herbivores, le phytoplancton sera responsable de l'introduction de ces métaux (ainsi que leur principale source) dans les réseaux trophiques marins (Figure 1).

De récentes études (Mason et al., 1996; Reinfelder & Fisher, 1991) suggèrent que la compartimentation cellulaire des métaux, c'est-à-dire leur association avec des ligands ou des sites de fixation de la cellule phytoplanctonique va fortement conditionner le devenir de ces contaminants dans les réseaux trophiques. En effet, tout le phytoplancton ingéré n'est pas totalement assimilé. Par exemple, les membranes et leurs métaux associés sont excrétées avec les fèces des zooplanctons. Certains métaux comme le fer, le cuivre et le zinc sont des éléments essentiels concentrés par les microalgues afin qu'ils subviennent à leurs besoins métaboliques. Les mécanismes de transport alors impliqués font intervenir des transporteurs protéiques et des enzymes spécifiques (Simkiss & Taylor, 1995). D'autres métaux sont toxiques, mais cette toxicité n'apparaît qu'après une pénétration dans le milieu intracellulaire et une bioconcentration suffisante. Même si le phytoplancton n'est pas directement affecté par le contaminant concentré, le transfert de ce dernier à la chaîne alimentaire par le biais des herbivores sera effectif et pourra induire un impact écotoxicologique. Si le milieu peut affecter la physiologie des organismes, à l'inverse, les cycles biogéochimiques des métaux traces dans les écosystèmes marins sont aussi influencés par le phénomène de bioconcentration. En effet, les phytodétritus et les débris de zooplancton, produits dérivés de l'assimilation du plancton, constituent une grande part des particules en suspension dans les océans (Fisher & Reinfelder, 1995). Les différentes espèces phytoplanctoniques affichent une capacité commune à concentrer les métaux. L'importance du phénomène est fonction de

l'excrète ou la métabolise. La bioamplification est le processus par lequel le prédateur concentre une substance (ou un élément) à un niveau supérieur à celui où il se trouve dans sa proie.

différents facteurs, en particulier de la surface disponible pour l'absorption des ions. Les petites cellules algales présentent un rapport surface/volume élevé qui favorise des facteurs de concentration importants. Ces facteurs de concentration dépendent aussi de la spéciation chimique des métaux et donc de la "chimie de l'eau" qui conditionne la spéciation des métaux en solution. C'est, dans de nombreux cas, les ions libres qui après adsorption sur les parois cellulaires seront « internalisés » (incorporés) préférentiellement. La complexation en solution par la matière organique réduit ainsi les flux de métaux entrant dans la cellule. Un autre cas (Figure 2) est constitué par les formes métalliques neutres qui, si leur taille n'est pas trop importante, seront internalisées passivement au travers de la membrane lipophile selon le gradient de concentration. Ces formes neutres sont très biodisponibles pour le phytoplancton. A la base de la chaîne alimentaire, les bactéries et le phytoplancton jouent un rôle fondamental dans le processus de contamination par les métaux traces des biocénoses marines. Ils sont, pour ainsi dire, la porte d'entrée des réseaux trophiques et c'est à ce niveau que les facteurs de concentration sont les plus élevés.

Dans ce contexte le mercure présente un cas particulier, mais comme les autres métaux sa bioaccumulation au niveau trophique primaire est fonction de sa spéciation en milieu aqueux.

B). Spéciation et biodisponibilité du mercure vis-à-vis du phytoplancton

Deux mécanismes régissent l'incorporation du mercure en solution par les algues phytoplanctoniques et les organismes unicellulaires aquatiques en général. La diffusion passive de formes neutres et l'incorporation des formes ionisées. Le premier mécanisme correspond à l'incorporation d'espèces telles le Hg° , HgCl_2° , $\text{CH}_3\text{HgCl}^{\circ}$, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}^{\circ}$, HgOHCl° qui sont stables en milieu naturel. Cependant pour les plus stables d'entre elles le gradient de concentration ne permet pas leur accumulation dans les tissus, c'est le cas avéré du Hg° (Sunda 1998) et probablement celui du $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}^{\circ}$. Pour les autres dont les propriétés permettent la formation de complexes plus stables avec des ligands intracellulaires (ex. : glutathion, phytochélatines), l'incorporation dans le cytoplasme est plus efficace avec une fixation/séquestration du mercure. C'est le cas du monométhylmercure chez *Thalassiosira weissflogii* (Mason et al., 1996).

Dans le second cas (connu sous le nom du modèle de l'ion libre proposé par F.F. Morel au début des années quatre vingt) on peut considérer que le transport de espèces

inorganiques chargées du mercure passerait par la voie d'un canal protéique non spécifique situé sur la membrane cellulaire (Figure 2). Ce modèle n'a jusqu'à présent pas été mis en évidence dans le cas du mercure. Ainsi, afin d'appréhender les étapes de la bioconcentration, il est nécessaire de distinguer le mercure métal élémentaire ou divalent inorganique et le diméthylmercure qui ne sont pas ou peu bioamplifiés, du monométhylmercure qui l'est (Morel et al. 1998). Le mercure métal et le diméthylmercure sont peu réactifs avec les structures biologiques et sont facilement excrétés. La différence entre le monométhylmercure (MMHg) et le mercure inorganique (Hg_{II}) est plus subtile, tous deux diffusent à travers les membranes biologiques approximativement à la même vitesse et vont réagir avec les composantes cellulaires (Gutknecht & Tosteson, 1973). Ce sont plus précisément les complexes chlorés neutres du mercure inorganique et du monométhylmercure qui présentent la meilleure biodisponibilité. Ceci est abordé de façon détaillée dans le paragraphe suivant.

Le mercure divalent inorganique Hg_{II} et MMHg sont donc retenus par les organismes planctoniques mais seul MMHg sera "efficacement" transmis au prédateur. On peut concevoir, en référence au modèle de Renfelder et Fisher (1997), que la première espèce restera largement complexée sur les surfaces cellulaires alors que le MMHg sera incorporé dans le cytoplasme. C'est ce qui est observé lors du transfert de MMHg de la diatomée marine *Thalassiosira weissflogii* au copépode *Eurytemora affinis*, qui est quatre fois plus important que celui de Hg_{II} inorganique (Mason et al., 1996). Cette sélectivité du transfert trophique entre MMHg et Hg_{II} restent valable pour de nombreuses espèces prédatrices. Le phénomène de bioaccumulation et de transfert trophique repose donc sur la spéciation chimique et la différence de réactivité de ces deux espèces avec le matériel biologique qui intervient sur leur compartimentation cellulaire (Morel et al., 1998; Pelletier, 1995; Mason et al., 1996; Lawson et Mason, 1998).

C). Rôle de la spéciation chimique

En contrôlant la stabilité des complexes lipophiles neutres du mercure, le pH, la salinité et la concentration en ligands joueront un rôle prépondérant dans les mécanismes d'incorporation du mercure chez le phytoplancton (Mason et al., 1996a; Mason et al. 1996b; Lawson & Mason, 1998). Par exemple, à pH 6 avec une faible concentration en chlorure ($<10^{-3,5}$ M), la spéciation du mercure inorganique est dominée par trois complexes neutres : $HgCl_2$, $HgClOH$ et $Hg(OH)_2$, ce dernier étant le plus abondant. Pour une concentration

supérieure en chlorure ($10^{-2,3}$ M), le pourcentage en HgCl_2 augmente tandis que HgClOH et Hg(OH)_2 , diminuent. Si la concentration en chlorure augmente encore (milieu marin), les quantités en HgCl_2 diminuent au profit de HgCl_4^{2-} . Pour le monométhylmercure, les deux espèces concernées sont CH_3HgOH et CH_3HgCl (Mason et al., 1996a). Leurs proportions relatives varient aussi en fonction de la salinité. En milieu marin ($[\text{Cl}^-] > 10^{-2}$) 100 % du monométhylmercure est donc sous forme CH_3HgCl tandis que seulement 3 % du mercure inorganique sera présent sous forme HgCl_2 ; sa spéciation est dominée par HgCl_4^{2-} (forme moins bioaccumulable car chargée).

Comme tous les métaux traces (Sunda, 1998), Hg_{II} et MMHg vont réagir avec les infrastructures cellulaires. Le mercure inorganique va se complexer majoritairement avec certains constituants de la membrane cytoplasmique des microalgues tandis que le mercure organique restera dans la fraction soluble du cytoplasme. Cette distribution (63 % du MMHg et 9 % du Hg_{II} inorganique pour le cytoplasme) serait due à la plus grande affinité du Hg_{II} pour les groupements fonctionnels de la membrane (ex : groupements thiols des protéines, métalloprotéines). Le MMHg reste en solution ou du moins associé aux constituants du cytosol (Mason et al., 1996a; Mason et al., 1996b; Morel et al., 1998). Reinfelder et Fisher (1995) ont montré que la "compartmentation cellulaire" des métaux traces dans le phytoplancton influence fortement leur devenir dans la chaîne alimentaire. Les membranes phytoplanctoniques et leur matériel associé sont en grande partie excrétées par le zooplancton, tandis que la fraction cytoplasmique est majoritairement assimilée (Figure 3). Ce sont préférentiellement les métaux compartimentés dans le cytoplasme qui seront transférés au prédateur et ainsi bioamplifiés dans le réseau trophique. L'incorporation directe des métaux par les prédateurs à partir de la phase dissoute devient alors un mécanisme minoritaire (Riisgård & Hansen, 1990; Reinfelder & Fisher, 1991; Lawson & Mason, 1998).

D). Autres paramètres influençant "l'incorporation" : perméabilité et croissance cellulaire

Comme nous l'avons vu précédemment le pH et la salinité conditionnent l'absorption du mercure en contrôlant ses formes aptes à diffuser passivement à travers la membrane. Mason et al. (1996a) ont ainsi établi que l'absorption de Hg_{II} et MMHg, par la diatomée *Thassiosira weissflogii* est corrélée au coefficient de partition Dow ($\text{Dow} = \sum f_i (\text{Kow})_i$), avec

f_i = fraction molaire du Hg total présent sous la forme i), lui-même fonction du pH et de la salinité.

Une étude plus récente (Lawson & Mason, 1998) a mis en évidence l'influence de ligands présents en solution, tels que des sulfites, la cystéine ou la thiourée, sur la bioconcentration du MMHg par *Thassiosira weissflogii*. Il apparaît qu'une concentration croissante en MMHg-bisulfite induit une diminution relative de sa bioconcentration. A l'inverse, les complexes MMHg-cystéine et MMHg-thiourée voient leur assimilation augmenter en fonction de leurs concentrations croissantes. Ces résultats montrent que la pénétration du complexe à travers la membrane est aussi dépendante de sa perméabilité (fonction de la taille du complexe) et non pas uniquement de son K_{ow} (Mason et al., 1996a; Lawson & Mason, 1998). Bien que ce type de ligands jouent un rôle dans les mécanismes d'absorption, ils ne semblent pas influencer la distribution intracellulaire du métal. L'hypothèse d'interprétation est la suivante, lorsque le complexe traverse la membrane il se dissocie du fait de son nouvel environnement chimique, et le mercure ainsi libéré va s'associer avec les nouveaux ligands présents dans la cellule indépendamment du complexe initial. Dans ces conditions la complexation dans le milieu des formes bioaccumulables du mercure par des ligands, qu'ils soient de type organique ou inorganique, n'influencera pas directement sa future bioamplification (via le phytoplancton) par les copépodes (Lawson & Mason, 1998). La spéciation chimique conditionne donc la bioconcentration au niveau du premier niveau trophique seulement.

La concentration algale et par conséquent la dynamique des blooms phytoplanctoniques sont des variables entrant en ligne de compte dans la bioaccumulation des métaux. Ceci est mis en évidence par Riisgård et Hansen (1990) : la vitesse d'accumulation du mercure par la microalgue *Phaeodactylum tricorutum* est corrélée à la concentration algale. Ainsi, pour un milieu à faible concentration algale, il apparaît une efficacité d'assimilation du mercure ($\text{ng Hg}/10^6 \text{ cellules} \cdot \text{min}^{-1}$) supérieure à celle d'un milieu à forte concentration algale.

Par manque de données il est encore aujourd'hui difficile d'établir une liste exhaustive des paramètres physico-chimiques impliqués dans la bioconcentration du mercure par le phytoplancton. Il est cependant très intéressant de souligner que la chimie de l'eau contrôle avant tout la vitesse d'assimilation du mercure à la base de la chaîne alimentaire pélagique et n'a qu'un impact mineur sur les transferts trophiques subséquents.

III.1.2 La moule (*Mytilus edulis*) comme bioindicateur de la contamination du milieu marin par les métaux

A). Introduction

M. edulis est un bivalve marin utilisé en tant que bioindicateur de pollution par les métaux (Philipps, 1978; Cain & Luoma, 1986; Cossa, 1989). C'est une espèce ubiquiste, sédentaire, facile à récolter et qui surtout présente la propriété de concentrer les contaminants. Ces critères sont essentiels pour l'utilisation d'un organisme en tant que « bioindicateur quantitatif » (Langston & Spence, 1995).

La moule filtre l'eau de mer pour y puiser sa nourriture particulaire, c'est un organisme filtreur. Elle bioconcentre de nombreux métaux présents dans le milieu aqueux aussi bien à partir de l'eau (surtout au niveau branchial) qu'à partir de la phase particulaire (*via* la digestion de particules) (Gagnon & Fisher, 1997; Wang et al. 1995). La concentration des métaux dans le milieu n'est pas le seul facteur qui détermine les quantités de métaux bioaccumulés. De nombreux paramètres sont connus pour influencer le comportement des bivalves vis-à-vis des métaux en particulier leur absorption, assimilation et excrétion (Figure 4). Ces facteurs se répartissent en deux classes, les facteurs biotiques et les facteurs abiotiques. Parmi les facteurs biotiques on peut noter:

- La taille et le poids des individus ou paramètres allométriques (Cossa et al., 1980; Cossa & Rondeau, 1985; Cain & Luoma, 1986; Langston & Spence, 1995; Mikac et al., 1996; Stronkhorst, 1992)
- La part du phytoplancton dans la nourriture (Ward & Targett, 1989; Riisgård & Hansen, 1990; Stronkhorst, 1992; Langston & Spence, 1995; Wang et al., 1995; Wang & Fischer, 1996; Skei, 1996).
- Le temps de résidence des matières ingérées dans le système digestif (Bayne et al., 1989; Decho & Luoma, 1991; Decho & Luoma, 1994; Wang et al., 1995)
- Le sexe et les cycles de reproduction (Cossa et al., 1980; Langston & Spence, 1995)
- Les taux de ventilation (oxygénation de l'organisme).

Les facteurs abiotiques correspondent aux variations des paramètres environnementaux avec par exemple :

- Les variations saisonnières de plusieurs paramètres du milieu (Cossa et al., 1980; Cain & Luoma, 1986; Amiard et al., 1986; Langston & Spence, 1995), en particulier la température (Incze et al., 1980)
- Le carbone organique dissous (COD) et particulaire (COP) (Bochard, 1985)
- Les quantités de seston (particules en suspension organique et inorganique) (Widdows et al., 1979; Incze et al., 1980; Bayne et al., 1989)
- Les substances humiques et fulviques (Dechos & Luoma, 1994; Gagnon & Fischer, 1997)
- Le type de sédiments (Langston, 1986; Skei, 1992; Stronkhorst, 1992; Luoma, 1995; Mayer et al., 1996; Shaanning, 1996; Gagnon & Fischer, 1997)
- La part de la phase dissoute et particulaire dans la nourriture (Langston, 1986; Fisher & Reinfelder, 1995; Langston & Spence, 1995; Wang et al., 1995; Gagnon & Fischer, 1997)

Tous ces paramètres sont en interrelation et leurs influences respectives dépendent du métal considéré (Cain & Luoma, 1985; Amiard et al., 1986). Les listes présentées ci-dessus ne sont certes pas exhaustives.

B). Principaux paramètres influençant l'absorption et l'assimilation des métaux

L'absorption des métaux à partir de la phase dissoute se fait principalement *via* les branchies par un processus passif (non démontré) (Carpene et George 1881, cité par Wang et al., 1995), tandis que les métaux associés à la nourriture (particules en suspension) sont assimilés dans le tractus digestif (Wang et al., 1995; Decho & Luoma, 1991). La quantification des parts relatives des sources dissoutes et particulaires, ainsi que la prise en compte des facteurs (biotiques et abiotiques) influençant la bioaccumulation des métaux sont essentielles pour une interprétation des données de la surveillance. Nous allons donc successivement aborder les effets de chacun de ces paramètres interactifs afin de mieux décrire les mécanismes de la bioconcentration du mercure chez *M. edulis*.

B-1). Influence de la croissance et des variations saisonnières de taille et de poids

Les quantités de métaux concentrées dans les moules résultent de leur accumulation "nette" (incorporation moins excrétion), qui est elle-même fonction de la taille et du poids (cf. paragraphes 2-2 et 2-3). Les concentrations dans les tissus mous sont encore plus variables que les quantités puisque les variations de la masse des tissus se surimposent à celles de la quantité de métal dans l'organisme. Cette variation est ample au cours des saisons en particulier à cause du cycle qui inclut la gamétogenèse et la constitution de substances de réserves. Des paramètres de croissance comme la taille, le poids, l'âge, peuvent donc modifier la concentration en métaux chez la moule; il en est de même pour la maturité et le cycle sexuels, ainsi que pour les saisons (Cossa et al., 1980; Cain & Luoma, 1986; Amiard et al., 1986; Langston & Spence, 1995; Bayne et al., 1989, Mikac et al., 1996; Cossa & Rondeau, 1985; Stronkhorst, 1992). Les observations montrent toutefois des familles de comportement selon les métaux lorsque l'on examine les relations « concentration versus taille » (ou âge). Afin de quantifier ce phénomène, Boyden (1977, cité par Langston & Spence, 1995) propose une équation allométrique (cf. paragraphe 2-3).

De nombreuses études ont mis en évidence l'influence des saisons et de la répartition géographique sur la relation métal/taille chez la moule. Cossa et al. (1980) ont montré une relation nette entre les concentrations de différents contaminants métalliques (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn) dans la moule *M. edulis* et son poids, les petites moules présentant des concentrations plus élevées que les grandes. En effet, l'augmentation de la biomasse, lors des cycles de reproduction, se traduit par une dilution pondérale des métaux bioaccumulés. La ponte ne joue qu'un rôle direct mineur dans les processus de décontamination. Les pentes des droites de régression « métal/taille » varient aussi selon les saisons et les sites de prélèvement. Une analyse de variance a permis de démontrer que les différences de poids comptent pour la plus grande part de la variabilité en fonction des saisons, tandis que les autres fluctuations peuvent être expliquées par les différences de stades de maturité sexuelle (Cossa et al. 1979, cité par Cossa et al., 1980). Amiard et al. (1986) ont montré que les concentrations maximales en métaux (Cd, Pb, Cu et Zn) dans les moules apparaissaient en hiver et au début du printemps. En résumé, ces variations saisonnières sont la conséquence d'une combinaison de facteurs directement corrélés au poids (cycles sexuels, abondance de nourriture, température) mais aussi d'autres, indépendants, tels que la modification du cycle biogéochimique et de la biodisponibilité des métaux.

B-2). Cas du mercure

La bioconcentration du mercure est, comme pour les autres métaux, fonction des paramètres allométriques. En effet, le changement de poids d'une moule durant l'année peut induire jusqu'à 300% de différence dans l'évaluation des quantités de mercure bioconcentrées (Cossa & Rondeau, 1985). Mikac et al. (1996), ont établi des corrélations entre les quantités de mercure total et organique, le poids, la taille et l'âge des moules *Mytilus galloprovincialis*. Le monométhylmercure apparaît comme étant très bien corrélé avec le poids de la coquille, le poids humide et le poids sec. On note alors une augmentation des quantités de MMHg en fonction du poids des tissus mous et aussi du poids de coquille, mais aussi une diminution des concentrations en MMHg avec des poids secs croissants. Ceci traduit que l'accumulation de MMHg est moins rapide que la croissance des tissus mous; on assiste à une dilution pondérale.

Selon Mikac et al. (1996) seulement 1% du mercure total et entre 20 et 50% du monométhylmercure contenus dans l'eau filtrée par les moules sont assimilés et bioconcentrés. L'efficacité d'assimilation du MMHg est donc 20 à 50 fois supérieure à celle du mercure inorganique. L'influence des saisons induit un maximum de la bioconcentration en hiver et au début du printemps par perte pondérale. Ces résultats confirment ceux d'études antérieures (Cossa et al., 1980; Cossa & Rondeau, 1985; Riisgård et al., 1985). D'après Cossa & Rondeau (1985), la taille croissante des moules *M. edulis* induit une diminution des concentrations de mercure total. La dilution pondérale mais aussi des changements dans le métabolisme des moules, particulièrement les cycles de reproduction (Cossa et al., 1980; Langston & Spence, 1995) selon l'âge et les saisons, sont à l'origine des fluctuations observées. Les coefficients de régression des relations « mercure/taille » varient en fonction du temps mais aucune accumulation nette du mercure total avec l'âge n'est remarquée. C'est en été que les concentrations minimales chez les moules sont observées, ceci étant probablement lié à l'augmentation rapide des substances de réserve (Cossa & Rondeau, 1985). Riisgård et al., (1985) montrent qu'il existe une diminution relative du taux d'accumulation du mercure avec le poids des moules suite à la diminution, d'une part, de la filtration "poids-dépendante" et, d'autre part, du rapport surface/volume en fonction de l'augmentation de la taille des moules.

Il est donc indispensable de prendre en considération l'influence de la taille, du poids et de l'âge de *M. edulis* lorsque le bivalve est utilisé en tant que bioindicateur d'une contamination par le mercure. De la même façon, les variations biologiques et géochimiques liées aux cycles des saisons devront être prises en compte.

B-3). Influence des processus de digestion sur l'efficacité d'assimilation des métaux

La physiologie de la digestion conditionne en grande partie l'efficacité d'assimilation des métaux présents dans la nourriture, le seston. Ce dernier est constitué de particules plus ou moins assimilables : les bactéries, le phytoplancton et le trypton. En accord avec les modèles bioénergétiques, la bioconcentration est fonction des flux entrants et sortants des métaux contenus dans les phases dissoute et particulaire (Wang et al., 1995). Les flux entrants et sortants sont dépendants des processus digestifs (Wang et al., 1995). Chez *M. edulis*, ainsi que chez de nombreux bivalves, la digestion s'organise en deux étapes distinctes appelées digestion extracellulaire et digestion intracellulaire (Purchon, 1971; Owen, 1974; Bayne & Newell, 1984 cités par Wang et al., 1995). La digestion extracellulaire se produit dans l'estomac après ingestion de la nourriture, les particules y sont dégradées par des enzymes extracellulaires. Les produits de dégradation sont alors soumis à la digestion intracellulaire dans la glande digestive. Dans cette dernière, des cellules phagocytaires vont poursuivre la dégradation des petites particules provenant de la phase extracellulaire. Ces deux types de digestion ont une incidence sur le temps de résidence ("Gut Passage Time" ou GPT) dans le système digestif (Decho & Luoma, 1991 et 1994). Plus la part de digestion intracellulaire (par rapport à la part de digestion extracellulaire) est importante plus le temps de résidence est grand et plus l'efficacité d'assimilation augmente (Bayne et al., 1989; Decho & Luoma, 1991; Decho & Luoma, 1994; Wang et al., 1995; Gagnon & Fisher, 1997). L'inverse est observé avec une digestion majoritairement extracellulaire, qui induit un GPT court et une faible efficacité d'assimilation.

La qualité et la quantité de nourriture sont les principaux facteurs qui vont conditionner le temps de résidence dans le système digestif ainsi que les parts relatives des digestions intra et extracellulaires. L'efficacité d'assimilation qui va en résulter, telle que celle des métaux contenus dans le matériel ingéré, s'en trouvera modifiée. L'étude menée par Wang et al. (1995), basée sur la technique du "pulse-chase feeding radiotraceurs multimarqués", a permis de prouver l'effet de la quantité algale ingérée sur l'efficacité

d'assimilation de différents métaux, ceci en mesurant le GPT. Il apparaît qu'avec des concentrations algales croissantes (2.10^4 à 3.10^6 cell.ml⁻¹, conditions normales et de bloom), la vitesse d'ingestion augmente tandis que le GPT et l'efficacité d'assimilation des métaux contenus dans les microalgues diminuent.

Avec une concentration algale importante la digestion intracellulaire n'est plus apte à digérer tout le matériel arrivant de l'estomac. La nourriture en excès est directement excrétée sous forme de fèces qui sont qualifiés de "pseudofèces" (Widdows et al., 1979). L'efficacité d'assimilation du métal dans de telles conditions est dépendante du métal considéré (Wang et al., 1995). Le temps de résidence moyen d'un métal non assimilé dans le tractus digestif de *M. edulis* est de 70h.

La compartimentation du métal dans les cellules phytoplanctoniques, bien que sans effet sur sa vitesse d'ingestion, va induire des efficacités d'assimilation (EA) différentes. La fraction cytoplasmique subit une digestion intensive (forte EA) et la fraction membranaire une digestion extracellulaire (faible EA) (Wang et al., 1995; Wang & Fisher, 1996). Compte tenu de la distribution du mercure dans le phytoplancton (paragraphe 1-3-3), il devient capital de tenir compte de cette partition digestive (digestion intra ou extracellulaire) pour comprendre les mécanismes de bioconcentration du mercure chez la moule.

L'espèce de microalgue ingérée influence aussi le type de digestion. D'après Wang et Fisher, (1996), les chlorophycées procèdent par un GPT court tandis que les diatomées et les dinoflagellés sont retenus plus longtemps et sont assimilés avec une meilleure efficacité. La nourriture chez *M. edulis* n'est pas exclusivement composée par du phytoplancton mais aussi de matières en suspension détritiques, organiques ou minérales (Widdows et al., 1979; Incze et al., 1980; Bayne et al., 1989) et des sédiments resuspendus (Langston, 1986; Luoma, 1986; Stonkhorst, 1992; Mayer et al., 1996; Shaanning et al., 1996, Skei, 1996; Gagnon & Fisher, 1997).

B-4). Effet des quantités de seston sur la digestion et l'assimilation

Le seston correspond aux matières en suspension (phase particulaire) qui sont présentes en quantités importantes, mais variables, dans les écosystèmes côtiers et estuariens (Widdows et al., 1979; Incze et al., 1980; Bayne et al., 1989). Entre 5 et 30 % du seston est sous forme de matière organique; ces pourcentages sont fonctions des saisons et de la

resuspension (Widdows et al., 1979). De nombreuses études ont porté sur l'influence des concentrations en seston sur le comportement nutritionnel des moules (Winter, 1973 - Foster-Smith, 1975 - Navaro & Winter, 1982, cités par Bayne et al., 1989).

M. edulis est un organisme filtreur non sélectif, ses branchies retiennent toutes les particules supérieures à 2-5 μm avec 100% d'efficacité (Widdows et al., 1979). A de faibles concentrations en particules (0,25 à 1 mg.L^{-1}), tout le matériel filtré est transporté vers la glande digestive (digestion intensive). Après assimilation le matériel est rejeté sous forme de "fèces glandulaires" (Thompson & Bayne, 1972 et 1974, cités par Widdows et al., 1979). Quand la concentration en seston augmente la glande digestive (diverticula) ne peut plus digérer tout la nourriture, l'excès est rejeté, *via* l'intestin sous, forme de "fèces intestinaux"; l'efficacité d'assimilation est alors réduite. Avec des concentrations encore plus importantes en particule, la vitesse d'ingestion augmente jusqu'à un certain seuil et le matériel supplémentaire filtré se trouve directement rejeté sous forme de "pseudofécès" sans qu'il ait pénétré le système digestif et sans qu'il soit ni digéré, ni assimilé (Foster-Smith, 1974, cité par Widdows et al., 1979) (Figure 5). Chez *M. edulis*, la vitesse d'ingestion augmente donc, avec l'augmentation des concentrations en seston, jusqu'à atteindre une valeur asymptotique correspondant à la production des pseudofécès. La concentration en particule correspondante est de 7 mg.l^{-1} environ (Bayne et al., 1989).

La bioconcentration des métaux associés aux particules en suspension ne sera pas directement, ni exclusivement conditionnée par la quantité de seston filtré ou ingéré, il a ainsi été mis en évidence que l'efficacité d'assimilation en fonction des quantités de seston est dépendante du métal. (Wang & Fisher, 1996). La qualité des matières en suspension, (comme le pourcentage en matières organiques ou la taille des particules) (Widdows et al., 1979; Bochard, 1985; Langston, 1986; Bayne et al., 1989) est très importante. Dans le cas du mercure peu de résultats sont disponibles concernant le seston et son impact sur la bioconcentration du métal; il apparaît malgré tout que la biodisponibilité du MMHg contenu dans la nourriture particulaire est supérieure à celle du mercure inorganique (Gagnon & Fisher, 1997).

B-5). influence de la nature des particules sur biodisponibilité et la bioconcentration du mercure

La biodisponibilité des métaux liés aux particules est très importante car elle conditionne leur introduction dans la chaîne alimentaire *via* les organismes benthiques (Gagnon & Fisher, 1997). La biodisponibilité est difficile à déterminer car bien que les particules piègent les métaux, ils présentent de nombreux sites de fixation différents avec des interactions métal-sédiments plus ou moins fortes (Luoma 1989, cité par Gagnon & Fisher, 1997).

Pour être assimilés par les bivalves, les métaux doivent être en solution dans l'intestin (Wang et al., 1995; Gagnon & Fisher, 1997). Or le mercure est fortement lié aux particules (Skei, 1996; Shaanning, 1996; Gagnon & Fisher, 1997), sa biodisponibilité et son assimilation au sein de l'intestin sont donc théoriquement faibles. Le monométhylmercure est caractérisé par des associations avec les particules moins fortes que celles du mercure inorganique (D'Itri 1990, cité par Gagnon & Fisher, 1997). Langston (1986) montre que les quantités de mercure dans les organismes benthiques sont proportionnelles à celles trouvées dans les particules et que la biodisponibilité du métal est inversement proportionnelle aux quantités de matières organiques contenues dans ces mêmes particules.

D'autres facteurs géochimiques, tels que les sorptions du mercure sur les oxydes de fer et de manganèse, seront à prendre en considération (Langston, 1986). Un autre paramètre intéressant est mis en évidence par Shaanning et al., (1996); les concentrations en mercure dans les organismes benthiques augmentent quand les particules sont enrichies par du matériel algal. Le changement de comportement nutritionnel pourrait être à l'origine de cette plus grande bioconcentration.

Selon Gagnon et Fisher, (1997), on note que l'efficacité d'assimilation du mercure inorganique par *M. edulis* en fonction de différents types de particules, est comprise entre 1 et 9 % tandis que celle du monométhylmercure est toujours supérieure à 30 % atteignant même 87 %. Les résultats de Mikac et al. (1996) sont en accord avec ceux de Gagnon et Fisher, (1997), ils montrent en effet que l'efficacité du MMHg est 20 à 50 fois supérieure à celle du mercure inorganique. De même ceux de Riisgård et al. (1996) qui montrent une accumulation du mercure inorganique 15 fois inférieure à celle du monométhylmercure. Ceci est observé malgré une vitesse d'incorporation du mercure inorganique 4,4 fois supérieure à celle du MMHg.

Il est prouvé que la complexation avec des matières organiques induit une diminution de la biodisponibilité et de la bioconcentration du mercure total chez les bivalves (Langston, 1986). Cette observation est reprise en détail par Gagnon et Fisher (1997). Ils montrent, tout d'abord, que l'adsorption de matières organiques (représentée par des acides fulviques) sur les particules sédimentaires (argiles, hydroxydes de fer et de manganèse, silice et sédiments naturels) a pour conséquence une augmentation de la sorption de Hg_{II} inorganique et de MMHg, avec Hg_{II} qui présente les plus fortes adsorptions et donc la plus faible capacité à être désorbé au sein du tractus digestif. Bien que la désorption du MMHg soit aussi faible, une corrélation est établie entre la désorption du MMHg, dans les conditions acides du système digestif et son efficacité d'assimilation. Cette corrélation n'apparaît pas pour le mercure inorganique, ni pour d'autres métaux traces tels que Ag, Cd et Co, qui sont très fortement liés aux particules.

Gagnon et Fisher (1997) montrent que la présence de matière organique sur les particules induit une augmentation de l'efficacité d'assimilation du monométhylmercure quel que soit le type de particule. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les particules en question subissent une digestion intracellulaire qui induit une forte efficacité d'assimilation. Une diminution de l'assimilation est observé pour le mercure inorganique. Les auteurs montrent aussi que le MMHg associé aux particules inorganiques est digéré par voie extracellulaire tout en présentant une assimilation supérieure au mercure inorganique.

En résumé, le monométhylmercure peut-être bioconcentré par la moule à partir de n'importe quel type de particule et ceci avec une efficacité supérieure au mercure inorganique. Les matières organiques permettent une plus grande assimilation du MMHg mais diminuent celle de Hg_{II} inorganique. La biodisponibilité du MMHg semble meilleure que celle du Hg_{II} , mais ceci reste à vérifier et à éventuellement corrélérer à l'assimilation respective de ces deux groupes d'espèces chimiques dans le système digestif des moules.

B-6). Parts respectives du dissous et du particulaire

La source principale du mercure (phase dissoute ou particulaire) reste encore à déterminer (Gagnon & Fisher, 1997). Des travaux antérieurs ont montré que les moules sont capables, par les branchies, de bioaccumuler le mercure présent en phase dissoute (Cunningham & Tripp, 1975 - Fowler et al. 1978; cités par Gagnon & Fisher, 1997). Mais les

concentrations utilisées dans ces expériences dépassaient de loin celles observées dans l'environnement, les résultats restent donc sujet à caution.

Le mercure est en très grande part associé aux matières en suspension, particulièrement dans les écosystèmes côtiers ou estuariens où les eaux sont très turbides. La part de mercure dissous dans de tels environnements est presque négligeable face au mercure particulaire. Ceci étant, il est impossible de négliger le mercure dissous dans les processus de contamination de la chaîne alimentaire (Fisher & Reinfelder, 1995). Gagnon et Fisher (1997) ont établi que *M. edulis* est capable d'assimiler le MMHg dissous avec une meilleure efficacité (2 fois plus) que le Hg_{II} dissous. Cette différence est, toutefois, moins importante que celle observée entre MMHg et Hg_{II} inorganique particulaires. Les concentrations impliquées sont ici en accord avec les concentrations environnementales. Il est aussi important de noter que l'ajout de matières organiques (sous forme d'acides fulviques) à la phase dissoute induit une diminution de la biodisponibilité du mercure (Pelletier, 1995; Campbell, 1995; Gagnon et Fisher, 1997). Bien que les matières humiques et fulviques permettent le maintien du mercure en phase dissoute, la majeure partie du métal, dont sa forme la plus bioaccumulable, MMHg, est associée aux particules en suspension et sédimentaires. La biodisponibilité du mercure sera conditionnée par sa répartition entre les phases dissoutes et particulaires.

C) Modèles mathématiques (Fisher & Reinfelder, 1995)

Afin de rendre compte des mécanismes de bioconcentration il faut définir le facteur de concentration comme étant :

$$CF = \mu\text{g.g}^{-1} \text{ métal dans l'animal} / \mu\text{g.g}^{-1} \text{ métal dans l'eau de mer}$$

L'absorption d'un métal par un bivalve peut se faire à partir des phases dissoute et particulaire. Fisher & Reinfelder (1995) propose ainsi cette équation, qui est dérivée des modèles de bioamplification (voir note 1 plus haut dans le texte) de Thoman :

$$CF_h = CF_{hw} + f.CF_{pp}$$

avec, CF_h : facteur de concentration dans l'herbivore

CF_{hw} : facteur de concentration à partir de la phase dissoute

CF_{pp} : facteur de concentration à partir du phytoplancton

et avec, $f = (AE.I) / (K+G)$

I : la vitesse d'absorption, dépendante de la taille (par jour)

AE : L'efficacité d'assimilation

K : constante de vitesse du "turn-over" du métal dans l'animal

G : constante de vitesse de croissance (par jour)

On peut aussi écrire

$$CF_h = CF_{hw} + CF_{ing}$$

avec CF_{ing} : facteur de concentration à partir de la nourriture

$$CF_{hw} = U / K_w$$

avec U : constante de vitesse d'absorption du métal à partir de la phase dissoute, en fonction de la taille et par jour.

K_w : constante de vitesse de perte du métal accumulé à partir de la phase dissoute.

Remarque : Il est important de distinguer la vitesse d'absorption de l'efficacité d'assimilation. Un métal peut-être absorbé rapidement tout en étant peu assimilé.

La concentration d'un métal-trace dans un bivalve augmente en fonction du temps et peut être décrite ainsi :

$$dC / dt = \beta S - Kt$$

avec C : concentration du métal dans l'animal, en fonction du poids $\mu\text{g.g}^{-1}$

β : constante de vitesse d'incorporation

S : concentration du métal dans la phase dissoute

K : constante de vitesse d'excrétion

t : temps

A $t=0$, $C=C_0$, l'équation précédente peut alors s'écrire :

$$C_t = [(\beta S / K).(1 - e^{-Kt})] + C_0 e^{-Kt}$$

ou

$$C_t = \{S.[CF_{hw} + f.CF_{pp}] (1 - e^{-Kt})\} + C_0 e^{-Kt}$$

L'équation précédente rend compte de l'accumulation d'un métal en fonction du temps et de sa distribution entre la phase dissoute et la nourriture sachant que les formes biodisponibles seront présentes dans ces deux phases.

Afin de quantifier la relation entre les quantités de métaux et le rapport poids/âge, Boyden (1977, cité par Langston & Spence, 1995) propose une équation allométrique suivante :

$$Y = \alpha \cdot W^\beta$$

avec Y : quantité d'un métal

W : poids de l'individu

α et β : constantes

L'équation linéaire qui en découle est :

$$\log Y = \log \alpha + \beta \log W$$

Afin de normaliser ces résultats il est nécessaire de ramener la quantité de métal à 1g de poids sec et donc de transformer l'équation précédente en :

$$Y' = Y/W = \alpha W^\beta / W = \alpha W^{\beta-1}$$

La matière organique contenue dans les particules conditionne la biodisponibilité des métaux, afin de quantifier l'influence de ces matières organiques, Langston (1986), propose le modèle suivant :

$$[\text{Hg}] \text{ dans l'organisme } (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}) = [m \cdot (\text{Hg dans les particules } (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})) / (\% \text{ matière organique particulaire})] + b$$

avec m et b égaux respectivement à 2,08 et 0,17 pour *M. edulis*

D). Sommaire

Mercure inorganique et mercure méthylé sont bioconcentrés (voir note 1) par les organismes aquatiques, en particulier la moule. La bioamplification (voir note 1) est surtout le fait du méthylmercure. Chez la moule le facteur de bioconcentration de cette molécule est d'environ 10^4 à 10^5 par rapport à sa concentration dans l'eau. Comment s'explique ce processus ?

Le niveau de concentration atteint par un élément au cours de la vie d'un organisme dépend de ses vitesses d'entrée et de sortie. L'entrée, à partir du milieu ambiant ou de la

nourriture, est réglée par la biodisponibilité, c'est-à-dire l'abondance de certaines espèces chimiques aptes à pénétrer dans les cellules; la sortie est globalement fonction inverse de la stabilité des associations de l'élément avec les constituants de la cellule. Il y a bioaccumulation au cours de toute la vie des organismes mais en particulier chez les individus adultes dès que la croissance des tissus n'est plus là pour jouer le rôle de dilution.

Pour les métaux divalents la pénétration dépend le plus souvent d'un mécanisme de transport activé par un médiateur chimique ou d'une aptitude à former des composés apolaires qui, grâce à leur caractère lipophile, diffusent de façon passive au travers les membranes. La capacité des métaux divalents à rester piégés dans la cellule dépend, quant à elle, de leur affinité pour les fonctions complexantes intracellulaires en particulier les acides aminés et les protéines. Le mercure se distingue des autres métaux par l'existence de plusieurs espèces chimiques neutres stables dans les milieux aquatiques. Dans le cas du méthylmercure, l'abondance des espèces neutres stables facilite la pénétration et son affinité pour les protéines favorise la rétention; il y a bioaccumulation et bioamplification.

Dans le phytoplancton, qui constitue la nourriture essentielle de la moule, le mercure inorganique semble largement retenu au niveau de la membrane alors que le mercure méthylé est incorporé au cytosol. Cette sélectivité se transmet au consommateur (la moule) et est à l'origine de la bioamplification préférentielle du mercure sous sa forme méthylée.

Nous avons abordé les nombreux paramètres (biotiques et abiotiques) qui conditionnent la biodisponibilité du mercure et ses mécanismes de bioconcentration à partir de la nourriture (plancton ou trypton) chez *M. edulis*. Tout d'abord, la bioconcentration du mercure inorganique et du méthylmercure par le phytoplancton est fonction des concentrations relatives en Hg_{II} inorganique et en CH_3Hg dans le milieu et des proportions respectives de leurs formes liposolubles (complexes chlorés neutres). Le transfert aux consommateurs secondaires ainsi qu'aux différents prédateurs dépend directement de l'efficacité d'assimilation (fonction de la compartimentation cellulaire dans le phytoplancton). La chimie de l'eau contrôle donc avant tout la vitesse d'assimilation du mercure à la base de la chaîne alimentaire pélagique et n'a qu'un impact indirect sur les transferts trophiques subséquents. Ensuite, nous avons discuté des différentes variables influençant la bioaccumulation, ces variables sont pour la plupart en interrelation. Parmi ces variables, les processus digestifs, fonction de la qualité et des quantités de particules filtrées, jouent un rôle fondamental dans les processus de bioconcentration chez la moule. Avec de fortes concentrations en seston, le système digestif de la moule réduit son efficacité d'assimilation.

La composition chimique des particules a aussi un impact sur la bioconcentration. C'est ainsi que le monométhylmercure qui peut être bioconcentré à partir de n'importe quel type de particule (vivante ou non), voit son assimilation augmenter avec une teneur croissante en matières organiques. Alors que l'efficacité d'assimilation du monométhylmercure est supérieure à celle du mercure inorganique, la présence de matière organique dans les particules induit une diminution de la bioconcentration du mercure inorganique. La biodisponibilité du MMHg semble donc meilleure que celle de Hg_{II} . A ces précédents exemples se rajoutent d'autres paramètres essentiels tel que l'ensemble des paramètres allométriques (ex. variations saisonnières de taille et de poids, les cycles sexuels), chacun d'entre eux influençant directement ou indirectement la bioconcentration. Afin de rendre compte de l'influence de tous ces facteurs (biodisponibilité, spéciation, assimilation, croissance, reproduction, etc.), un modèle numérique semble adéquat. Il en existe aujourd'hui qui pourraient être adaptés à la moule et aux conditions trophiques du littoral français en particulier en baie de Seine qui devrait permettre une meilleure exploitation des données du Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Amiard, J. C., Amiard-Triquet, C., Berthet, B. and Métayer, C. 1986. Contribution to Ecotoxicological study of Cadmium, Lead, Copper and Zinc in the mussel *Mytilus edulis*. Mar. Biol., 90 : 425-431
- Amyot, M., Gill, G. and Morel, F.M.M., 1997. Production and Loss of Dissolved Gaseous Mercury in Coastal Seawater. Environ. Sci. Technol., 31 : 3606-3611
- Bayne, B. L., Hawkins, A. J. S., Navarro, E. and Iglesias, I. P. ,1989. Effect of seston concentration on feeding, digestion and growth in the mussel *Mytilus edulis*. Mar. Biol., 55 : 47-54
- Bochard, T. 1985. Relationships between carbon and cadmium uptake in *Mytilus edulis* . Mar. Biol. 85 : 233-244
- Boudou A. and Ribeyre F. 1997. Mercury in the food web: accumulation and transfer mechanisms. Metal Ions Bio. Syst., 34 : 289-319
- Cain, D. J. and Luoma, S. N. 1986. Effect of seasonally changing tissue weight on trace metal concentration in the bivalve *Macoma balthica* in San Francisco Bay. Mar. Ecol. Prog. Ser., 28 : 209-217
- Campbell, P. G. C. (1995) in, Metal speciation and Bioavailability in Aquatic Systems; Tessier, A., Turner, D. R., Eds : John Wiley; Chichester, 1995. pp : 45-97
- Choi, S.C., Chase, Jr. T. and Bartha, R. 1994. Enzymatic catalysis of mercury methylation by *Desulfovibrio desulfiricans* LS. Appl. Environ. Microbiol., 60 : 1342-1346
- Cossa, D., Bourget, E., Pouliot, D., Piuze, J. and Chanut, J. P. 1980. Geographical and seasonal variations in the relationship between trace metal content and body weight in *Mytilus edulis*. Mar. Biol., 58 : 7-14
- Cossa, D. and Rondeau, J-G. 1985. Seasonal, geographical and size-induced variability in mercury content of *Mytilus edulis* in an estuarine environment : a re-assessment of mercury pollution level in the estuary and gulf of St Laurent. Mar. Biol., 88 : 43-49

- Cossa, D., 1987. Le cadmium et le mercure en milieu côtier : Biogéochimie et utilisation du genre *Mytilus* comme indicateur quantitatif. IFREMER, Centre de Nantes, Thèse de Doctorat d'Etat, 383 pages
- Cossa, D., 1989. A review of the use of *Mytilus* spp. as quantitative indicators of cadmium and mercury contamination in coastal waters. *Oceanol. Acta*, 12: 417-432
- Cossa, D., Touchard, G., Bretaudeau, J., Bombled, B., Claisse, D. 1998. Teneurs en méthylmercure dans les mollusques du RNO en 1996. Rapport IFREMER R. int. DEL/98.13/Nantes. 21p. + annexes
- Decho, A. W. and Luoma, S. N. 1991. Time courses in the relation of food material in the bivalves *Potamocorbula amurensis* and *Macoma balthica* : significance to the absorption of carbon and chromium. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 78 : 303-314
- Decho, A. W. and Luoma, S. N. 1994. Humic and Fulvic acids : sink or source in the availability of metals in the marine bivalve *Macoma balthica* and *Potamocorbula amurensis* ?. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 108 : 133-145
- Fisher, N. S. and Reinfelder, J. R. in *Metal speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*; Tessier A., Turner D. R., Eds : John Wiley; Chichester, 1995, pp : 363-396
- Gagnon, C. and Fisher, N. S. 1997. Bioavailability of sediment bound methylmercury and inorganic mercury to a marine bivalve. *Environ. Sci. Technol.*, 31 : 993-998
- Gilmour, C.C., Henry, E.A. 1991. Mercury methylation in aquatic system affected by acid deposition. *Environ. Pollut.*, 71 : 131-169
- Gutknecht, J., and Tosteson, D.C. 1973. Diffusion of weak acids across lipid bilayer membranes : effects of chemical reactions in the unstirred layers. *Science*, 182 : 1258-1261
- Incze, L. S., Lutz, R. A. and Watling, L. 1980. Relationship between effect of environmental temperature and seston on growth and mortality of *Mytilus edulis* in a temperate northern estuary. *Mar. Biol.*, 58 : 147-156
- Langston, W. J. 1986. Metals in sediments and benthic organisms in the Mersey estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 23 : 239-261

- Langston, W. J. and Spence, S. K. in- Metal speciation and Bioavailability in Aquatic Systems; Tessier A., Turner D. R., Eds : John Wiley; Chichester, 1995, pp : 407-467
- Lawson, N. M. and Mason, R. P. 1998. Accumulation of Mercury in Estuarine food-chains. *Biochemistry*, 40 : 235-247
- Linqvist, O., Johnason, K., Aastrup, M., Anderson, A., Bringmark, L., Hovenius, G., Hakanston, L., Iverfeld, A., Meili, M., and Timm, B. in *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, 55 : 1-251
- Luoma, S. N. in *Metal speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*; Tessier A., Turner D. R., Eds : John Wiley; Chichester, 1995, pp : 407-467
- Luoma, S. N., Johns, C., Fisher, N. S., Steinberg, N. A., Oremland, R. S. and Reinfelder, J. R. 1992. Determination of selenium bioavailability to benthic bivalve from particulate and solute pathways. *Environ. Sci. Technol.*, 26 : 485-491
- Mason, R. P., Reinfelder, J. R., Morel, F. M. M. 1996a. Bioconcentration of Mercury and Methylmercury. *Water, Air and Soil Pollution*, 80 : 915-921
- Mason, R. P., Reinfelder, J. R., and Morel, F. M. M. 1996b. Uptake , toxicity and trophic transfert of mercury in coastal diatom. *Environ. Sci. Technol.*, 30 : 1835-1845
- Mason, R. P. et al. 1994. Biogeochemical cycling of elemental mercury : Anthropogenic influences. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58 : 3191-3198
- Mayer, L. M. et al.(1996). Bioavailability of sedimentary contaminants subject to deposit-feeder digestion. *Environ. Sci. Technol.*, 30 : 2641-2645
- Mikac, N., Kwokal, Z., Martincic, D. and Branica, M. 1996. Uptake of mercury species by transplanted mussels *Mytilus galloprovincialis* under estuarine conditions (Krka river estuary). *Science of the Total Environment*, 184 : 173-182
- Morel, F. M. M. et al. 1998. Chemical Cycle & Bioconcentration of Mercury. In Press
- Pelletier, E., in *Metal speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*; Tessier A., Turner D. R., Eds : John Wiley; Chichester, 1995 ,pp : 103-148

- Reinfelder, J. R. and Fisher, N. S 1991. The assimilation of elements by marine copepod. *Science*, 251 : 794-796
- Riisgård, H. and Hansen, S. 1990. Biomagnification of mercury in a marine grazing food-chain : Algal cell *Phaeodactylum tricorutum*, Mussels *Mytilus edulis* and Flounders *Platichthys flesus* studied by means of a stepwise-reduction-CVAA method. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 62 : 259-270
- Riisgård, H. U., Kiørboe, T., Møhlenberg, F., Drabaek, I., and Madsen, P. P. 1985. Accumulation, elimination and chemical speciation of mercury in the bivalve *Mytilus edulis* and *Macoma balthica*. *Mar. Biol.*, 86 : 55-62
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P. M. and Imboden D.M. 1993. *Environ. Organ. Chem.* Wiley Interscience
- Shaanning, M. T., Hylland, K., Eriksen, D. Ø., Bergan, T. D., Gunnarson, J. S. and Skei, J. 1996. Interaction between eutrophication and contaminants. II. Mobilization and Bioconcentration of Hg and Cd from marine sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 33. n°1-6 : 71-79
- Simkiss, K. and Taylor, M. G. in *Metal speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*; Tessier A., Turner D. R., Eds : John Wiley; Chichester, 1995, pp : 1-39
- Skei, J. 1996. Interaction between eutrophication and contaminants. I. Principles, experimental design and synthesis. *Marine Pollution Bulletin*, 33.n°1-6 : 64-70
- Stronkhorst, J. 1992. Trends in pollutants in the blue mussel *Mytilus edulis* and flounders *Platichthys flesus* from two Dutch estuaries, 1985-190. *Marine pollution bulletin*, 24. n°5 : 250-258
- Sunda, W. G. 1998. Trace Metal Interaction with Marine Phytoplankton. *Biological Oceanography*, 6 : 411-442
- Tamar Barkay (Us Environmental Protection Agency) *Encyclopedia of microbiology-* vol 3. 1992

- Wang, W-X., Fisher, N. S. and Luoma, S. N. 1995. Assimilation of trace elements ingested by the mussel *Mytilus edulis* : Effects of algal food abundance. Mar. Ecol. Prog. Ser., 129 : 165-176
- Wang, W-X. and Fisher, N. S. 1996. Assimilation of trace elements by the mussel *Mytilus edulis* : Effect of diatom chemical composition. Mar. Biol., 125 : 715-724
- Ward, J. E. and Targett, N. M. 1989. Influence of microalgal metabolites on the feeding behavior of the blue mussel *Mytilus edulis*. Mar. Biol., 101 : 313-321
- Watras, C.J. and Bloom, N.S. 1992. Mercury and methylmercury in individual zooplankton : Implication for bioaccumulation. Limnol. Oceanogr., 37 : 1313-1318
- Widdows, J., Fieth, P. and Worrall, C. M. 1979. Relationship between seston, available food and feeding activity in the common mussel *Mytilus edulis*. Mar. Biol., 50 : 195-207

FIGURES

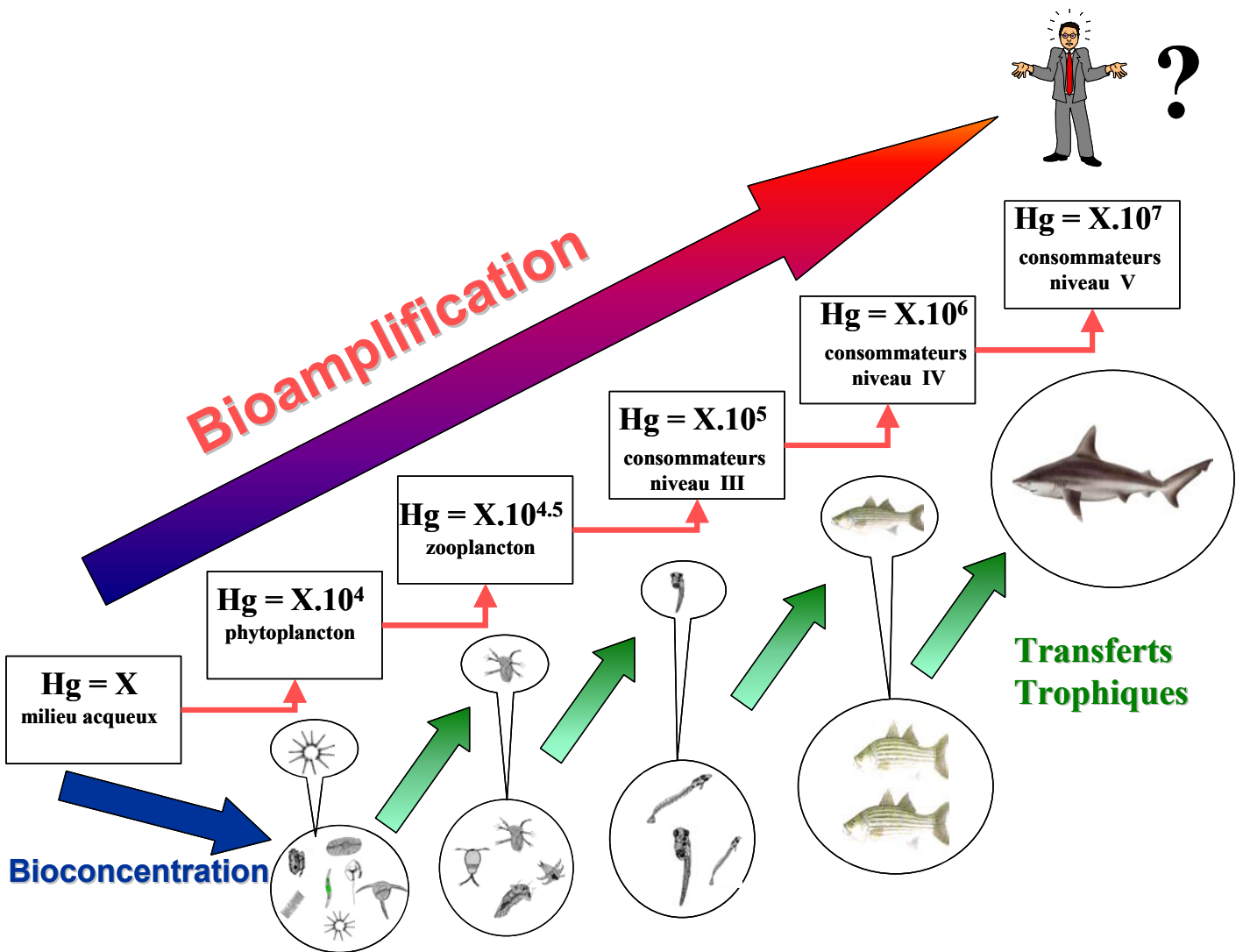
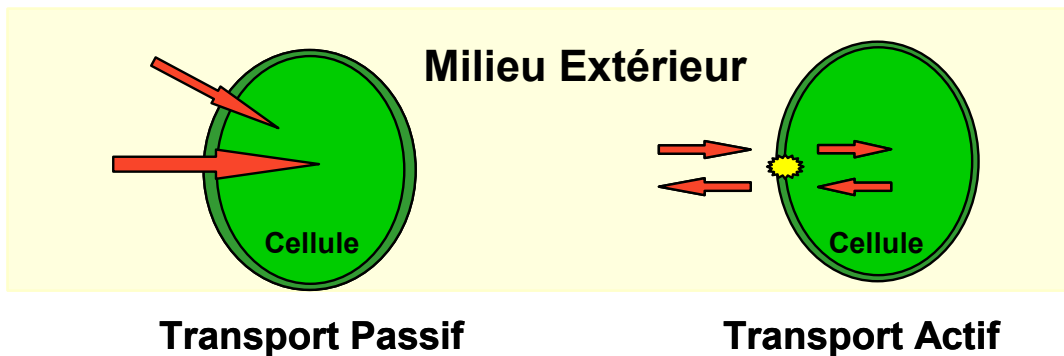


Fig. 1 : Schémas de bioamplification en milieu marin.

Deux modèles de transport chez un organisme unicellulaire



MODÈLE DE L'ION LIBRE

- Membrane cellulaire = site primaire d'interaction
- Formation complexe de surface,
{M-X-membrane}
- Équilibre rapide entre la solution & surface biologique
- Réponse

{M-X-membrane}

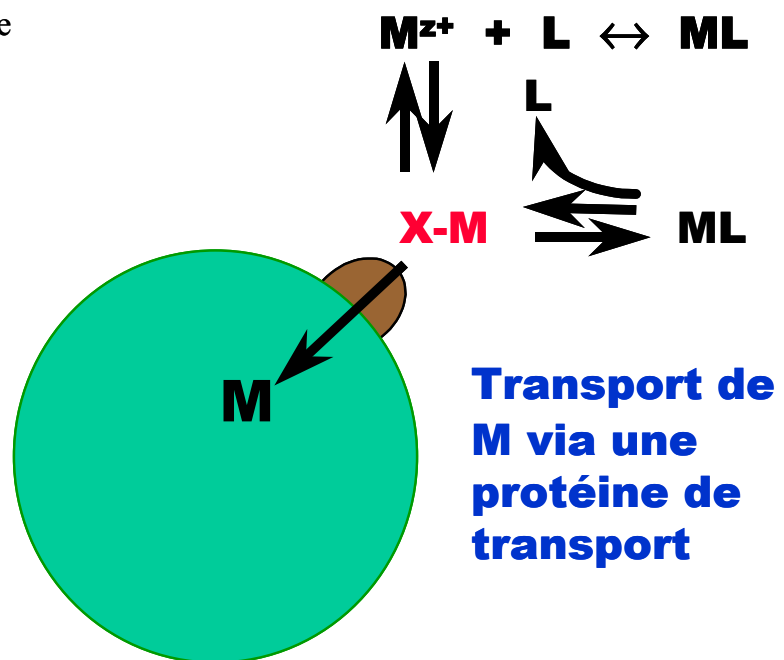


Fig. 2 : Modèles de transport d'un métal chez un organisme cellulaire. Adapté de : Cossa (1999) et Campbell (1999).

Distribution du mercure dans une algue unicellulaire et effet sur son transfert trophique

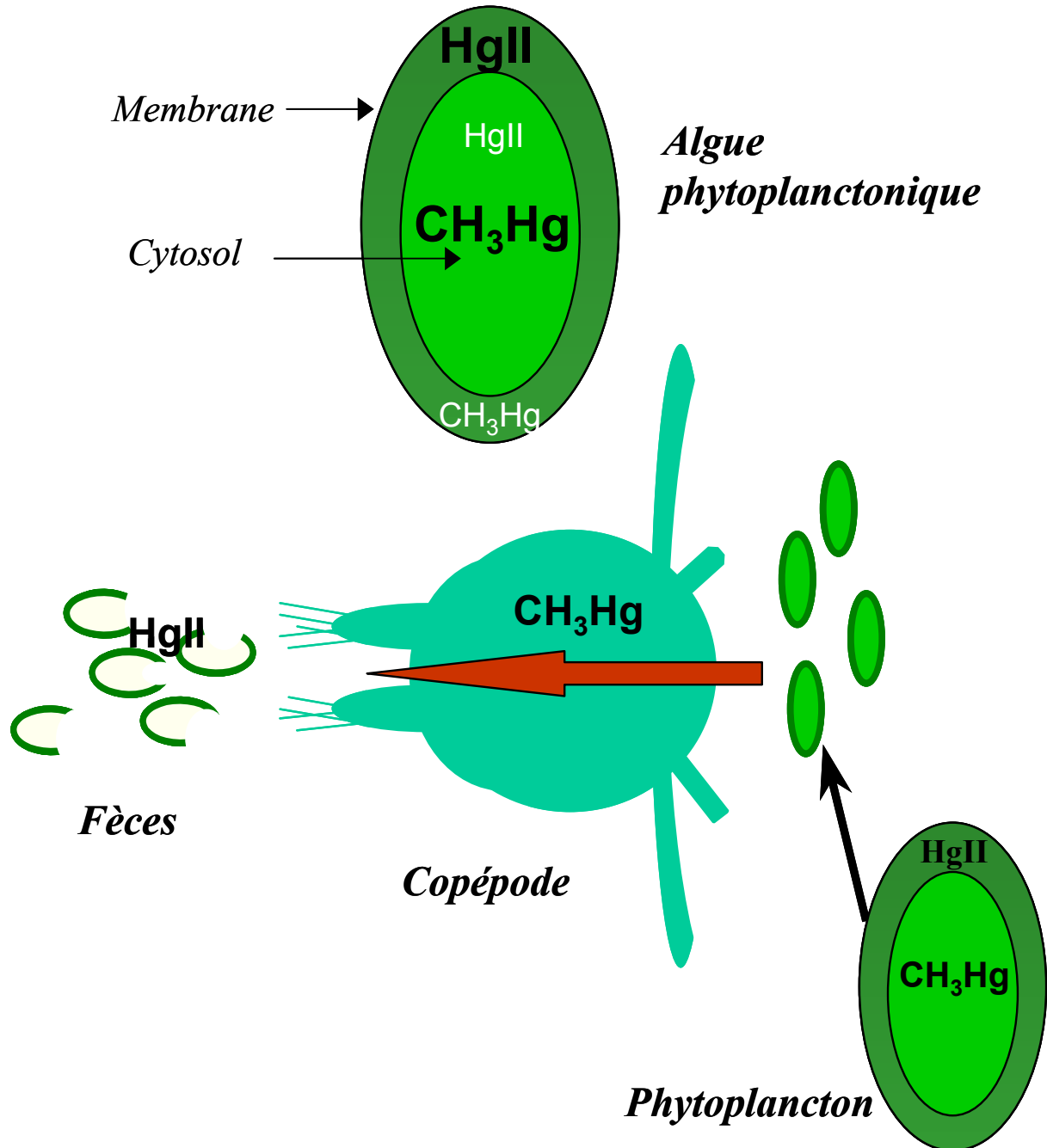


Fig. 3 : Distribution du mercure dans une algue unicellulaire et effet sur son transfert trophique. Adapté de : Mason et al. (1996) et Morel et al. (1998).

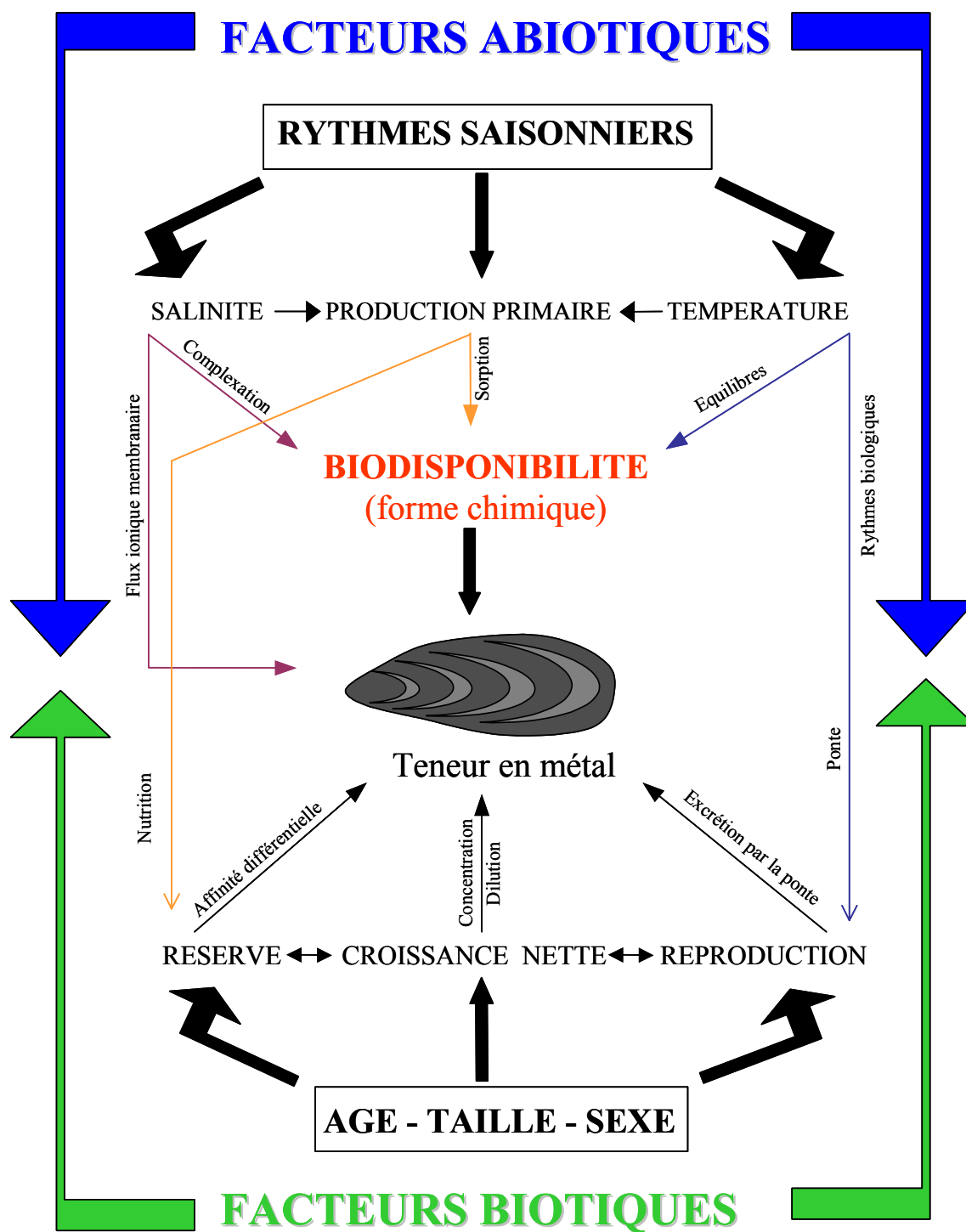


Fig. 4 : Paramètres biotiques et abiotiques conditionnant la bioconcentration chez la moule.
Adapté de : Cossa (1987).

Processus de digestion chez la moule

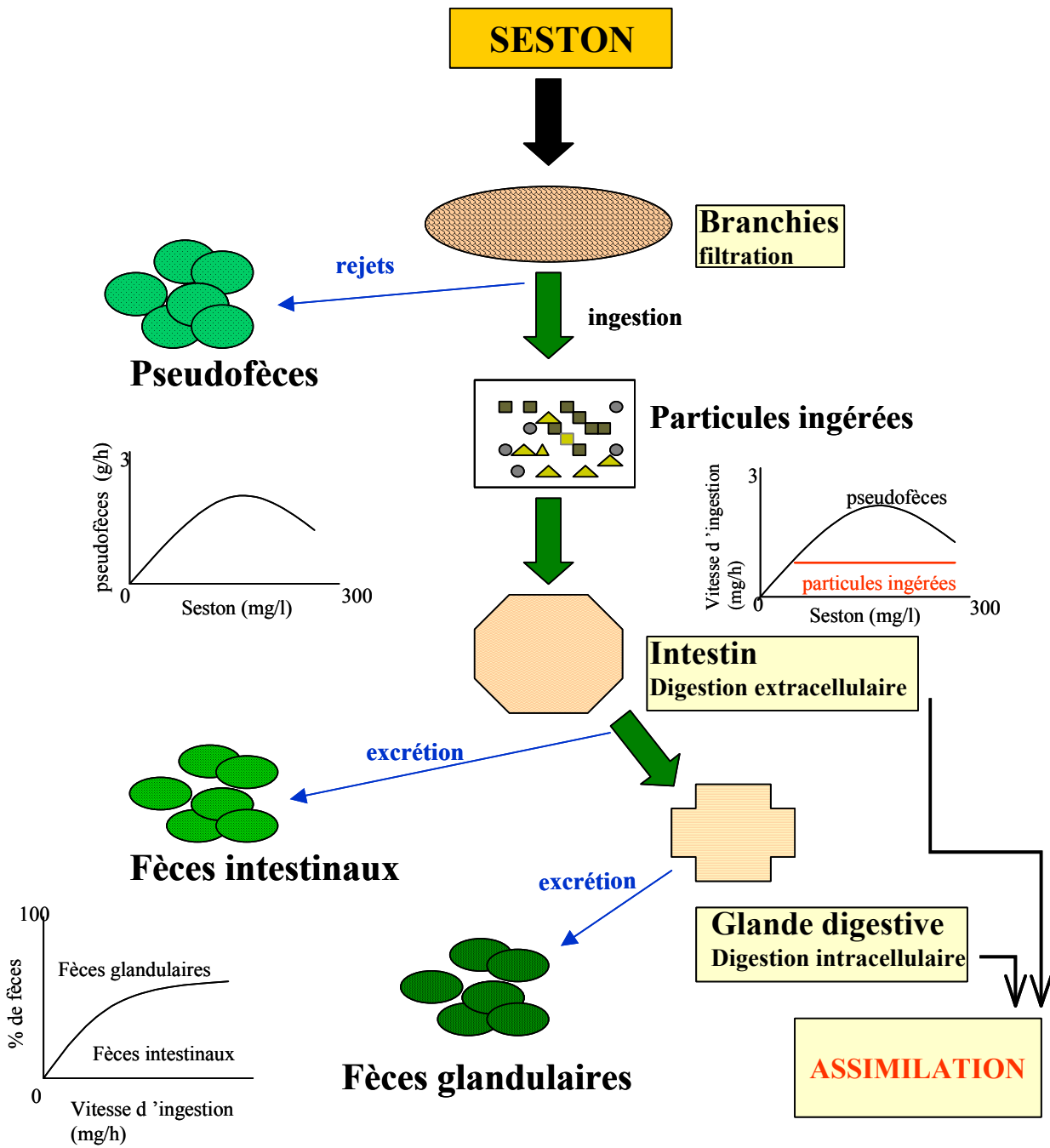


Fig. 5 : Processus de digestion chez la moule. Adapté de Widdows et al. (1979).

III-2 ARTICLE 4

Afin de comprendre le comportement du mercure au sein des eaux souterraines karstic du Pays de Caux, il faut tenir compte des différents cheminements que peuvent suivre les eaux avant d'atteindre la zone inter-tidale. Les émergences karstiques, caractérisées par des profils hydrogéologiques variés ainsi que le ruissellement de surface, sont les principales voies d'acheminement des eaux et du mercure, du karst vers le milieu côtier. Les émergences peuvent être caractérisées par (i) des eaux ayant lentement percolées à travers les couches successives du karst, comportant de fortes concentrations en mercure dissous et une faible charge en particule (site d'Etretat) et (ii) des eaux circulant rapidement à travers des couches fracturée, avec de faibles concentrations en mercure dissous et transportant d'importantes quantités de particules (site d'Yport). Le long du littoral, ces émergences forment de véritables « estuaires sous-marins ». Lors d'orage, les eaux de ruissellement apportent une part importante en mercure dissous et en matière particulaire directement à la frange littorale sans passer par les réseaux souterrains.

Indépendamment des différences de partition et de spéciation des les eaux souterraines (<1 psu), la distribution du mercure au niveau des zones de mélange (eaux d'émergences-eaux côtières) des « estuaires sous-marins » est similaire pour les deux sites étudiés. Ceci suggère que la dynamique de mélange lors des cycles tidaux favorise des échanges en les fractions dissoutes et particulaires du mercure. Le débit total en eaux souterraine se déversant à la zone côtière correspond à $80 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ce qui permet de qualifier la zone côtière du Pays de Caux, bien que chimiquement et physiquement particulier, d'environnement estuarien. Les concentrations en mercure dissous (réactif et total) dans les zones de mélange (> 1 psu) sont jusqu'à trois fois supérieures à celles de l'estuaire de la Seine pour des salinités équivalentes tandis que le rapport mercure réactif / mercure total est très comparable entre les deux sites. Contrairement à l'estuaire de la Seine où le mercure est piégé dans la zone de turbidité maximum, l'absence de cette zone pour les « estuaires sous-marins » du Pays de Caux permet au mercure d'aller fortement et directement contaminer la frange littorale.

Les variations des concentrations en mercure mesurées dans les moules se développant à proximité des émergences karstiques sont dues aux variations saisonnières de poids des tissus mous des mollusques. En s'affranchissant de ces paramètres biométriques, les concentrations en mercure dans les moules n'affichent plus de différence ni avec le site ni

avec la saison, ce qui est en accord avec la distribution du mercure dans les eaux des zones de mélange à partir desquelles les moules filtrent leur nourriture. Les fractions dissoutes et particulaires du mercure dans ces environnements sont des sources de mercure biodisponible pour les bivalves filtreurs. Ainsi, la spécificité des caractéristiques chimiques et hydrodynamiques de ces « estuaires sous-marins » joue un rôle prépondérant, plus grand que les apports fluviaux, dans la contamination par le mercure de la zone côtière du Pays de Caux.

III-2 ARTICLE 4

IMPACT OF GROUNDWATER DISCHARGES ON MERCURY PARTITION, SPECIATION AND BIOAVAILABILITY RELATIVE TO MUSSELS IN A COASTAL ZONE

Fabien, J. G. Laurier, Daniel Cossa and Emily Brévière

Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer, BP 21105, F.44311 Nantes cedex 03,
France

Abstract-The Mussel Watch program conducted along French coasts for the last 20 years indicates that the highest mercury concentrations in soft tissue of the blue mussel (*Mytilus edulis*) have occurred in the maritime Caux region (eastern part of Seine Bay on the south coast of the English Channel). No particulate mercury effluent has been reported in this region characterized by the presence of intertidal and submarine groundwater discharges. Freshwater inputs to the near-shore zone of the Caux region originate from recent atmospheric precipitation and come from three main sources: slow seepage from the Etretat springs, rapid passage through the karst (observable at Yport), and surface runoff *via* cliff waterfalls. The relative importance of these sources varies according to hydrologic conditions. Two groundwater emergence systems (Etretat and Yport) in the karstic coastal zone of the Caux region were sampled to study mercury distribution, partition and speciation from these sources. Samples were also collected to compare speciation changes during freshwater-seawater mixing between these “groundwater estuaries” and the adjacent Seine estuary. The mercury concentrations in soft tissue of mussels from the same areas were monitored seasonally at the same time. The groundwater springs showed similar total mercury concentrations for bulk water samples (HgT_{D+P}), but different total dissolved mercury (HgT_D) concentrations. Mean HgT_D was twice as high at Etretat as at Yport ($0.99 \pm 0.15 \text{ ng l}^{-1}$, $n = 18$, vs $0.44 \pm 0.17 \text{ ng l}^{-1}$, $n = 17$). Concurrently, the proportion of particulate mercury was 44

$\pm 10\%$ and $68 \pm 13\%$ at Etretat and Yport respectively. High concentrations were associated with strong surface runoff over short water pathways during storm periods, while low concentrations were associated with long groundwater pathways. Groundwater mercury speciation was predominantly inorganic, with very low total monomethylmercury concentrations ($\text{MMHg} < 5 \text{ pg L}^{-1}$) and high reactive-to-total mercury ratios in the dissolved phase ($\text{HgR}_D / \text{HgT}_D$: 44 - 95 %). This composition was closer to the typical range of rainwater than to river waters, which often show Hg_{II} -organic associations. The HgT_D distributions in the Yport and Etretat mixing zones (1-32 psu) were similar (mean: $0.73 \pm 0.21 \text{ ng l}^{-1}$) and higher than those measured in the adjacent Seine estuary (mean: $0.32 \pm 0.13 \text{ ng l}^{-1}$). The corresponding HgR_D concentrations were also twice as high (mean: $0.39 \pm 0.13 \text{ ng l}^{-1}$) as those measured in the adjacent Seine estuary mixing zone (mean: $0.14 \pm 0.05 \text{ ng l}^{-1}$). For the marine end-member ($> 32 \text{ psu}$), HgT_D concentrations and $\text{HgR}_D / \text{HgT}_D$ ratios were consistently high, showing similar values at Etretat, Yport and the adjacent part of Seine Bay because of the common origin of surface waters from the English Channel. In the absence of a high turbidity zone in these groundwater estuaries, HgT_D behaved conservatively. The concentrations, which remained relatively high in the mixing zone, varied in accordance with the levels found in freshwater sources. Conversely, because of mercury sorption onto suspended particles in the high turbidity zone at the head of the Seine estuary, a rapid decline to very low HgT_D concentrations was observed in the Seine estuary mixing zone. Consistently, total mercury concentrations in mussel soft tissues were lower in this environment than in groundwater estuaries. After adequate correction for biotic influence, the mercury contents of mussels from Etretat and Yport showed similar and invariable values, regardless of season, reflecting the comparable levels found in the different water sources.

Although observations have been made for many centuries, relatively little scientific study has been conducted concerning the magnitude and effects of direct groundwater flow into the sea, which occurs from springs and seeps in near-shore areas in many parts of the world. This process has been regarded as unimportant and quite difficult to measure, and most published studies have addressed water resource issues. However, direct groundwater discharge into the coastal zone has received increasing attention in recent years. It is now recognized that this process represents an important pathway for material transport (Burnett and Turner, 2001). The Scientific Committee on Oceanic Research (SCOR) and the Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone (LOICZ) Project of the International Geosphere-Biosphere Program (IGBP) have recently established a working group of experts to examine questions relating specifically to groundwater discharge in the coastal zone (Gordon and Boudreau, 1995; Gordon et al., 1996; Boudreau et al., 1996). Like surface water, groundwater flows along a gradient, thus entering directly into the sea wherever a coastal aquifer exists. Moreover, an aquifer can extend out for considerable distances from the shore underneath the continental shelf, with discharges into the ocean occurring at outcrop points. The measurement difficulties have not been solved, but progress is being made. While the magnitude of such discharge may be relatively minor in areas dominated by river flow, recent studies have shown that groundwater occasionally accounts for a significant fraction of freshwater inflow (Burnett and Turner, 2001; Moore, 1996; Cable et al., 1996). Because groundwater composition is typically different from that of the receiving coastal waters, submarine groundwater discharge may be important as a pathway for dissolved nutrients (Johannes, 1980; Corbett et al., 1999; Corbett et al., 2000). Previous studies have presented convincing evidence indicating that direct groundwater flow into the ocean can be significant for overall nutrient balance in some areas and that groundwater discharge may be important, at least in some cases, for geochemical budgets and ecological effects (Johannes, 1980; Moore, 1996).

Since 1979, the French Mussel Watch Program of the National Monitoring Network (Réseau National d'Observation, RNO) has sampled bivalve mollusks on a quarterly basis along French coasts and measured total mercury and methylmercury in the soft tissues of the animal (Claisse, 1989; Claisse et al., 2001). The planning and operation of this program have been entrusted to the Institut français de recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER: French Research Institute for the Exploitation of the Sea). Sampling is performed as

recommended by the guidelines of the Joint Monitoring Group of Oslo and the Paris Convention (Claisse, 1989). The data indicate that maximum total mercury concentrations relative to 110 sampling stations along the entire length of the French coast have been observed for sites in the Caux region (eastern part of Seine Bay on the south coast of the English Channel) (Claisse, 1989; Claisse et al., 2001). The logical explanation for these high concentrations would be outputs from the adjacent Seine River estuary. However, temporal trends for mercury concentrations in mussels from the Caux region and the mouth of the Seine estuary have diverged within the past ten years (Fig. 1). The increasing concentrations in mussels from the Caux region suggest a specific mercury source for this area. This local source would appear to be groundwater springs that discharge karstic freshwater into the intertidal zone of Caux region sampling sites.

SITE AND METHODS

Site

The northern shore of the Seine estuary and bay consists of a chalky/calcareous and flint aquifer covered by silt and a thin layer of clay. The surface area of 12,000 km² corresponds to the Seine-Maritime region, including the Caux region (Fig. 2). Average aquifer thickness (saturated and unsaturated) is 100 meters. The water table is fed by both aquifer and karstic type systems, with fast and slow flow rates respectively depending on fracture size. To reach the coastal area, the rainfall follows three distinct pathways: (i) surface run-off and direct inflow to the seashore, (ii) fast flow through the karst via karstic subsidence and fractures, and (iii) slow percolation through superficial layers and the aquifer (Fig. 3). The part of the aquifer studied, known as the Caux region, is characterized by a topography that cuts the upper part of the water table at the coastal near-shore, leading to points of groundwater emergence (Fig. 3). Two groundwater emergences in the intertidal zone northeast of Le Havre (Fig. 2) were studied: Etretat (Porte d'Amont) (49°43'016 N; 0°12'767 E) and Yport (49° 44' 740 N; 0° 19' 640 E). Estimated overall freshwater discharge is 1,500 L s⁻¹ for Yport and 200 L s⁻¹ for Etretat (de la Querrière, 1999). Assuming an annual renewal of the aquifer of 2.5 10⁹ m³ (de la Querrière, 1999), groundwater discharge to the coastal area of the Caux region would be around 80 m³ s⁻¹.

Sampling

Samples were obtained monthly between March 2000 and February 2001 from both sampling sites (Yport and Etretat). Water samples were collected in 2-L Teflon® bottles using ultra-clean Teflon® stored at 4°C and then filtered and analyzed within 48 h. Mussel sampling concerned a total of 292 bivalves (*Mytilus edulis*) 25 to 60 mm in size from both Yport and Etretat freshwater (< 1 psu) and mixing zone (>1psu) areas. Mussels were stored in polyethylene bags at -15°C until freeze-drying and analysis. Polyethylene gloves were used for water and mussel handling operations. All Teflon® and plastic ware were acid-washed (3 days in 50% HNO₃, then 3 days in 10% HNO₃ at 50°C) and rinsed several times with Milli-Q water prior to use. Cleaned Teflon® bottles were filled with Milli-Q water acidified with HCl (1% v/v, Seastar®) and stored in double polyethylene bags until use.

Analysis

Samples were analyzed for dissolved “reactive” or “easily reducible” mercury (Hg_{RD}), total dissolved mercury (Hg_{TD}), total particulate mercury (Hg_{TP}) and monomethylmercury (MMHg). All mercury species were detected by cold vapor atomic fluorescence spectrometry (AFS) after reduction to Hg⁰ (Bloom and Fitzgerald, 1988), using a Merlin instrument (PSAnalytical®) or an MLD-500 (Spectra-France®). For separation of “dissolved” and particulate mercury species, water samples were filtered onboard ship through hydrophilic weighted Teflon membranes (Millipore® LCR, 0.45 µm). Concentrations of Hg_{RD} were determined using SnCl₂ reduction: one aliquot (50-100 ml) of filtered water was taken to a Teflon bubbler, and 0.1 ml of an acidic SnCl₂ solution (50% SnCl₂ w/v, 15% HCl v/v) was added. The sample was then sparged for 9 min with Hg-free argon, and the reduced species were amalgamated on a golden sand trap. The trap was then heated, and the mercury vapor evolved was measured by AFS detection. Total dissolved mercury concentrations were determined similarly, but after mercury compounds were decomposed by bromine oxidation. MMHg was determined after hydride formation and cryogenic chromatographic separation according to Tseng et al. (1998), using AFS instead of atomic absorption spectrophotometry for detection. The LCR membranes used for filtration were dried (50°C, 12 h) and reweighed for determination of suspended particulate matter (SPM) concentrations and digested with concentrated HCl/HNO₃ (1/9, v/v) in Teflon (PFA, Savillex®) reactors (90°C; 3 h) in order to determine Hg_{TP} concentrations according to the

same technique as for HgRD. The detailed protocols are described in Qu  merais and Cossa (1995).

After initial removal of epibiota and freeze-drying, each mussel was shucked and sized before the dried soft tissues were ground and individually analyzed using a mercury solid sample analyzer (AMA-254, Altec  ). Biometric measurements were performed on individual mussels: shell length, weight and soft tissue dry weight. Monthly mean mercury concentrations were determined using around 30 measurements obtained from individual mussels.

Detection limits, defined as 3.3 times the standard deviation of the blanks expressed per unit sample analyzed, were 40 pg l⁻¹ for HgRD, 80 pg l⁻¹ for HgTD, 6 pg l⁻¹ for MMHg and 5 ng g⁻¹ for HgTP and mussels. Analytical precision was less than 10% (mean: 5%), except for MMHg, which was 20%. Method accuracy was checked using the available reference materials: MESS-2 from the National Research Council of Canada for particles and IAEA-142 from the International Atomic Energy Agency for mussels.

Suspended particulate material was determined by gravimetry after filtration and drying of filter membranes (Millipore   LCR, 0.45   m). Salinity was determined from conductivity measurements using a CTD probe (Portasal, Guideline). Particulate organic carbon, nitrogen, hydrogen and oxygen concentrations were measured according to Hedges and Stern (1984) with a CHNO analyzer (Carlo Erba, 1106 model) after filtration of the water samples through glass fiber filters (Whatman   GF/F). Water filtered through GF/F filters was used for determination of dissolved organic carbon, according to Semp  r   and Cauwet (1993), on a TOC 5000 (Shimadzu) analyzer.

RESULTS AND DISCUSSION

Hydrosedimentary and chemical characteristics - The two karstic freshwater sources (Etretat and Yport) displayed different hydrogeological profiles. Two distinct karstic aquifers feed Yport and Etretat groundwater emergences, and the groundwater follows distinct pathways into the water table (Lechevalier, 1998). The higher and more variable concentrations of suspended particulate matter (SPM) observed for Yport, as compared to Etretat karstic freshwaters, account for this difference (Table 1). Particulate organic carbon (POC) also showed a significant difference between the two karstic systems, with higher values for Yport (Table 1). The differences in the SPM and POC concentrations are consistent

with the two different rainwater pathways through the karstic structure (supported by tritium analysis) and suggest (i) slow percolation through the superficial layers and unsaturated chalk, with a resulting low SPM, and (ii) fast flow through the karst and rapid arrival at the near-shore, accounting for high SPM and POC at the spring (Lechevalier, 1998). The high SPM and POC values were due to increased erosion and waterproofing of the soil as a result of current farming practices (Vandewiele, 1999). In addition to the groundwater emergences, direct surface run-off brings large quantities of suspended matter to the underground shore area via cliff waterfalls during heavy rain events. This was observed at Etretat during the April 2000 sampling period, when SPM concentrations reached 150 mg L^{-1} (see insert in figure 4). Conversely, both groundwater springs exhibited similar pH and similar DOC contents (Table 1).

In the mixing zone at both sampling sites, SPM concentrations were higher and more variable than those found in groundwater springs (Table 1). The insert in figure 4 illustrates the trend displayed by SPM concentrations throughout the mixing zone. SPM concentrations increase within the 0-15 salinity range, but then tend to decrease for higher salinities, reaching values found in adjacent marine coastal water (Laurier et al., submitted). Moreover, POC concentrations were similar for the two mixing zones and higher than those measured in the springs (Table 1). POC percentages covaried positively with SPM (Yport: $r = 0.85$ $P < 0.05$; Etretat: $r = 0.93$ $P < 0.05$). Dissolved organic carbon (DOC) concentrations, which were correlated with those of POC ($r = 0.86$ $P < 0.05$), displayed a comparable trend: higher values in the mixing zone than in freshwater. These distribution features suggest that the major source of particles, apart from heavy rain periods, is not the karst system, but input into near-shore coastal waters of marine particles, including plankton, organic detritus and particles eroded along the coastline and/or escaping from the plume of the adjacent high turbidity zone of the Seine estuary

Mercury sources for the coastal zone

The concentrations of all mercury species and phases present in waters (HgTD+P), i.e. the sum of HgTD and HgTP, were similar, regardless of the emergence site considered, and directly related to SPM concentrations ($r = 0.81$; $p < 0.05$). Depending on the turbidity of emergence waters, mercury was preferentially associated with the particulate or dissolved phase. In accordance with SPM concentrations, the proportion of mercury borne by spring

particles showed a higher mean value for Yport ($68 \pm 13\%$) than for Etretat ($44 \pm 10\%$). The major feature observed for HgTD distribution was a concentration difference between the two sites: mean concentrations for Etretat freshwater were twice as high as those for the Yport spring (Table 2 and Fig. 5a). Mercury sorption on SPM may account for this difference: as SPM increases, more sorption sites are available, especially on mercury-poor particles (see below).

HgTP concentrations in samples from the Etretat site were slightly higher and less variable than those from Yport (Table 2), but comparable for similar SPM levels (see insert in figure 6). Thus, a low flux of mercury-enriched particles was exported to the coastal environment with Etretat groundwater, while such enriched particles were diluted by those poorer in mercury in the Yport outflow during high turbidity events (Fig. 6). These dilution effects by low-mercury particles were due to terrigenous suspended matter brought during storm periods (the mean HgTP concentration in clays of the surface soil is $0.051 \text{ ng mg}^{-1} \pm 0.012$, $n = 5$) and marine conditions (concentrations in both mixing zones were comparable, Table 2). In both systems, HgTP concentrations decreased with increasing SPM (Yport: $r = 0.82$; $p < 0.005$; Etretat: $r = 0.75$; $p < 0.005$) (insert in Fig. 6).

The partition of mercury between the dissolved and particulate phases is commonly described by the coefficient of partition (K_d) expressed as the HgTP / HgTD ratio in l kg^{-1} . The decimal logarithms of K_d values were stable throughout the salinity gradient, showing no significant trend with increasing salinity (Table 2). In addition, $\log_{10} K_d$ decreased exponentially with increasing SPM concentrations (Yport: $r = 0.81$, $p < 0.005$; Etretat: $r = 0.72$, $p < 0.005$), the highest K_d values being found for the Yport spring (Fig. 8). This was apparently responsible for the observed decrease of HgTP concentration with increasing SPM (see insert in figure 6). Moreover, this phenomenon was also interpreted in certain cases as the “particle concentration effect,” i.e. the hypothesis that colloid concentrations increase with SPM, thus lowering the K_d artificially as a result of overestimation of the real dissolved concentrations (e.g. Benoit, 1994). This idea is supported by the positive correlation between dissolved Hg and SPM in the Yport system ($r = 0.65$, $p < 0.005$).

Precipitation is the major local source of water for the karstic system (de la Querrière, 1999). Total dissolved mercury concentrations measured during the three rain events sampled, ranged from 5 to 15 ng l^{-1} ($n = 4$). These high concentrations for rain are not uncommon (Mason et al., 1997) and are consistent with the range found during an 8-month period at Créteil, an eastern suburb of Paris in the Seine basin ($3.8 - 48.8 \text{ ng l}^{-1}$) (Cossa et al.,

submitted). The intense atmospheric recycling of mercury from Seine Bay surface waters injects the equivalent of 30% of the mercury from the Seine River into the atmosphere (Beucher et al., submitted). Thus, mercury-rich waters feed the karstic system. In the soil, rain-borne mercury is usually scavenged progressively by particle sorption as the water transits through the soil (e.g. Quémerais et al., 1999). In the karstic system, mercury transport appears to be different. As noted above, two water pathways exist in the karst of the study area: pathway A (Etretat), involving slow transit with low SPM and high HgTD, and pathway B (Yport) characterized by fast percolation through the karst, with high SPM and low HgTD. When rainfall increases, HgTD concentrations converge to a common value (Fig. 7).

Mercury in freshwater-seawater mixing

Due to the higher SPM load of near-shore seawater (see insert in figure 4), HgTD+P concentrations in the mixing zones (>1 psu) displayed a higher average value than those in freshwater sources (<1 psu, Table 2). Despite the difference between the two karstic emergences, the respective mixing zones exhibited comparable mean HgTD concentrations, with intermediate concentrations comparable to those of both emergences (Table 2, Fig. 5a). To assess the behavior of HgTD species during mixing, the various HgTD concentrations from the mixing zone were normalized to the mean found in freshwater in the corresponding monthly sampling. The data (figure 5b) show no systematic trend suggestive of any particular mercury phase exchange. In particular, no significant departure from dilution lines was apparent for the Etretat mixing zone. Thus, the transfer of dissolved mercury from the groundwater spring to marine water can be considered, in a rough estimate, as conservative. This contrasts with the non-conservative behavior of HgTD in the adjacent Seine estuary, where a maximum turbidity zone is present. Another contrast with the Seine estuary was higher concentrations with a larger range, averaging $0.73 \pm 0.21 \text{ ng l}^{-1}$ as compared to the Seine estuary mixing zone averaging $0.32 \pm 0.13 \text{ ng l}^{-1}$ for the same salinity range (1-32 psu) (Laurier et al., submitted). For the highest salinities (> 32 psu), the HgTD values found for the Yport and Etretat sites were consistently similar to those found for the adjacent coastal seawater of Seine Bay (Fig. 5a). The whole near-shore mixing zone of the groundwater emergences (1 – 32 psu) appears to be enriched by dissolved mercury, as compared to adjacent coastal seawater (> 32 psu).

Mercury speciation

Distributions of reactive dissolved mercury (HgRD) concentrations displayed the same characteristics as HgTD: (i) higher values for freshwater at Etretat than Yport and (ii) comparable HgRD concentrations between both mixing zones (Table 2, Fig. 9). Reactive mercury concentrations from both near-shore mixing zones were also more variable and twice as high (mean: 0.39 ± 0.13 ng l⁻¹) as those measured in the adjacent Seine estuary mixing zone (mean: 0.14 ± 0.05 ng l⁻¹). For the highest salinities (> 32 psu), HgRD values corresponded to those found for adjacent coastal seawater (Fig. 9). The proportions of reactive species in the mixing zones (between 27 and 69%, Table 2) are common for coastal environments (Cossa et al., 1996). However, comparison of Yport, Etretat and Seine estuary mixing zones indicates that the highest ratios were found for Yport and Etretat. Conversely, for groundwater emergences, values of 44 to 95% are very high compared to continental waters. For both sites, the average HgRD / HgTD ratio was higher (more than twofold for Etretat, Table 2) than that found for Seine River waters ($30.2 \pm 6.5\%$). Moreover, for Yport and Etretat groundwater, the photoreduction of this reactive mercury was undetectable after 6 h of irradiation contrary to 21% (ratio of dissolved gaseous mercury to HgTD+P) of dissolved gaseous mercury produced for coastal seawater, in the same experimental conditions (Beucher et al., submitted). The high HgRD / HgTD ratios found in emergences correspond better to the range typical of rainwater (Mason et al., 1997) than to that of river waters (e.g., Laurier et al., submitted). One important characteristic of these "groundwater estuaries" is the particular mercury speciation and concentrations at the freshwater end-member, which may lead to specific speciation and bioavailability in the adjacent mixing zones. The pool of dissolved reactive mercury is known to be the bioavailable species for the marine food chain (Mason et al., 1996a; Mason et al., 1996b). Thus, the high concentrations of reactive dissolved mercury present in the spring mixing zones could play an important role in contamination of marine coastal organisms. In both sites, and whatever the salinity, total MMHg concentrations were below the detection limit (5 pg l⁻¹).

Mercury in mussels

Summary statistics for mercury concentrations (Hgmussel) in soft tissues of the mussel (*Mytilus edulis*) sampled monthly at Yport and Etretat between March 2000 and February 2001 are shown in table 3. The most striking feature was the large seasonal

variations of Hgmussel (low concentrations in summer and high concentrations in winter), whereas the ranges of these variations were similar, regardless of sampling site (Fig. 10). Moreover, monthly mean mercury concentrations in mollusks covaried between both sites ($r = 0.86$, $p < 0.005$). Similar temporal variations involving a three-fold amplitude have already been reported for mercury in Mussel Watch programs (e.g., Cossa et al., 1980; Cossa and Rondeau, 1985; Claisse, 1989). These studies all indicate that the seasonal pattern results from temporal changes in mussel metabolism. The increase of soft tissue weight during summer dilutes metal levels during this period. To account for the effects of this physiological change and improve the reliability of mussels as quantitative biological indicators, Fisher (1988) proposed a means of correcting metal concentration values in mollusk soft tissues. A “condition index” (CI), defined as the ratio of soft tissue dry weight to shell weight, is indicative of seasonal changes in mussel growth. The temporal distribution of the monthly CIs recorded for mussels from Yport and Etretat shows a clear increase during summer and a decrease during winter (Fig. 10). These variations reflect the mercury concentrations in mussels, showing a significant negative relationship between Hgmussel and CI ($r = -0.81$, $p < 0.005$, Fig. 11); high CIs lead to low Hgmussel concentrations by a “weight dilution” effect.

The following equation can be used to correct mercury concentrations measured in mussels (Hgmussel) to account for intersect biotic influence:

$$\text{Hgcorr} = a (\text{CI}_{\text{meas}} - \text{CI}_{\text{ref}}) + \text{Hgmussel} + b$$

where Hgcorr is the corrected mercury concentration in soft tissue, a the function slope of the Hgmussel vs CI linear relationship (Fig. 11), CI_{meas} the measured condition factor, CI_{ref} a chosen “reference” CI (arbitrarily determined as the intercept of the Hgmussel vs CI relationship, i.e. 0.339, Fig. 11), and b an arbitrary constant value (0.4) to avoid Hgcorr negative values.

The corrected mercury concentrations in mussels (Hgcorr) (table 3 and figure 10) show nearly identical mean concentrations, regardless of sampling site and season. This strongly suggests that the Hgmussel variations indicated in figure 10 were due to physiological changes in mollusks rather than to differences in mercury bioavailability in the waters. The growth rate of mussels is known to affect bioaccumulation levels (e.g., Cossa, 1989) as well as the CI. When the length-to-shell weight ratio is used as a general growth rate index for mussels (table 4), no significant differences are apparent between Yport and Etretat or the Caux region (Yport and Etretat) and northern Seine Bay (Antifer, Fig. 2). Thus, the

correction for CI influence should be sufficient to account for the biokinetic effect on mercury concentrations in mussels.

Despite the differences in mercury concentrations, speciation and partition in groundwater springs, the quantities of mercury bioaccumulated by mussels via water and/or food appear to be comparable for the two sites. This suggests that the mussels accumulated mercury from the brackish waters of the mixing zones where mercury concentrations, speciation and partition were comparable regardless of site. In fact, mussel beds near the emergences come into direct contact with karstic water only at low tide (Fig. 2) when mussels are closed and not filtering.

As noted above, mercury concentrations were higher in soft tissues of mussels from the Caux region than in those from the adjacent Seine Bay (Fig. 1). The distributions of HgTD and HgRD in the overall study area (Figs. 5 and 9) indicate that concentrations were higher in the “groundwater estuaries” of the Caux region than in the Seine estuary and bay, i.e. that mercury availability was greater for mussels. In addition to dissolved mercury in water, the particulate phase appears to be a potential source for mussels (e.g. Gagnon and Fisher, 1997). This possibility was checked by subjecting suspended particles collected in the mixing zones to weak acidification to pH ~ 4 in order to mimic the condition of a mussel digestive tract (e.g., Wang et al., 1995). The solubilized fraction (Table 5) was found to correspond to 5 to 10% of the particulate mercury initially present in mixing zone particles. However, when the treatment was applied to clay and chalk particles, mercury initially present in the dissolved phase was sorbed (Table 5). Thus, it can be concluded that the potentially bioavailable mercury for mussels comes from mixing zone water and particles. The MMHg / total mercury ratio found in mussels from the Caux region is similar to the average one, found in mussels along the French coast (~ 50 %; Claisse et al., 2001). However total MMHg concentrations measured in water were under the detection limit. This suggests that the mussels bioaccumulate MMHg from the food chain via phytoplankton.

CONCLUSIONS

1. Three freshwater sources reach the coast of the Caux region (English Channel, France): two karstic groundwater sources with different hydrogeological profiles and direct surface run-off. The groundwater sources consist of (i) slow percolation through superficial layers and unsaturated chalk, resulting in a low SPM, followed by fast flow through the karst;

and (ii) rapid arrival of waters at the near-shore, resulting in high SPM and POC values at the spring. Runoff, especially during heavy rain events, carries large quantities of SPM to the shore area via cliff waterfalls. Our partition and speciation results indicate that mercury distribution in groundwater sources is attributable to a common mercury-rich source (rain) and the dynamics of the particle load. A short water pathway through karstic fractures (Yport springs) is associated with high turbidity and thus with a scavenging of dissolved mercury that promotes mercury transport by particles. Longer pathways in the karst promote particle sedimentation and transport of mercury in dissolved phase. Storm events bring particulate mercury pulses to the coastline. When mercury is carried by the karst system, preferentially in dissolved phase, HgRD and HgTD concentrations and the HgRD/HgTD ratio can be twice as high as in the adjacent Seine River. Comparable HgTD values are found only during Seine River flood conditions, but even then speciation differs since Hg_{II} is mostly complexed by organic and/or sulfide ligands.

2. Despite partition differences at the freshwater sources, mercury distributions (concentration and partition) were similar in the two groundwater estuaries studied. This suggests that the mixing dynamics of this near-shore coastal line (tidal amplitude beyond 4 m), is very effective and that dissolved-particulate mercury exchanges occur early, with mixing of groundwater and seawater. Total groundwater discharge represents around one hundred cubic meters per second, which appears sufficient to make the Caux region near-shore area a chemically distinct and particular estuarine environment. In fact, HgRD and HgTD are higher than in the Seine River mixing zone, while speciation, as indicated by the HgRd/HgTd ratio, is comparable. The former relates to the filter role of the high turbidity zone in the Seine estuary (Laurier et al., submitted), whereas the low turbidity of the groundwater estuaries of the Caux region prevents significant mercury scavenging. The latter relates to the size of the ligand pool in coastal waters, which reduces inorganic mercury species (Laurier et al., submitted).

3. The changes in mercury concentrations observed at Etretat and Yport are due to seasonal growth variations of mollusks. Once this biotic influence is taken into account, mercury concentrations with respect to time and site are quite invariable and consistent with mercury distribution in the water. The mercury concentrations observed in mussels and water suggest that the dissolved phase carried by “groundwater estuaries” is a source of bioavailable mercury for mussels. Moreover, laboratory experiments showed that mercury could be

mobilized from coastal particles in chemical conditions mimicking those of the mussel digestive tract.

4. In summary, the specific chemical and hydrodynamic characteristics of these karstic environments account for the higher mercury concentrations in soft tissues of mussels from the Caux region than from the adjacent Seine estuary and bay.

Acknowledgments

The authors are grateful to Bill Burnett and Bjorn Sundby for useful information about groundwater discharges in coastal area, and to Jane Bretaudeau, Bernard Averty and Sabine Mercier for assistance with sampling and analyses. Thanks are also due to Captain Fontaine of the R/V Thalia and his crew. The authors are also grateful to A. Vandewiele and C. Lechevalier for helpful discussions about groundwater dynamics in the Caux region and to J. Bretaudeau, S. Mercier and C. Beucher for assistance in sampling operations. This study was supported by the “Agence de l’eau Seine-Normandie, délégation d’Honfleur,” and the Seine-Aval Research Program.

REFERENCES

- BENOIT, G., S. D. OKTAY-MARSHALL, A. CANTU, E. M. HOOD, C.H. COLEMAN, M. O. CORAPCIOGLU, AND P. H. SANTSCI.** 1994. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter retained particles, colloids and solution in six Texas estuaries. *Mar. Chem.* **45**: 307-336.
- BEUCHER, C., F. J. G. LAURIER AND D. COSSA.** Gaseous mercury formation in the Seine estuary and bay, France. Submitted Cont. Shelf. Res.
- BLOOM, N., AND W.F. FITZGERALD.** 1988. Determination of volatile mercury species at the picogram level by low temperature gas chromatography with cold-vapour atomic fluorescence detection. *Anal. Chim. Acta.* **208**: 151-161.
- BOUDREAU, P. R., AND P. J. F. GEEDERS.** 1996. LOICZ Data and Information System Plan. LOICZ Reports & Studies No. 6. Texel, The Netherlands., LOICZ: ii + 62.
- BURNETT, B., AND J. TURNER.** 2001. LOICZ group investigates groundwater discharge in Australia. LOICZ Newsletter No **18**: 1-4.
- CABLE, J., G. BUGNA, W. BURNETT, AND J. CHANTON.** 1996. Application of ²²²Ra and CH₄ for assessment of groundwater discharge to the coastal ocean. *Limnol. Oceanog.* **41**: 1347-1353.
- CLAISSE, D.** 1989. Chemical contamination of French coasts, the result of a ten years mussel watch. *Mar. Pollut. Bull.* **20**: 523-528.
- CLAISSE, D., D. COSSA, J. BRETAUDEAU-SANJUAN, G. TOUCHARD AND B. BOMBLED.** 2001. Methylmercury in Mollusks along the French coast. *Mar. Pollut. Bull.* **42**: 329-332.
- COQUERY, M., D. COSSA, J. BRETAUDEAU-SANJUAN.** 1997. Speciation and sorption of mercury in two macro-tidal estuaries. *Mar. Chem.* **58**: 213-227.

- CORBETT, D. R., J. CHANTON, W. BURNETT, K. DILLON, AND C. RUTKOWSKI.** 1999. Patterns of groundwater discharge into Florida Bay. *Limnol. Oceanogr.* **44**: 1045-1055.
- CORBETT, D. R., L. KUMP, K. DILLON, W. BURNETT, AND J. CHANTON.** 2000. Fate of wastewater-borne nutrients under low discharge conditions in the subsurface of the Florida Keys. *Mar. Chem.* **69**: 99-115.
- COSSA D., AND J.-G. RONDEAU.** 1985. Seasonal, geographical and size-induced variability in mercury content of *Mytilus edulis* in an estuarine environment: a re-assessment of mercury pollution level in the estuary and gulf of St Laurent. *Mar. Biol.* **88**: 43-49.
- COSSA D., F.J. G. LAURIER AND A. FICHT.** Mercury contamination in the Seine basin and its estuary, France: an overview. *In: Biogeochemistry of Environmentally Important Elements.* Yong Cai editor. American Chemical Society. In press.
- COSSA, D.** 1989. A review of the use of *Mytilus* spp. as quantitative indicators of cadmium and mercury contamination in coastal waters. *Oceanol. Acta.* **12**: 417-432.
- COSSA, D., AND A. FICHT.** 1999. La dynamique du mercure. Fascicule programme scientifique Seine-Aval. **11**. 25p.
- COSSA, D., E. BOURGET, D. POULITO, J. PIUZE, AND J.P. CHANUT.** 1980. Geographical and seasonal variations in the relationship between trace metal content and body weight in *Mytilus edulis*. *Mar. Biol.* **58**: 7-14.
- COSSA, D., M. COQUERY, C. GOBEIL, AND J.-M. MARTIN.** 1996. Mercury flux at the ocean margins. *In: Baeyens, W. Ebinghaus, R. Vasiliev, O. (Eds.). Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances.* Kluwer, Dordrecht, pp. 229-247.
- DE LA QUERRIERE, PH.** 1999. L'aquifère crayeux en Haute Normandie. Rapport du BRGM. No 83 SGN 030 HNO. 10 p.
- FISHER, H.** 1988. *Mytilus edulis* as a quantitative indicator of dissolved cadmium. Final study and synthesis. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **48**: 163-174.
- GAGNON, C., AND N. S. FISHER.** 1997. Bioavailability of sediment bound methylmercury

- and inorganic mercury to a marine bivalve. *Environ. Sci. Technol.* **31**: 993-998.
- GORDON, J. D. C., P. R. BOUDREAU, K. H. MANN, J.-E. ONG, W. L. SILVERT, S. V. SMITH, G. WATTAYAKORN, F. WULFF AND T. YANAGI.** 1996. LOICZ Biogeochemical Modeling Guidelines. LOICZ Reports & Studies No 5, 1-96.
- GORDON, J., D. C., AND P. R. BOUDREAU.** 1995. LOICZ Biogeochemical Modelling Guidelines. LOICZ Reports & Studies No. 5. Texel, The Netherlands, LOICZ: vi + 96.
- HEDGE, J.I., AND J.H. STERN.** 1984. Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids. *Limnol. Oceanogr.* **29**: 663-666.
- JOHANNES, R. E.** 1980. The ecological significance of the submarine discharge of groundwater. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **3**: 365-373.
- LAURIER, F. J. G., D. COSSA, C. BEUCHER, J.L. GONZALEZ AND G. SARAZIN.** Dynamic of mercury transformations and exchanges in the Seine estuary, France: the roles of the organic matter and amorphous oxyhydroxides. Submitted to *Mar. Chem.*
- LECHEVALIER, C.** 1998. Conditions de circulation des Eaux de ruissellement dans les bassins-versants d'Etigue et de Vaucottes, incidences possibles sur la pollution littorale. Rapport Universitaire. Centre de Geographie Physique H. Elhaï. Paris X. Nanterre, Agence de l'Eau Seine-Normandie. 33 p.
- MASON, R. P., J. R. REINFELDER, AND F.M.M. MOREL.** 1996a. Bioconcentration of mercury and methylmercury. *Water Air soil Pollut.* **80**: 915-921.
- MASON, R. P., J. R. REINFELDER, AND F.M.M. MOREL.** 1996b. Uptake, toxicity and trophic transfer of mercury in coastal diatom. *Env. Sci. Technol.* **30**: 3191-3198.
- MASON, R. P., N. M. LAWSON, AND K. A. SULLIVAN.** 1997. The concentration, speciation and sources of mercury in Chesapeake Bay precipitation. *Atmospheric Environment* **21**: 3541-3550.
- MIKAC, N., Z. KWOKAL, D. MARTINCIC, AND M. BRANICA.** 1996. Uptake of mercury species by transplanted mussels *Mytilus galloprovincialis* under estuarine conditions (Krka river estuary). *Sci. Total Environ.* **184**: 173-182

- MOORE, W. S. 1996. Large groundwater inputs to coastal waters revealed by ^{226}Ra enrichments. *Nature* **380**: 612-614.
- POULET, S., D. COSSA AND J.C. MARTY. 1986. Combined analyses of the size spectra and biochemical composition of particles in the St. Lawrence estuary. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **30**: 205-214.
- QUEMERAIS, B., AND D. COSSA. 1995. Protocoles d'échantillonnage et d'analyse du mercure dans les eaux naturelles. Environnement Canada – région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent. Rapport scientifique et technique ST-31, 39 p.
- QUEMERAIS, B., D. COSSA, B. RONDEAU, T.T. PHAM, P. GAGNON, and B. FORTIN. 1999. Sources and Fluxes of Mercury in the St. Lawrence River. *Environ. Sci. Technol.* **33**: 840-849.
- SEMPERE, R., AND G. CAUWET. 1993. Carbone organique dissous et colloïdal dans l'estuaire du Rhône: comparaison des techniques UV-persulfate et H₂O₂. *C. R. Acad. Sci. Paris.* **317**: 57-63.
- TSENG, C. M., A. DE DIEGO, H. PINAY, D. AMOUROUX, and O. F. X. DONARD. 1998. Cryofocusing coupled to atomic absorption spectrometry for rapid and simple mercury speciation in environmental matrices. *J. Anal. Atom. Spectr.* **13**: 755-764.
- VANDEWIELE, A. 1999. Le point sur la vulnérabilité et la protection des captages d'eau potable. Mémoire D.E.S.S., Faculté d'Histoire-Géographie. Université d'Artois-Picardie. Amiens. 57 p.
- WANG, W-X., FISHER, N. S. AND LUOMA, S. N. 1995. Assimilation of trace elements ingested by the mussel *Mytilus edulis*: Effects of algal food abundance. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **129**: 165-176

TABLES

Table 1. Means \pm standard deviations and (in parentheses) the number of determinations and ranges for hydrogeochemical characteristics of the various water masses studied.

Sites	ETRETAT		YPORT	
	Karstic freshwater	Mixing zone	Karstic freshwater	Mixing zone
Salinity (psu)	< 1	1 – 33	< 1	1 – 33
SPM (mg L ⁻¹)	3.4 \pm 1.7 (18) (1.6 – 9.2)	34.4 \pm 37.7 (22) (1.8 – 151.8)	13.1 \pm 11.9 (17) (1.4 – 33.3)	30.7 \pm 19.5 (18) (4.8 – 65.4)
COP (% SPM)	0.9 \pm 0.3 (9)	2.8 \pm 1.6 (6)	1.8 \pm 0.3 (7)	2.9 \pm 0.9 (8)
pH	7.6 \pm 0.1 (10)	8.0 \pm 0.3 (20)	7.4 \pm 0.1 (9)	8.0 \pm 0.4 (18)
DOC (mg. L ⁻¹)	0.3 \pm 0.1 (9)	0.9 \pm 0.4 (6)	0.3 \pm 0.1 (7)	0.7 \pm 0.3 (8)

Table 2. Means \pm standard deviations and (in parentheses) number of determinations and ranges for mercury concentrations of the various water masses studied. $\text{Log Kd} = \log_{10} (\text{HgT}_P / \text{HgT}_D)$; *: intermediate values for HgT_D were found in other springs from the Caux region at Veules ($0.67 \pm 0.10 \text{ ng l}^{-1}$) and Vaucottes ($0.66 \pm 0.01 \text{ ng l}^{-1}$) sampled during a one-off unique sampling operation (Fig. 2).

Sites Sampling area	ETRETAT		YPORT	
	Karstic freshwater	Mixing zone	Karstic freshwater	Mixing zone
Salinity (psu)	< 1	1 – 33	< 1	1 - 33
$\text{HgT}_{(D+P)}$ (ng l^{-1})	1.63 ± 0.54 (18) (0.96 – 3.35)	2.69 ± 2.61 (24) (0.64 – 11.70)	1.48 ± 1.16 (17) (0.38 – 4.27)	3.04 ± 2.05 (19) (0.50 – 6.94)
HgT_D (ng l^{-1})*	0.99 ± 0.15 (18) (0.80 - 1.31)	0.75 ± 0.21 (24) (0.37 - 1.28)	0.44 ± 0.17 (17) (0.22 – 0.74)	0.63 ± 0.21 (19) (0.32 - 1.03)
HgR_D (ng l^{-1})	0.72 ± 0.24 (18) (0.34 – 1.17)	0.40 ± 0.24 (24) (0.12 – 0.68)	0.23 ± 0.07 (17) (0.10 – 0.31)	0.33 ± 0.13 (19) (0.15 – 0.60)
$\text{HgR}_D / \text{HgT}_D$ (%)	73 ± 19 (18) (44 – 95)	53 ± 12 (24) (27 – 75)	55 ± 17 (17) (33 – 88)	52 ± 11 (19) (36 – 69)
HgT_P (ng mg^{-1})	0.22 ± 0.05 (16) (0.15 – 0.31)	0.12 ± 0.08 (18) (0.05 – 0.20)	0.16 ± 0.10 (17) (0.01 – 0.32)	0.11 ± 0.06 (18) (0.04 – 0.23)
$\text{Log}_{10} \text{Kd}$	5.4 ± 0.1 (16) (5.1 – 5.5)	5.2 ± 0.2 (18) (4.8 – 5.5)	5.5 ± 0.5 (17) (4.4 – 6.1)	5.2 ± 0.3 (18) (4.6 - 5.9)

Table 3: Mean, standard deviation and range of total mercury concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$, d.w.) in soft tissues of mussels (*M. edulis*). N = number of individual determinations. Italics refer to normalized values taking account of the effect of physiology on the bioaccumulation of mercury in the soft tissue of the mussel (see text).

Sampling zone	Hg _{mussel}	Standard deviation	N
<i>Etretat</i>			
Emergence	0.22 (0.40)	0.12 (0.09)	36
	0.10 – 0.58		
Mixing zone	0.32 (0.42)	0.12 (0.08)	98
	0.12 – 0.62		
Emergence + mixing zone	0.29 (0.41)	0.13 (0.08)	134
<i>Yport</i>			
Emergence	0.30 (0.43)	0.14 (0.10)	58
	0.12 – 0.58		
Mixing zone	0.32 (0.41)	0.12 (0.06)	100
	0.08 – 0.68		
Emergence + mixing zone	0.32 (0.42)	0.13 (0.08)	158

Table 4: Allometric parameters for mussel (*M. edulis*) growth in the Seine estuary and bay, the Caux region and adjacent intertidal areas. L: shell length, W: shell weight.

Sampling zone	L/W		
	Mean	Standard deviation	N
Caux region (Etretat)			
Emergence	2.1	0.5	36
Mixing zone	2.5	1.1	98
Etretat	2.3	0.7	134
Caux Region (Yport)			
Emergence	2.2	0.6	58
Mixing zone	2.3	0.7	100
Yport	2.2	0.6	158
Northern Seine Bay			
Antifer	1.9	0.4	30

Table 5. Remobilization of mercury from natural particles in seawater at pH 3.5-4.0 obtained by suspension (80 mg l^{-1}) of clay and chalk (from cliffs of the Caux region) and particles from the mixing zone. Suspensions were stirred for 90 min in darkness and then filtered ($< 0.45 \mu\text{m}$) to quantify the mercury remobilized from particles.

Type of SPM	Hg _{T_D} (ng l ⁻¹)		Percentages solubilized (+) or adsorbed (-)
	Without particles	With particles	
Mixing zone	0.96 ± 0.07 (3)	1.14 ± 0.05 (3)	+ 18
Clay	1.49 ± 0.06 (3)	0.79 ± 0.03 (3)	- 47
Chalk	1.49 ± 0.06 (3)	1.21 ± 0.09 (3)	- 19

FIGURES

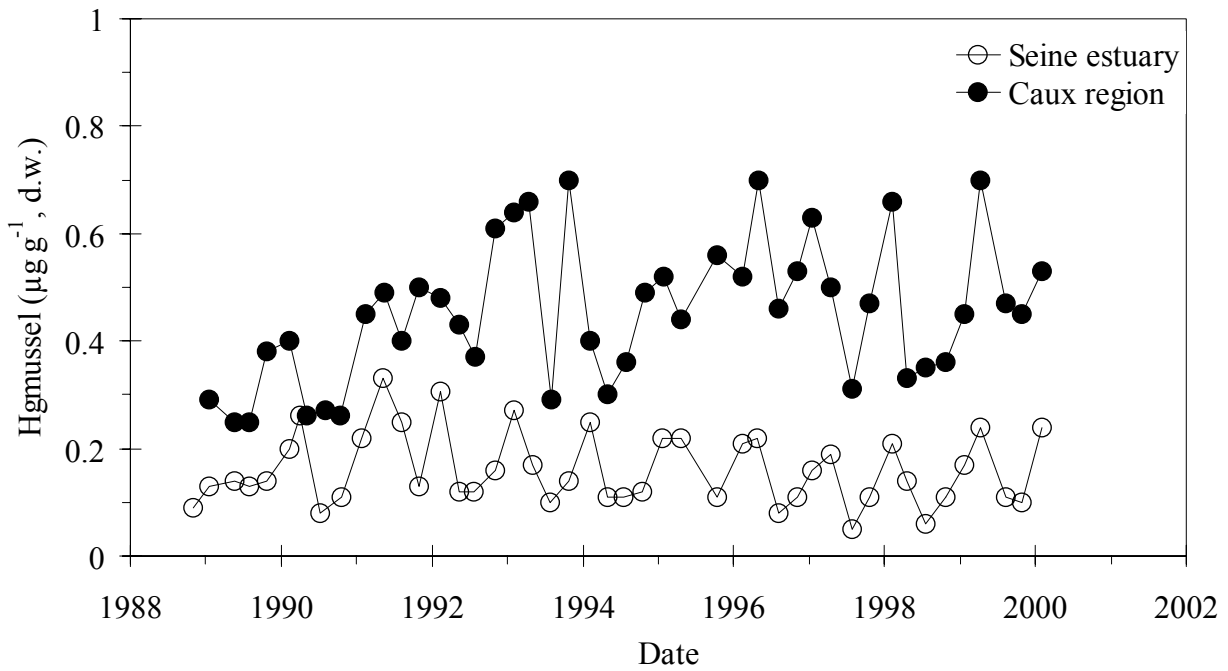


Fig 1. Temporal trend (from 1989 to 2000) in mercury concentrations in mussels from the mouth of the Seine estuary and the Caux region. Data from the French Mussel Watch program, RNO (<http://www.ifremer.fr/envlit/surveillance/rno.htm>).

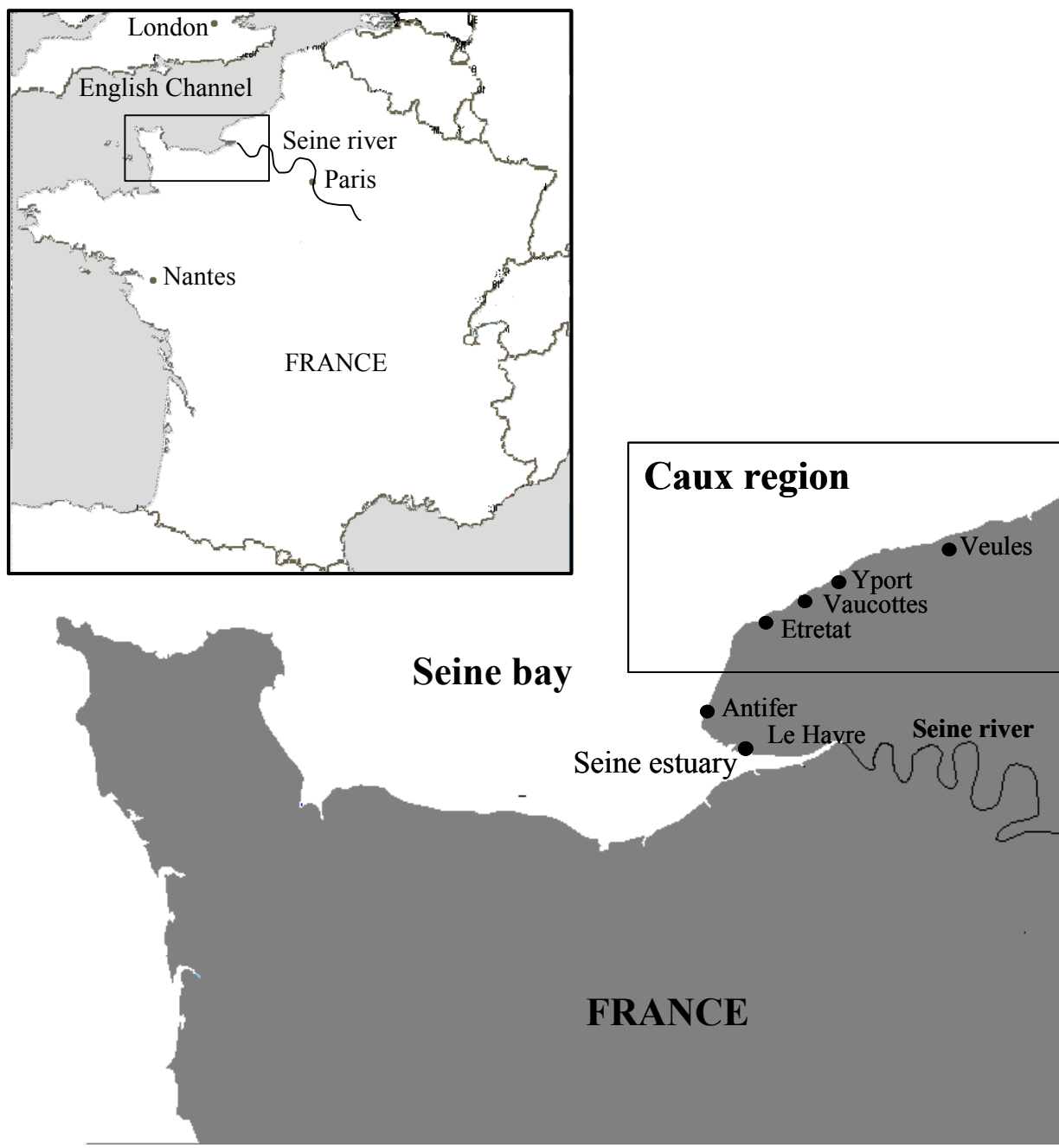


Fig 2. Study area: Seine Bay and the Caux region.

- A) Slow percolation through the karst
- B) Fast flow through the karst
- C) Surficial runoff with storm conditions

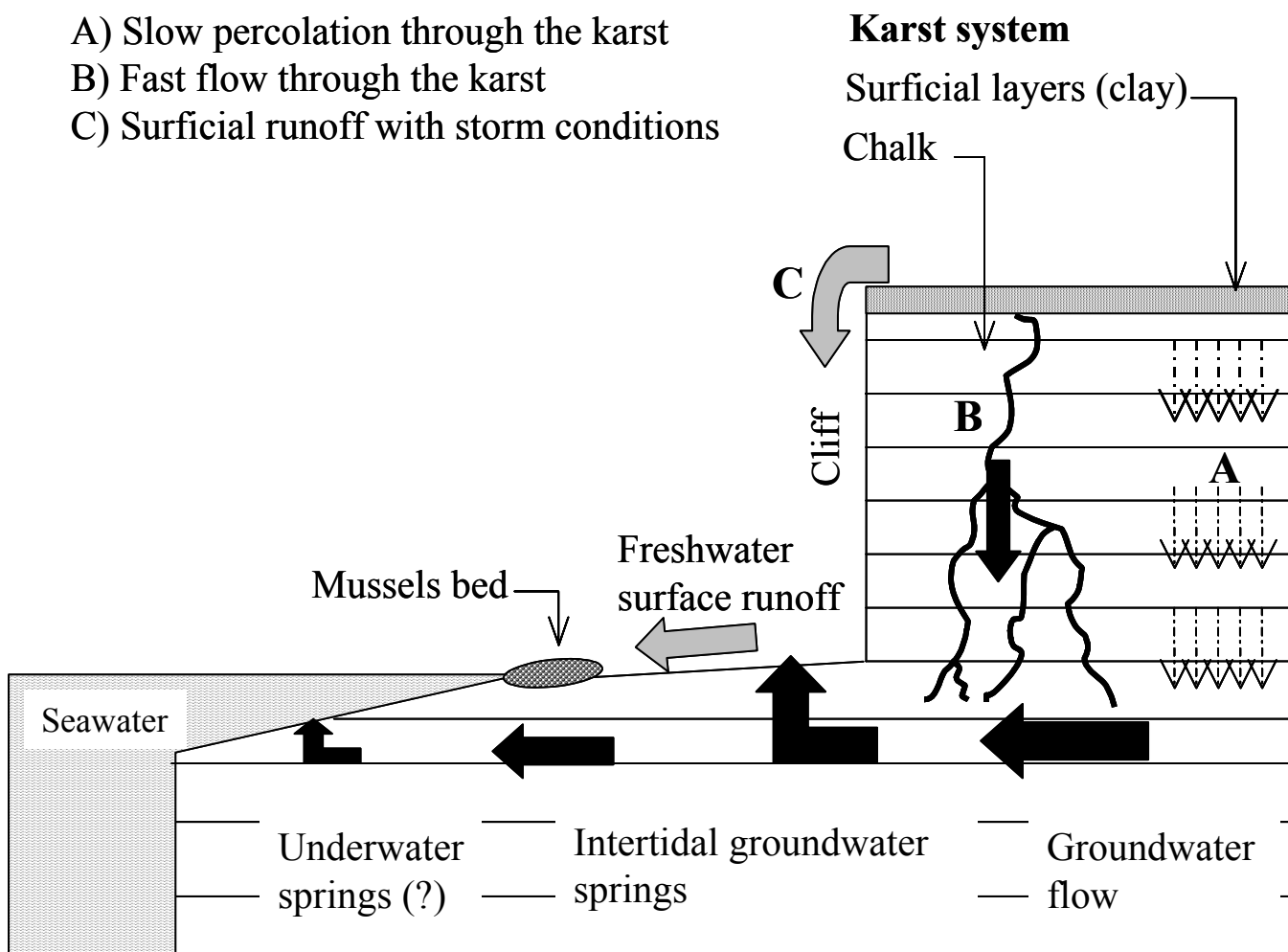


Fig 3. Stylized schematic view in low tide conditions of Caux region sampling sites in the French coastal zone of the English Channel, showing the different pathways of superficial and groundwater discharge.

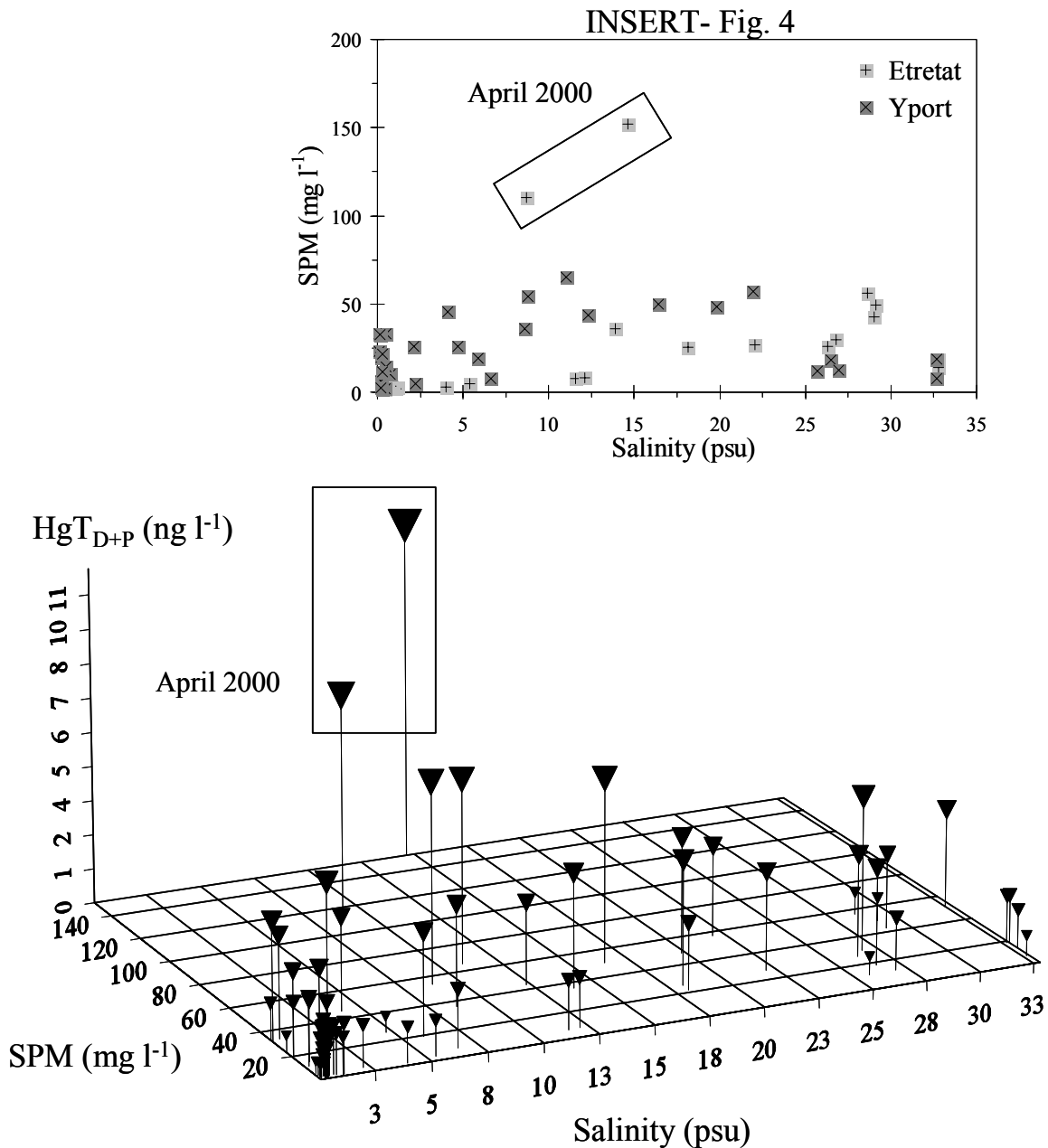


Fig 4. Total (dissolved + particulate) mercury concentrations ($\text{HgT}_{\text{D+P}}$, Z) for both sampling sites in relation to salinity (X) and suspended particulate matter (SPM, Y). Symbol size increases as total mercury concentrations become higher. The insert indicates SPM distribution versus salinity for Yport and Etretat groundwater springs and mixing zones. The two high SPM and $\text{HgT}_{\text{D+P}}$ values correspond to a storm period with considerable surface runoff.

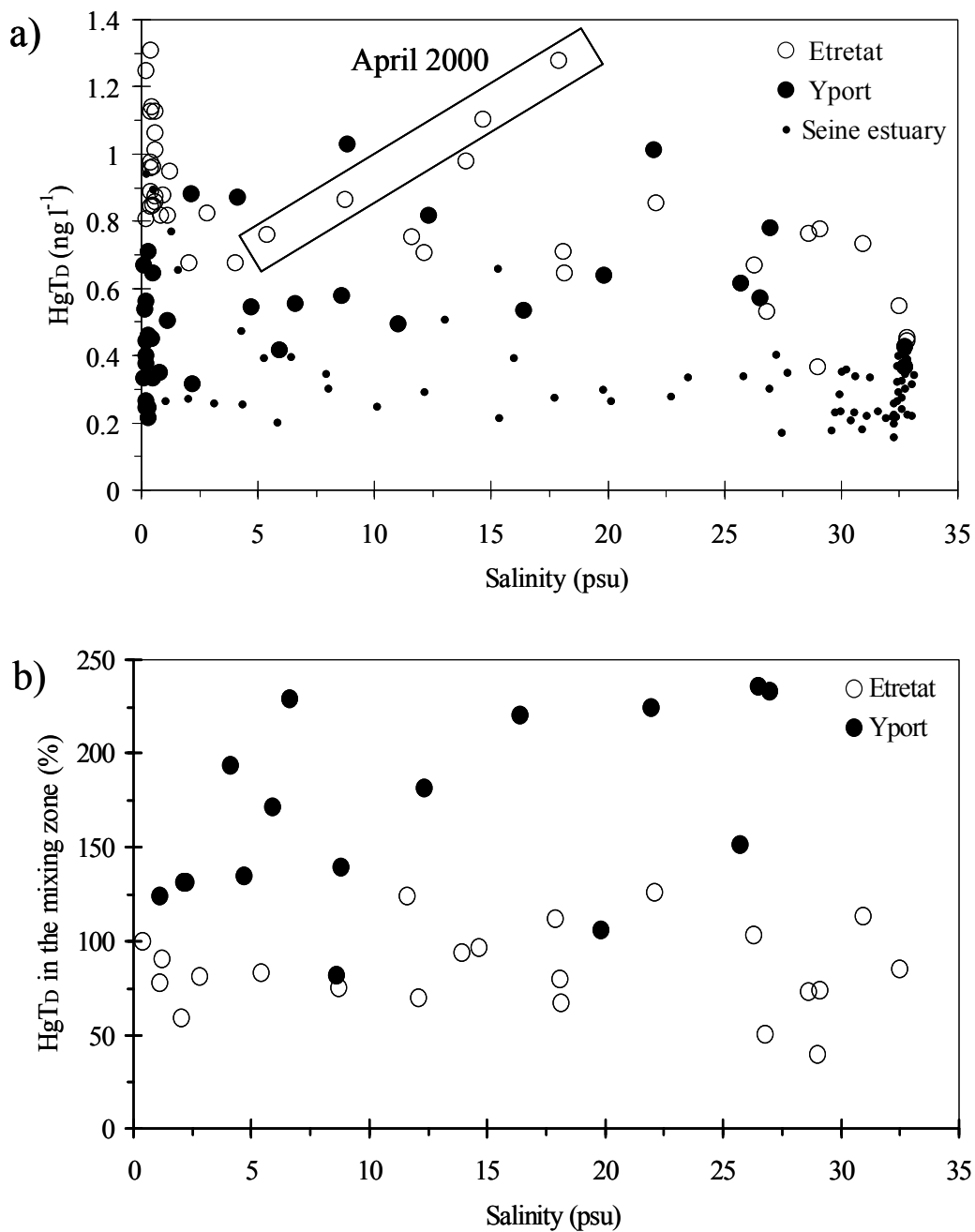


Fig 5. Total dissolved mercury variations with salinity. Results are expressed (a) in concentration units and (b) as the percentage of total dissolved mercury concentrations measured in freshwater (< 1 psu). The four high HgT_D values correspond to a storm period with considerable surface runoff.

INSERT- Fig. 8

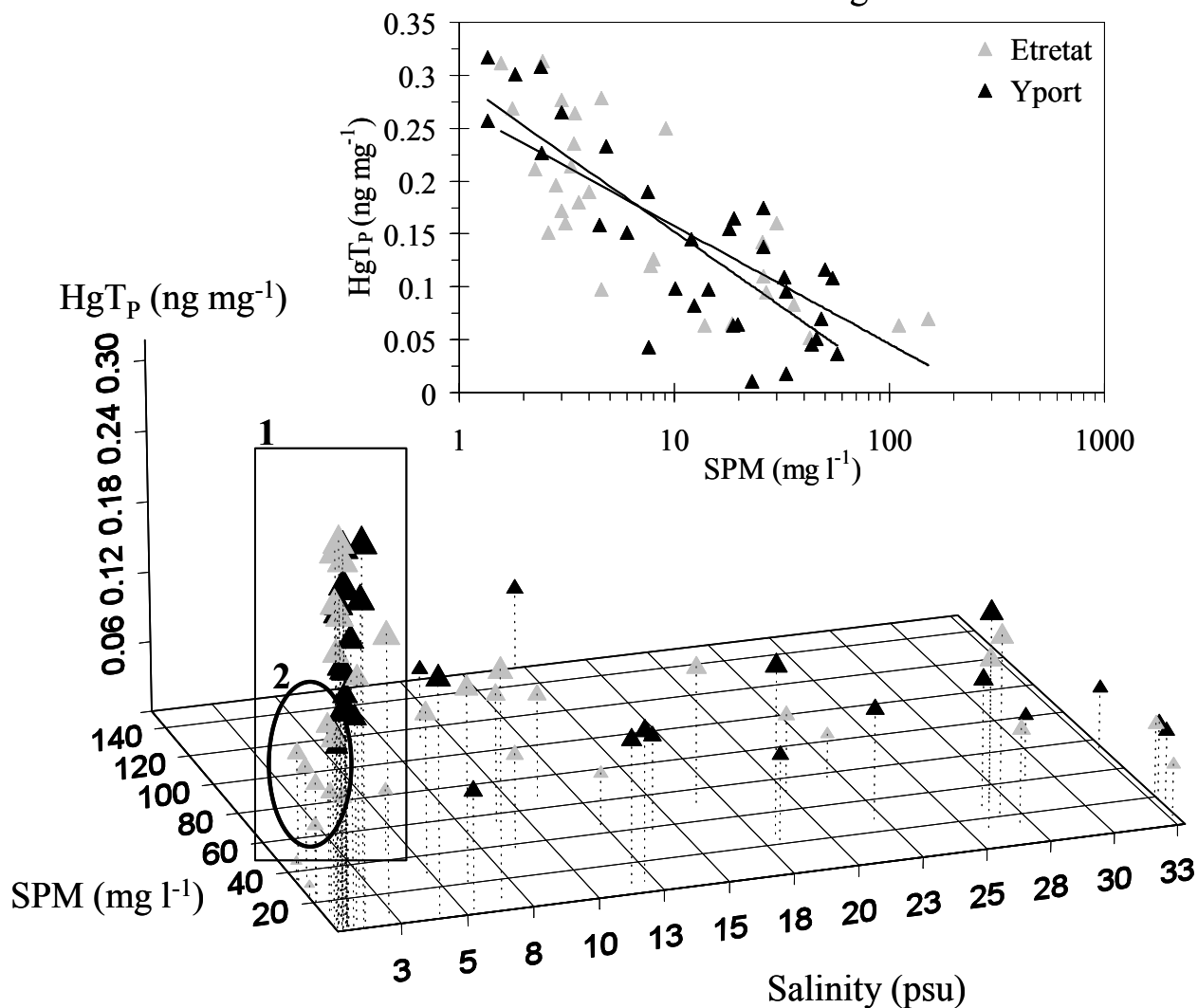


Fig 6. Total particulate mercury concentrations (HgT_P , Z) for Yport (grey) and Etretat (black) in relation to salinity (X) and suspended particulate matter (SPM, Y). Size symbols increase as total particulate mercury concentrations become higher. The square (1) corresponds to both groundwaters (< 1 psu), and the circle (2) to Yport groundwater during a high turbidity event. The insert refers to the relationships between total particulate mercury concentrations and SPM for both sites.

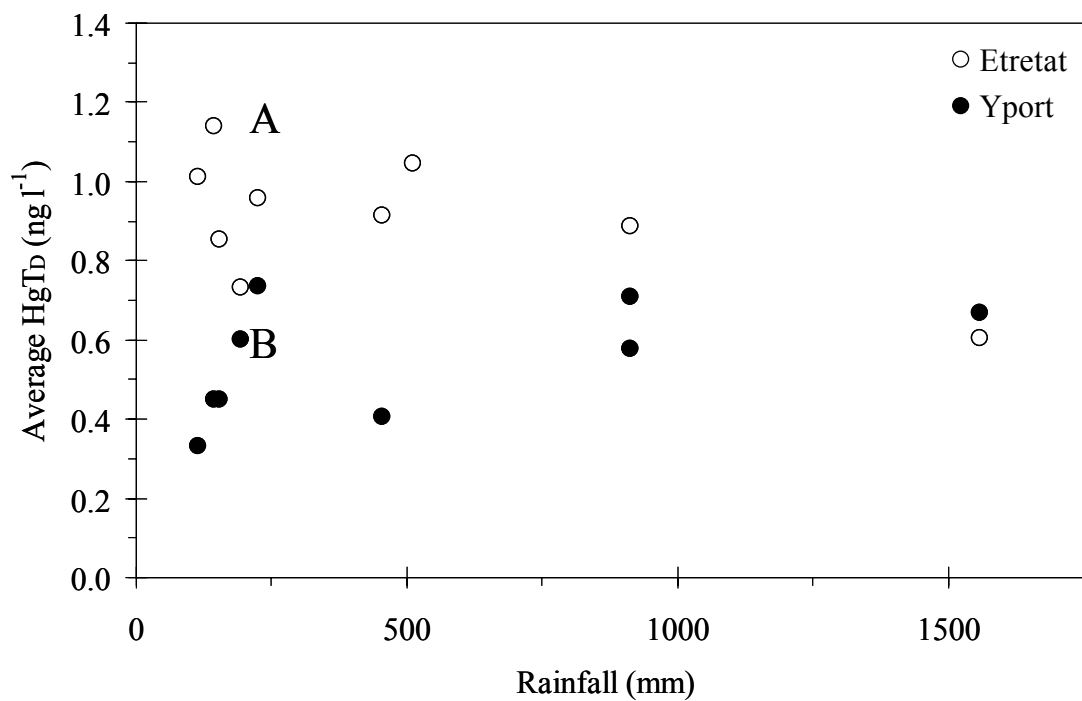


Fig 7. Monthly mean total dissolved mercury concentrations for Etretat and Yport in relation to monthly average rainfall. A and B samples correspond to slow and rapid pathways through the karst, as identified at Etretat and Yport respectively (see study site section).

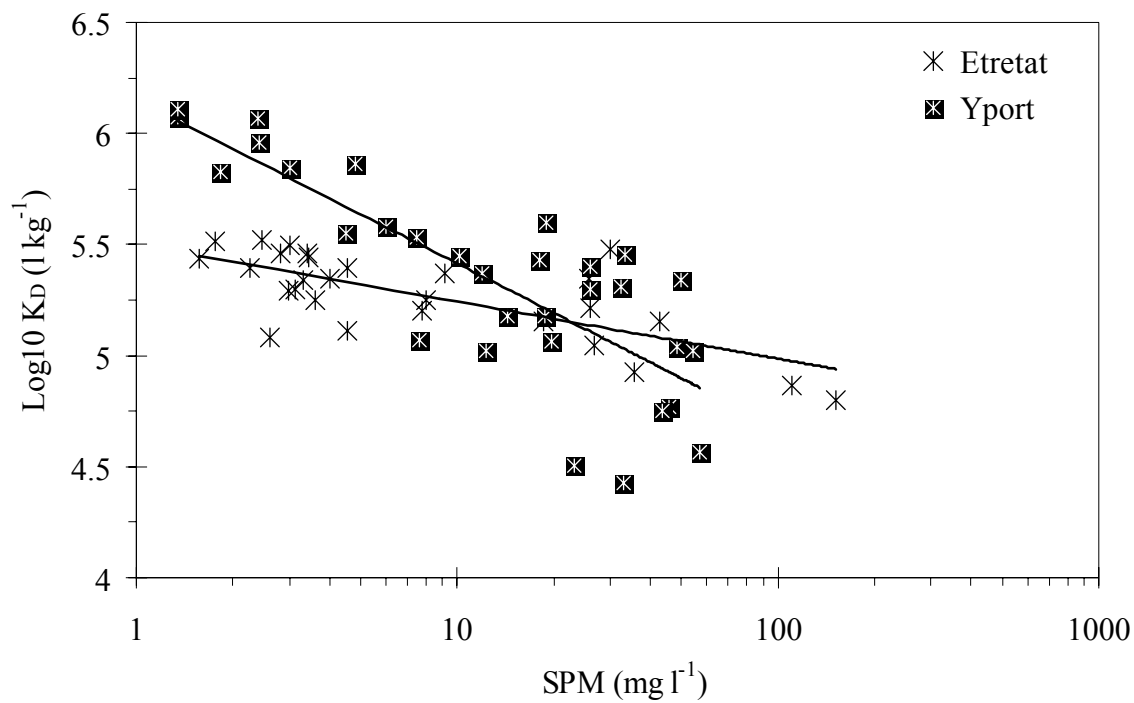


Fig 8. Coefficient of partition (K_d) expressed as the HgT_P / HgT_D ratio (l kg⁻¹) related to suspended particulate matter.

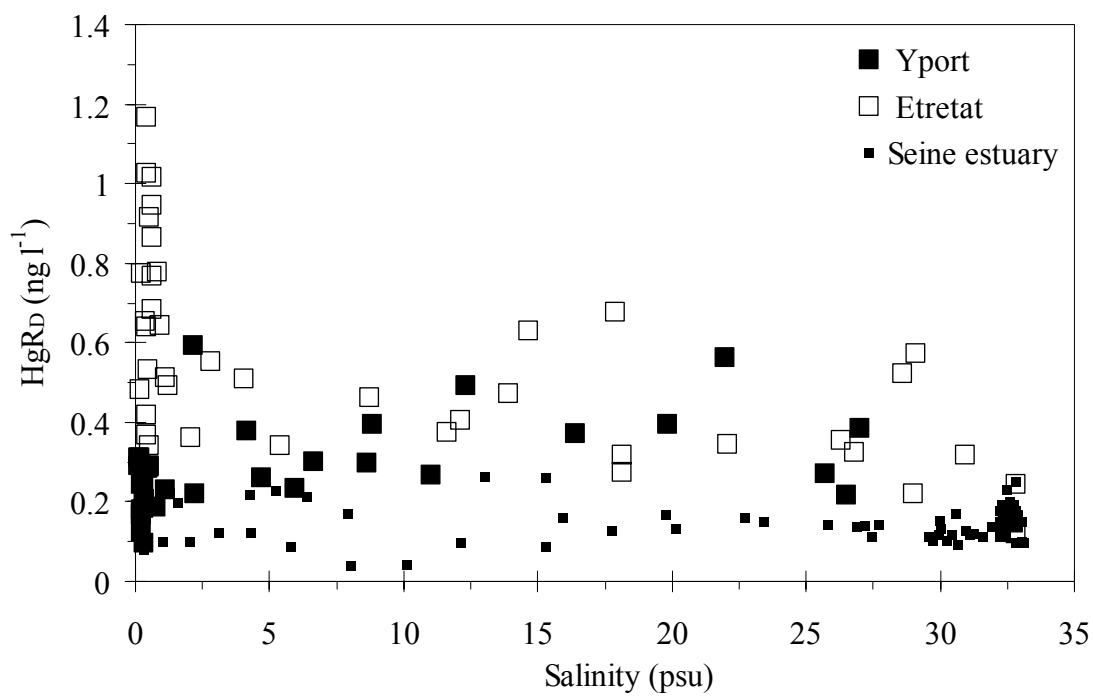


Fig 9. Reactive dissolved mercury (HgRD) concentrations for Etretat, Yport and the Seine estuary in relation to salinity.

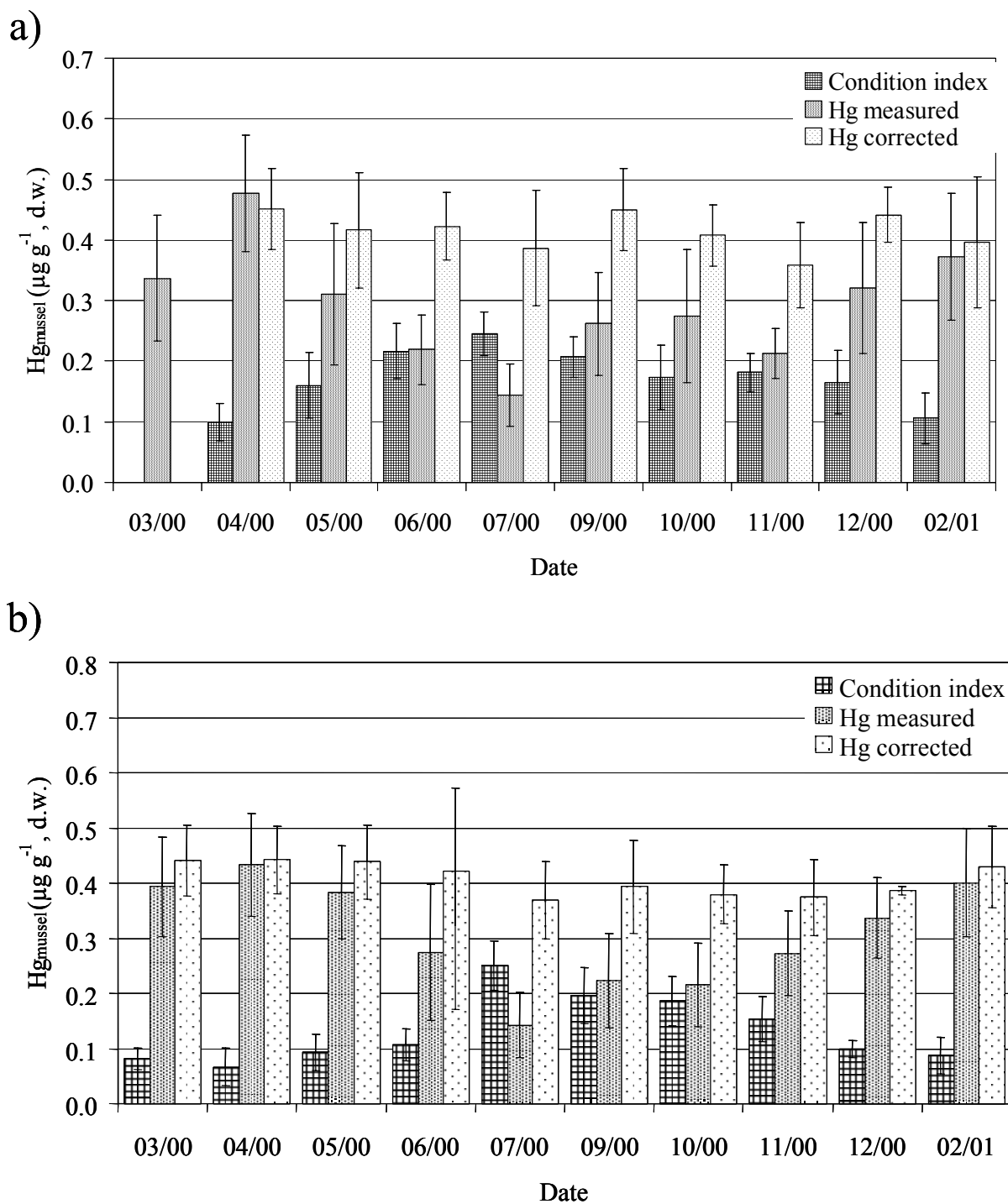


Fig 10. Mercury in mussel soft tissue. Condition index measured and corrected monthly for mean total mercury concentrations in mussels plus the corresponding standard deviations for (a) Etretat and (b) Yport.

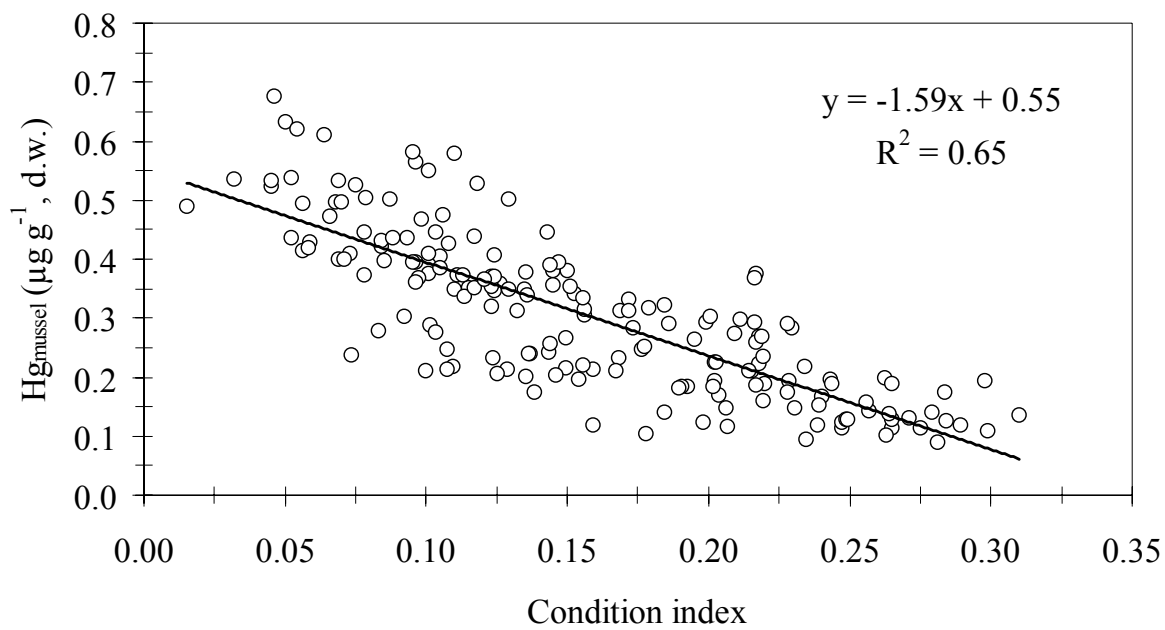


Fig 11. Mercury concentrations in mussels (Hg_{mussel}) in relation to the condition index.

CONCLUSIONS

Le cycle du mercure en milieu estuarien et côtier est gouverné par des changements de phase qui induisent une dynamique forte entre la colonne d'eau, les particules sédimentaire, l'atmosphère et le « vivant ». Ces transferts entre réservoirs résultent des propriétés physico-chimiques des différentes espèces du mercure. Ils font intervenir la sorption, la floculation, la réduction, la complexation, la méthylation, etc. Dans cette dynamique complexe, le présent travail s'est intéressé à certaines questions dans le contexte du système « Estuaire-Baie de Seine-Pays de Caux » afin de permettre une meilleure compréhension du rôle des processus biogéochimiques dans la biodisponibilité du mercure vis à vis d'un bioindicateur de contamination, la moule (spp. *Mytilus edulis*).

RAPPEL DES OBJECTIFS

- 1) Inventorier et quantifier les sources de mercure dans l'estuaire, la baie de Seine et dans les régions adjacentes du Pays de Caux. En effet, si les apports fluviaux de mercure ont été établis par des travaux antérieurs son devenir dans l'environnement marin adjacent telle que l'augmentation potentielle de sa biodisponibilité et son recyclage atmosphérique restaient à préciser ou à estimer. A ceci s'ajoutait l'absence totale de données sur la présence de mercure dans les émergences karstiques du Pays de Caux, qui hypothétiquement pouvait être à l'origine de la contamination des moules de cette région.
- 2) Etablir la distribution des espèces dissoutes ou particulaires, en particulier leur(s) forme(s) biodisponible(s) et ceci à différentes saisons dans les eaux du système côtier. Pour cela il fallait en priorité, étudier le devenir du mercure en sortie de l'estuaire en tenant compte du rôle de la zone de turbidité maximum dans la redistribution des espèces chimiques ainsi que d'établir les principaux mode de transfert du mercure de l'estuaire vers le milieu marin.
- 3) Identifier les processus majeurs de mobilisation du mercure au profit des organismes filtreurs, tenter de les quantifier et d'explorer les paramètres biotiques des moules qui influencent l'accumulation du mercure chez ces organismes.
- 4) Approcher la modélisation chimique du mercure en milieu estuarien en vue d'un couplage aux modèles numériques hydrosédimentaires développés dans le cadre du programme Seine-Aval.

PRINCIPAUX RESULTATS

Dans ce travail nous avons montré que:

- le cycle du mercure en estuaire et baie de Seine est toujours fortement perturbé par les activités anthropiques mais que cette tendance tend à diminuer;
- la zone de turbidité maximum de l'estuaire joue le rôle de piège et de réacteur pour le mercure fluviatile. Avec au sein de cette zone, (i) un comportement non-conservatif du mercure dissous; (ii) un enrichissement en mercure des particules par rapport aux particules fluviales et marines; (iii) une redistribution du mercure particulaire de la fraction organique dégradée vers la fraction oxyhydroxydes avec laquelle le mercure est exporté à la zone côtière;
- la réduction dans les eaux côtières de surface et le recyclage atmosphérique sont importants. La photoréduction et la réduction biologique jouent des rôles quantitativement équivalents avec un recyclage total du mercure *via* l'atmosphère correspondant à environ 30% des apports fluviaux. Les formes réactives du mercure sont le substrat dans les processus de photoréduction;
- le comportement du mercure au sein du karst du Pays de Caux dépend du contexte hydrogéologique du système (temps et vitesse de circulation, turbidité, débit) ; quelle que soit la spéciation et/ou la partition dans les eaux souterraines, l'apport en mercure total à la zone intertidale est quantitativement du même ordre de grandeur que les apports de la Seine;
- le mercure apporté par les émergences intertidales du Pays de Caux n'est pas filtré par une zone de turbidité maximale et se trouve plus largement biodisponible pour les moules qu'en estuaire de Seine. La bioconcentration par les moules s'effectue par voie dissoute ou particulaire ;
- en s'affranchissant, par des modèles simples, de l'influence des facteurs de croissance, les moules du Pays de Caux affichent toujours une contamination par le mercure parmi les plus élevées du littoral français; ceci met pour la première fois l'accent sur l'importance de l'apport en mercure par des eaux souterraines dans un environnement côtier ;

- les essais de modélisation de complexation de surface reproduisent la majeure partie de la partition du mercure dans l'estuaire et la baie de Seine si l'on tient compte et d'une fraction échangeable en mercure très faible et de paramètres de complexation minimums ; les calculs thermodynamiques montrent aussi qu'un ligand dissous très fort doit être présent en solution afin d'entrer en compétition avec la formation de chlorocomplexes et expliquer nos mesures.

Ces principaux résultats permettent aussi de proposer un schéma général du cheminement du mercure dans le système étudié et d'y introduire quelques éléments spéculatifs.

LES PROCESSUS ESTUARIENS MACROTIDIAUX

Le mercure de source fluviale est majoritairement apporté à l'estuaire sous forme particulaire. Une partie de ce mercure entrant dans l'estuaire est piégé dans la zone de turbidité maximum, constituée d'un stock très important et peu renouvelé de particules riches en matière organique dégradée. Le mercure s'enrichit dans ce type de particules à travers la dynamique des processus hydrosédimentaires et diagénétiques (sédimentation - dégradation de la matière organique – resuspension - remobilisation) caractéristiques des estuaires macrotidaux. La matière organique particulaire est dégradée au sein des sédiments et/ou à l'interface eau-sédiments tandis que le mercure associé est relargué dans les eaux interstitielles. Une part de ce mercure relargué s'associe aux oxyhydroxides authigènes de l'interface et remis en circulation dans la colonne d'eau lors de la resuspension induite par les courants de marée. Cette réassociation du mercure avec la phase oxyhydroxide semble être une des principales voies de transfert du mercure, en milieu aqueux, de l'estuaire vers le milieu marin. Cette hypothèse est renforcée par de récentes études montrant la partition du mercure entre les phases particulaires organiques et oxydes (Miller and Mason. 2001. The role of ferric oxide and organic matter in the distribution of mercury and methylmercury in sediments. 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Oct 15- Oct 19, 2001, Minamata-Japon).

Le mercure est aussi apporté en phase dissoute. Cette fraction est surtout significative en période de crue (situation hivernale dans cette étude) suite à l'apport important de mercure par les eaux de ruissellement à la rivière. En entrant dans l'estuaire, le mercure dissous décroît de façon exponentielle au niveau du front de salinité et de turbidité. Ce comportement est caractéristique d'une non-conservativité du métal dans l'estuaire. L'amplitude du phénomène

est d'autant plus grande que le débit d'eau douce est important. L'estuaire de la Seine apporte donc des quantités faibles en mercure dissous à la baie car ce dernier se trouve, comme le mercure particulaire, en partie piégé dans la zone de turbidité maximum. La part de mercure dissous expulsé de l'estuaire vers la baie de Seine a pour origine d'une part le transfert direct du mercure dissous fluvial et d'autre part à la remobilisation du métal à la colonne d'eau lors de la resuspension de la couche sédimentaire superficielle de la zone de turbidité maximum où le mercure dissous est présent à de fortes concentrations au sein des eaux interstitielles. L'apport direct en mercure dissous du fleuve vers la baie est fonction du débit du fleuve, tandis que la part qui incombe à la remobilisation du métal à partir de la resuspension des sédiments et des eaux interstitielles est fonction de l'intensité des processus hydrosédimentaires et diagénétiques

Dans la baie de Seine, l'équivalent de 30 à 40 % du mercure total (dissous et particulaire) apporté par la Seine est « recyclé » *via* l'atmosphère suite à sa réduction (biotique ou abiotique). Ce phénomène est général pour l'ensemble du milieu marin où l'atmosphère est considérée comme étant la source majeure en mercure. Dans la baie comme en milieu marin, l'augmentation de la part des formes réactives du mercure (chlorocomplexes) qui, constituant le substrat, favorise l'efficacité de la photoréduction. Les oxyhydroxides, qui comme nous l'avons montré sont une voie importante de transfert du mercure vers le milieu marin, pourraient intervenir dans la réduction par la formation, sous l'effet de la lumière, de Fe(II) qui jouerait un rôle dans la réaction de réduction de Hg_{II}.

LES PROCESSUS ESTUARIENS KARSTIQUES EN ZONE INTERTIDALE

L'autre source continentale importante de mercure à la zone côtière est le flux d'eaux souterraines karstiques vers l'environnement côtier. L'apport en mercure dissous au littoral, qui survient *via* les émergences d'eau douce présentes le long de la zone inter-tidale du Pays de Caux, est comparable en ordre de grandeur à celui de la Seine. Localement, les concentrations en mercure dissous dans les eaux karstiques sont jusqu'à deux fois supérieures à celles de la Seine. De plus, l'absence de zone de turbidité maximum dans ces environnements permet au mercure présent en phase dissoute d'aller enrichir directement le milieu côtier et d'être ainsi plus biodisponible pour les bivalves filtreurs qui colonisent le voisinage des émergences.

La partition du mercure au sein des eaux souterraines est fonction de la charge en matière en suspension qui elle-même dépend des caractéristiques hydrogéologiques du karst. Un système fracturé favorisera un écoulement rapide des eaux de ruissellement vers les exutoires avec de fortes turbidités (site d'Yport). Dans ce cas le mercure sera préférentiellement associé à la fraction particulaire. Au contraire, des couches non fracturées favoriseront une lente circulation par percolation des eaux superficielles vers la nappe et les émergences. Ces eaux sont caractérisées par de faibles turbidités et du mercure présent essentiellement en phase dissoute (site d'Etretat). La source principale en eau et en mercure pour le système karstique semble être les précipitations. L'intensité de la réduction dans le milieu côtier adjacent pourrait être une source significative en mercure pour le karst en favorisant la contamination des eaux de pluie.

Indépendamment de la partition du mercure dans les eaux douces karstiques (Yport versus Etretat), les quantités totales en mercure apportées à la frange littorale par les émergences sont comparables entre les sites de prélèvement. De plus, et quel que soit le site étudié, l'homogénéité physico-chimique des eaux de mélange (eaux souterraines-eaux de mer) ne permet plus de distinction ni dans la spéciation ou de la partition du mercure. Dans ces eaux ces eaux de mélanges littorales, les concentrations en mercure dissous sont deux à trois fois supérieures à celle de la baie de Seine pour des salinités équivalentes.

LA BIODISPONIBILITE CHEZ LA MOULE

Afin de répondre à la problématique « moule » du Pays de Caux, qui présente les concentrations en mercure parmi les plus élevées du littoral français, il est impératif de tenir compte des nombreux paramètres distribuant, le long du littoral, le mercure et ses espèces biodisponibles mais aussi des paramètres biométriques (biotiques et abiotiques) qui influencent grandement les phénomènes de bioconcentration chez la moule. La source principale en mercure pour les moulières, que ce soit *via* la phase dissoute ou particulaire, apparaît clairement comme étant les émergences karstiques du Pays de Caux et leurs zones de mélange respectives. Les expérimentations menées sur les particules littorales montrent, contrairement aux particules de la Baie de Seine, que le mercure associé est significativement désorbable dans les conditions de pH du système digestif des moules. Après s'être affranchi des principaux paramètres biométriques les moules ne montrent plus de variations saisonnières dans leur concentration en mercure. Les résultats de spéciation et de partition en

mercure dans l'eau montrent que les apports d'eaux souterraines karstiques ont un impact indéniable sur la contamination en mercure inorganique du littoral du Pays de Caux. Ceci étant, une approche plus axée sur la physiologie de la moule dans de tels environnements permettrait d'apprécier avec plus de finesse l'effet des paramètres abiotiques sur la croissance et la bioaccumulation. Les sources en monométhylmercure biodisponible pour la moule, ne semblent pas provenir de la phase dissoute mais plutôt des transferts trophiques (bactéries et plancton) ; ceci reste à être exploré.

VERS UNE MODELISATION CHIMIQUE

Les essais de modélisation ont montré que la fraction échangeable en mercure doit être très faible (de l'ordre de 0.05%) pour expliquer la partition observée. La valeur de cette fraction a été confirmée par l'expérience. Compte tenu du comportement non-conservatif du mercure, il apparaît que le métal entre dans l'estuaire avec une partition dissous/particulaire qui ne semble pas être établie. Le modèle de sorption indique que cet enlèvement du mercure paraît être plus vraisemblablement dû à des processus de floculation des matières organiques dissoutes et colloïdales associées au mercure qu'à des phénomènes de sorption. La spéciation dans la phase dissoute souffre d'une grande contradiction : les modèles thermodynamiques montrent une dominance presque absolue des chlorocomplexes (formes inorganiques réactives du mercure) en milieu marin ce qui contredit les mesures. L'introduction dans les modèles d'un ligand organique très fort (thiols) ne permet toujours pas d'expliquer les données observées. On en conclut qu'il existe un ligand encore plus fort en phase « dissoute » qui entre en compétition avec les chlorures et qui va déplacer l'équilibre mercure réactif-mercure non réactif en faveur des formes non réactives. Une étude récente présentée lors du dernier congrès sur le mercure plaide pour des complexes de type sulfure présents dans la colonne d'eau (Lamborg et al. 2001. Determination of the mercury complexation characteristics of dissolved organic matter in natural waters by reducible mercury titrations. 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Oct 15- Oct 19, 2001, Minamata-Japon). Pour évaluer les transferts et décrire le comportement du mercure dans l'estuaire et la baie de Seine, il sera nécessaire de coupler, après une évaluation précises des propriétés de surface des particules, le modèle de complexation de surface avec le modèle hydrosédimentaire développé à l'Ifremer. Ceci permettra de vérifier si la dynamique du transport du mercure en milieu estuarien ne pouvait pas, en première approximation, être affranchie des phénomènes

de sorption et par conséquent, pour la plus grande part, contrôlée par les processus hydrosédimentaires et le recyclage atmosphérique.