N° d'ordre: 773

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

pour obtenir le grade de
DOCTEUR

spécialité: **OCÉANOLOGIE**
par
Jean-Louis GONZALEZ

COMPORTEMENT DU CADMIUM ET DU MERCURE LORS DE LA DIAGENESE PRECOCE ET FLUX A L'INTERFACE EAU-SÉDIMENTS EN ZONE LITTORALE

Soutenue le 11 Septembre 1992 devant la Commission d'Examen:

MM. **J. MOYES**, Professeur à l'Université de Bordeaux I. ***Président***

M. ASTRUC, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. ***Examinateurs***

B. BOUTIER, Chercheur à l'IFREMER Nantes.

D. COSSA, Chercheur à l'IFREMER Nantes.

J.M. JOUANNEAU, Chargé de Recherche au CNRS, Bordeaux.

C. LATOUCHE, Directeur de Recherche au CNRS, Bordeaux.

- 1992 -

RESUMÉ

Le comportement du cadmium et du mercure lors de la diagenèse précoce a été étudié dans différents environnements littoraux (vasière Ouest–Gironde, Pertuis d'Antioche, baie de Marennes–Oléron) et les flux verticaux de ces deux éléments à l'interface eau–sédiment ont été calculés. Les flux diffusifs calculés, en tenant compte uniquement de la diffusion moléculaire, sont de l'ordre de 2 à 50 ng/cm^2.an pour Cd et de 0.6 à 11 ng/cm^2.an pour Hg. Ils sont négligeables par rapport aux flux particulaires (de 105 à 450 ng/cm^2.an pour Cd et de 18 à 140 ng/cm^2.an pour Hg) et par rapport aux sources de Cd et Hg que sont les estuaires de la Gironde et de la Charente. La prise en compte, par le biais de la modélisation, des différents processus qui affectent les échanges à l'interface (érosion, bioturbation) permet de faire un bilan plus réaliste. Les résultats montrent que jusqu'à 50% du Cd et du Hg qui intègrent les sédiments peut repartir vers la colonne d'eau et que les sédiments de la baie de Marennes représentent une source de Cd et Hg dissous non négligeable.

Mots–clés: *cadmium, mercure, eaux interstitielles, diagenèse précoce, flux, interface eau–sédiments, bioturbation, modélisation.*

ABSTRACT

The early diagenesis of Cd and Hg has been studied in different coastal areas (vasière Ouest–Gironde, Pertuis d'Antioche, baie de Marennes–Oléron). For these two metals, the fluxes at the sediment–water interface have been calculated. Considering only molecular diffusion, the diffusionnal fluxes of Cd and Hg to the column water are negligible with regard to both the particular fluxes to the sediments and the inputs of the "Gironde" and "Charente" estuaries. The take into account of the different processes which affect the exchanges at the interface (erosion, bioturbation) permits more realistic an estimation of the role of sediments in the geochemical cycle of Cd and Hg. The results show that up to 50% of particular Cd and Hg which are integrated into the sediments may be solubilized at the interface and it appears that the sediments of Marennes–Oléron bay are a significant source of Cd and Hg for the water column.

Key words: *cadmium, mercury, pore waters, early diagenesis, fluxes, sediment–water interface, bioturbation, modelling.*

"Les marées d'équinoxe c'est beau!
Oui, mais c'est rare..."
Un inconnu

AVANT-PROPOS

C'est avec beaucoup de plaisir que je tiens à remercier tous ceux qui ont participé à ce travail. Mais, la liste de tous mes "bienfaiteurs" est tellement énorme (j'ai vérifié !) qu'il aurait fallu une annexe. Donc, je ferais un "résumé" et que tous ceux que "j'oublie" sachent que je les remercie très sincèrement.

Je remercie Monsieur le Professeur J. MOYES d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Il a été le rapporteur de mon mémoire de DEA et le président de mon jury de DES, j'ai donc d'autant plus de plaisir à le remercier pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail.

Monsieur C. LATOUCHE, en tant que Directeur de thèse, m'a permis de bénéficier de ses conseils et de son expérience. Je le remercie pour sa disponibilité et sa gentillesse à mon égard.

Je remercie Monsieur le Professeur M. ASTRUC de l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail en acceptant de participer au jury.

Bernard BOUTIER a été mon "parrain" IFREMER. C'est avec courage qu'il m'a supporté pendant de longues années dans son bureau et avec abnégation qu'il a passé des nuits blanches, sur le terrain, à échantillonner avec moi ces satanées eaux interstitielles. C'est à lui que je dois, au cours d'un stage sous sa tutelle, mon initiation à la chimie des traces. Mais, je le remercie surtout d'avoir épousé Suzanne, grande cuisinière bourguignonne (pléonasme ?) et d'avoir des enfants adorables (Bertrand et François) qui ont été pendant plusieurs années, et qui sont restés, "ma petite famille nantaise".

C'est grâce à l'expérience de Daniel COSSA que j'ai pu réaliser les analyses de mercure. Il a participé à la première campagne au cours de laquelle j'ai bénéficié de son "savoir-faire" et de ses précieux conseils. Il a toujours répondu à mes demandes et je le remercie pour les corrections très constructives qu'il a apporté au manuscrit.

Je remercie Monsieur J.M. JOUANNEAU pour ses remarques (ironiques, mais toujours avisées) et les conseils qu'il m'a toujours prodigués dans la bonne humeur. Il a participé à deux des campagnes et je peux certifier qu'il a le pied vraiment marin (il a d'ailleurs souvent mangé ma part..).

Monsieur C. ALZIEU, Directeur Adjoint Chargé de la Recherche, m'a accueilli au sein du département IFREMER (à l'époque DRO/EL) dont il était le Directeur. Je le remercie pour l'intérêt avec lequel il a suivi mes travaux, pour son aide et sa confiance.

J'en profite ici pour rendre hommage à l'équipe de Chimie d'IFREMER Nantes qui a beaucoup contribué à ce travail. Je tiens tout de même à citer D. AUGER et J.F. CHIFFOLEAU grâce à qui j'ai pu doser le cadmium dans les eaux interstitielles, et avec qui j'ai passé beaucoup de temps en salle blanche, dans la bonne humeur. De plus, Jean-François m'a aussi aidé à donner plus de rigueur à la rédaction de la partie portant sur les techniques analytiques. Je remercie aussi mes "nouveaux" collègues d'IFREMER Toulon qui m'ont supporté en fin de thèse (et c'était pas évident !). Merci à Bénédicte pour la patience avec laquelle elle a lu quelques parties du manuscript, ainsi que pour ses conseils.

Toutes les campagnes à la mer ont été réalisées grâce aux navires océanographiques "THALIA" et "COTE D'AQUITAINE" dont je remercie les équipages. Ce travail a bénéficié de l'aide financière de l'IFREMER, de la région POITOU-CHARENTE et du SRETIE.

Depuis toujours, l'aide morale et matérielle de ma famille a été irremplaçable, et leur confiance sans limites. Je leur dédie cette thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION p 1

1ère PARTIE: GENERALITES

CHAPITRE I: PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES SITES ETUDIES p 9

I.1– La baie de Marennes–Oléron p 11

I.2– Le pertuis d'Antioche p 15

I.3– La vasière Ouest–Gironde p 15

CHAPITRE II: LA DIAGENESE PRECOCE p 17

II.1– Etude des phénomènes diagénétiques p 17

II.2– Processus chimiques liés à la diagenèse précoce p 18
II.2.1– Dégradation de la matière organique dans les sédiments p 20
II.2.2– Classification géochimique des environnements sédimentaires p 21
II.2.3– Chimie des eaux interstitielles p 23

II.3– Principales réactions chimiques contrôlant le comportement diagénétique des éléments métalliques p 26
II.3.1– Les réactions de complexation/dissociation p 27
II.3.2– Les réactions d'oxydation/réduction p 27
II.3.3– Les réactions d'adsorption/désorption ou de dissolution/précipitation p 28
II.3.4– Les réactions de méthylation/déméthylation p 28

II.4– Comportement diagénétique général des métaux dans les sédiments p 28

II.5– Processus physiques et biologiques p 32

CHAPITRE III: LES FLUX A L'INTERFACE EAU-SEDIMENTS p 35

III.1- Les flux des éléments traces de la colonne d'eau vers les sédiments p 37

III.2- Les flux du sédiment vers la colonne d'eau p 37
III.2.1- La diffusion moléculaire dans les sédiments p 37
III.2.2- La compaction des sédiments p 39
III.2.3- L'agitation physique des sédiments superficiels par les courants de marée ou par la houle p 39
III.2.4- Les processus biologiques p 39
III.2.5- Equation générale des flux à l'interface eau-sédiments p 40
III.2.6- Mesure des flux du sédiment vers la colonne d'eau p 41

2ème PARTIE: LE CADMIUM ET LE MERCURE DANS LE MILIEU MARIN: BILAN DES CONNAISSANCES

CHAPITRE I: BIOGEOCHIMIE DU CADMIUM EN MILIEU MARIN p 45

I.1- Spéciation et comportement physico-chimique dans l'environnement p 45
I.1.1- Le cadmium dissous p 46
I.1.2- Les formes colloïdales du cadmium p 47
I.1.3- Le cadmium particulaire p 48

I.2- Distribution du cadmium dans les principaux compartiments géochimiques du milieu marin p 50
I.2.1- Les eaux marines p 50
I.2.2- Les eaux côtières et estuariennes p 51
I.2.3- Les sédiments et la matière en suspension p 51
I.2.4- Les eaux interstitielles p 52

I.3- Echanges et flux de cadmium entre les différents réservoirs géochimiques p 52
I.3.1- Echanges atmosphère/continent-océan p 52
I.3.2- Echanges continent/océan p 53
I.3.3- Echanges colonne d'eau/sédiments p 53

CHAPITRE II: BIOGEOCHIMIE DU MERCURE EN MILIEU MARIN p 55

II.1– Spéciation et comportement physico–chimique dans l'environnement p 56
II.1.1– Le mercure dissous p 56
II.1.2– Les formes colloïdales du mercure p 57
II.1.3– Le mercure particulaire p 57

II.2– Distribution du mercure dans les principaux compartiments géochimiques du milieu marin p 58
II.2.1– Les eaux marines p 58
II.2.2– Les eaux côtières et estuariennes p 59
II.2.3– Les sédiments et la matière en suspension p 60
II.2.4– Les eaux interstitielles p 60
II.2.5– L'atmosphère p 61

II.3– Echanges et flux de mercure entre les différents réservoirs géochimiques p 61
II.3.1– Echanges atmosphère/continent–océan p 61
II.3.2– Echanges continent/océan p 62
II.3.3– Echanges colonne d'eau/sédiments p 63

CHAPITRE III: COMPORTEMENT DIAGENETIQUE DU CADMIUM ET DU MERCURE ET FLUX A L'INTERFACE EAU–SEDIMENTS p 65

III.1– Le cadmium p 65

III.2– Le mercure p 68

3ème PARTIE: MATERIEL ET METHODES

CHAPITRE I: CAMPAGNES DE PRELEVEMENT ET PARAMETRES MESURES p 75

I.1– Sédiments de surface de la baie de Marennes–Oléron p 75

I.2– Prélèvements d'eau et de matières en suspension p 78

I.3- Campagnes de carottage p 79
I.3.1- Problèmes méthodologiques liés à l'étude de la diagenèse des éléments traces p 79
I.3.2- Techniques de carottage et d'échantillonnage choisies p 81
I.3.3- Extraction des eaux interstitielles p 81
I.3.4- Sites de carottage p 84

CHAPITRE II: TECHNIQUES ANALYTIQUES p 87

II.1- Analyses sur la phase particulaire p 87
II.1.1- Principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques p 87
II.1.2- Analyses radio-isotopiques p 88
II.1.3- Dosage des métaux traces particulaires p 89

II.2- Analyses sur la phase dissoute p 91

4ème PARTIE: RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE I: LE CADMIUM ET LE MERCURE DANS LA BAIE DE MARENNES-OLERON: DISTRIBUTION DANS LES SEDIMENTS ET LA COLONNE D'EAU p 99

I.1- Répartition des métaux dans les sédiments de la baie: associations géochimiques et origine p 100
I.1.1- Choix des traceurs de nature et d'origine des particules p 100
I.1.2- Caractéristiques sédimentologiques et géochimiques des sédiments p 101

I.2- Le cadmium et le mercure dans la colonne d'eau et les matières en suspension p 108

I.3- Conclusion p 114

CHAPITRE II: COMPORTEMENT DU CADMIUM ET DU MERCURE LORS DE LA DIAGENESE PRECOCE. FLUX A L'INTERFACE EAU–SEDIMENTS EN ZONE SUBTIDALE p 117

II.1– Résultats p 118
II.1.1– Description lithologique des carottes p 118
II.1.2– Caractéristiques sédimentologiques et géochimiques des sites étudiés p 118
II.1.3– Conditions de dépôt p 124
II.1.4– Métaux particulaires (Fe, Mn, Cd, Hg) p 131
II.1.5– Caractéristiques chimiques des eaux de fond p 132
II.1.6– Chimie des eaux interstitielles (P, N, Mn, Fe, S) p 133
II.1.7– Le cadmium et le mercure dans les eaux interstitielles p 140
II.1.8– Calcul des flux à l'interface eau–sédiments p 141

II.2– Discussion p 144
II.2.1– Caractérisation des milieux étudiés et origine des dépôts p 144
II.2.2– Distribution et évolution des teneurs en métaux particulaires des sédiments carottés p 146
II.2.3– Facteurs contrôlant les processus diagénétiques et la chimie des eaux interstitielles p 150
II.2.4– Evolution des conditions redox dans les différents environnements étudiés p 161
II.2.5– Comportement diagénétique du cadmium et du mercure p 164
II.2.6– Facteurs contrôlant les flux de cadmium et de mercure des sédiments des sédiments vers la colonne d'eau p 170
II.2.7– Effet de la perturbation des sédiments sur les flux de cadmium et de mercure vers la colonne d'eau p 172
II.2.8– Bilan des apports de cadmium et de mercure issus des sédiments p 187

II.3– Conclusion p 189

CHAPITRE III: ROLE DES SEDIMENTS INTERTIDAUX DANS LE CYCLE BIOGEOCHIMIQUE DU CADMIUM ET DU MERCURE DANS LA BAIE DE MARENNES–OLERON p 191

III.1– Résultats p 193

III.1.1– Principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques des sites étudiés p 193
III.1.2– Métaux particulaires (Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Hg) p 196
III.1.3– Chimie des eaux interstitielles (N, P, Si, Mn, Fe) p 201
III.1.4– Le cadmium et le mercure dans les eaux interstitielles p 205

III.2– Discussion p 207
III.2.1– Caractérisation des milieux étudiés p 207
III.2.2– Evolution des conditions redox dans les sédiments des sites étudiés et principales réactions diagénétiques p 208
III.2.3– Dynamique du cadmium et du mercure dans les sédiments intertidaux p 209
III.2.4– Flux de cadmium et de mercure à l'interface eau–sédiments p 214

III.3– Conclusion p 218

CONCLUSIONS GENERALES p 221

REFERENCES ET BIBLIOGRAPHIE p 225

LISTE DES FIGURES

Figure 1: La baie de Marennes-Oléron: Situation géographique **p 10**.

Figure 2: Représentation schématique des principales caractéristiques lithologiques des sédiments de surface de la baie de Marennes-Oléron **p 12**.

Figure 3: Origine et transport des sédiments actuels de la baie de Marennes-Oléron **p 14**.

Figure 4: Présentation des zones étudiées **p 16**.

Figure 5: Représentation schématique des principales réactions chimiques d'origine diagénétique **p 19**.

Figure 6: Représentation schématique du comportement diagénétique des éléments métalliques **p 31**.

Figure 7: Les flux de matière à l'interface eau-sédiment **p 36**.

Figure 8: Stations de prélévement des sédiments de surface **p 76**.

Figure 9: Stations de prélévement d'eau et de MES **p 77**.

Figure 10: Schéma de la boîte à gants **p 80**.

Figure 11: Localisation des sites de carottage en zone subtidale **p 83**.

Figure 12: Localisation des sites de carottage en zone intertidale **p 85**.

Figure 13: Carottes prélevées dans la Rade des Trousses "RDT1 et RDT2". Principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques **p 120**.

Figure 14: Carottes prélevées dans la Rade des Trousses au cours d'un cycle de marée "RDTA, RDTB, RDTC, RDTD". Principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques **p 121**.

Figure 15: Carotte prélevée dans le Pertuis d'Antioche "PA". Principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques **p 122**.

Figure 16: Carottes prélevées dans la vasière Ouest-Gironde "VWG1 et VWG2". Principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques **p 123**.

Figure 17: Profils du Cs-137 et du Pb-210 en excès **p 125**.

Figure 18: Carottes prélevées dans la Rade des Trousses "RDT1 et RDT2". Teneurs en métaux particulaires **p 127**.

Figure 19: Carottes prélevées dans la Rade des Trousses au cours d'un cycle de marée "RDTA, RDTB, RDTC, RDTD". Teneurs en métaux particulaires **p 128**.

Figure 20: Carotte prélevée dans le Pertuis d'Antioche "PA". Teneurs en métaux particulaires **p 129**.

Figure 21: Carottes prélevées dans la vasière Ouest-Gironde "VWG1 et VWG2". Teneurs en métaux particulaires **p 130**.

Figure 22: Carottes prélevées dans la Rade des Trousses "RDT1) et RDT2". Chimie des eaux interstitielles **p 134**.

Figure 23: Carottes prélevées dans la Rade des Trousses au cours d'un cycle de marée "RDTA, RDTB, RDTC, RDTD". Chimie des eaux interstitielles **p 135**.

Figure 24: Carotte prélevée dans le Pertuis d'Antioche "PA". Chimie des eaux interstitielles **p 136.**

Figure 25: Carottes prélevées dans la vasière Ouest-Gironde "VWG1 et VWG2". Chimie des eaux interstitielles **p 137.**

Figure 26: Flux de Cd et Hg à l'interface eau-sédiment **p 142.**

Figure 27: Vitesse des courants dans la Rade des Trousses lors des carottages **p 154.**

Figure 28: Schématisation des principaux processus, liés à l'hydrodynamique, qui affectent la composition des eaux interstitielles et les flux de matière à l'interface eau-sédiments **p 155.**

Figure 29: Evolution des concentrations en manganèse dans les eaux interstitielles au cours d'un cycle de marée: carottes prélevées dans la Rade des Trousses au cours d'un cycle de marée **p 156.**

Figure 30: Evolution des concentrations en fer dans les eaux interstitielles au cours d'un cycle de marée: carottes prélevées dans la Rade des Trousses au cours d'un cycle de marée **p 157.**

Figure 31: Evolution des concentrations en mercure dans les eaux interstitielles au cours d'un cycle de marée : carottes prélevées dans la Rade des Trousses au cours d'un cycle de marée **p 158.**

Figure 32: Evolution des concentrations en cadmium dans les eaux interstitielles au cours d'un cycle de marée: carottes prélevées dans la Rade des Trousses au cours d'un cycle de marée **p 159.**

Figure 33: Principales caractéristiques des milieux étudiés et conditions de dépôt **p 162.**

Figure 34: Pourcentage en mercure non réactif dissous dans les eaux interstitielles **p 168.**

Figure 35: Représentation schématique du modèle utilisé **p 173.**

Figure 36: Comparaison des profils particulaires de cadmium et de mercure mesurés avec les profils modélisés pour la valeur de Dt qui donne le meilleur ajustement. Carottes prélevées dans la Rade des Trousses: "RDT1 et RDT2" **p 177.**

Figure 37: Comparaison des profils particulaires de cadmium mesurés avec les profils modélisés pour la valeur de Dt qui donne le meilleur ajustement. Carottes prélevées dans la Rade des Trousses au cours d'un cycle de marée: "RDT A, B, C, D" **p 178.**

Figure 38: Comparaison des profils particulaires de mercure mesurés avec les profils modélisés pour la valeur de Dt qui donne le meilleur ajustement. Carottes prélevées dans la Rade des Trousses au cours d'un cycle de marée: "RDT A, B, C, D" **p 179.**

Figure 39: Comparaison des profils particulaires de cadmium et de mercure mesurés avec les profils modélisés pour la valeur de Dt qui donne le meilleur ajustement. Carottes prélevées dans le Pertuis d'Antioche "PA" et la vasière Ouest-Gironde "VWG" **p 180.**

Figure 40: Dynamique du Cd dans les sédiments et échanges à l'IES **p 182.**

Figure 41: Dynamique du Hg dans les sédiments et échanges à l'IES **p 183.**

Figure 42: Comparaison des flux diffusifs calculés en tenant compte uniquement de la diffusion moléculaire et des flux diffusifs calculés à partir de Dt **p 184.**

Figure 43: Concentrations en cadmium et mercure mesurées dans les eaux interstitielles et concentrations calculées en fonction de K1 **p 186.**

Figure 44: Principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques des sédiments intertidaux **p 192.**

Figure 45: Teneurs en métaux particulaires: St-Froult, Banc Bourgeois, Bellevue **p 195.**

Figure 46: Carotte "St-Froult". Chimie des eaux interstitielles **p 202.**

Figure 47: Carotte "Bellevue". Chimie des eaux interstitielles **p 203.**

Figure 48: Carotte "Banc-Bourgeois". Chimie des eaux interstitielles **p 204.**

Figure 49: Représentation schématique des profils de Cd et Hg dans les eaux interstitielles **p 213.**

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Flux diffusifs de cadmium, des sédiments vers la colonne d'eau **p 66.**

Tableau 2: Flux particulaires de cadmium, de la colonne d'eau vers les sédiments **p 67.**

Tableau 3: Flux diffusifs de mercure, des sédiments vers la colonne d'eau **p 70.**

Tableau 4: Flux particulaires de mercure, de la colonne d'eau vers les sédiments **p 70.**

Tableau 5: Caractéristiques sédimentologiques et géochimiques des sédiments de surface de la baie de Marennes-Oléron **p 103.**

Tableau 6: Valeurs moyennes des différentes variables mesurées dans les sédiments de surface de la baie de Marennes-Oléron **p 104.**

Tableau 7: Matrice de corrélation des variables mesurées dans les sédiments de surface (36 échantillons) de la baie de Marennes-Oléron **p 106.**

Tableau 8: Caractéristiques des échantillons d'eau et des MES **p 109.**

Tableau 9: Matrice de corrélation des variables mesurées dans l'eau et les MES **p 113.**

Tableau 10: Teneurs moyennes des différents éléments dissous mesurés dans l'eau de fond **p 132.**

Tableau 11: Coefficients de diffusion dans les sédiments utilisés (cm^2/s) **p 143.**

Tableau 12: Flux diffusifs (Fd) calculés en tenant compte uniquement de la diffusion moléculaire **p 144.**

Tableau 13: Moyennes des principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques des sédiments carottés et normalisation des teneurs moyennes en cadmium et mercure particulaire **p 145.**

Tableau 14: Matrices de corrélation des variables mesurées dans la phase particulaire des sédiments carottés **p 147.**

Tableau 15: Coefficients de corrélation entre les différents flux diffusifs calculés **p 171.**

Tableau 16: Données utilisées par le modèle et schéma de calcul **p 174.**

Tableau 17: Moyennes des principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques des sédiments carottés (BLV: Bellevue, SFR: St-Froult, BBG: Banc-Bourgeois) **p 193.**

Tableau 18: Moyennes des teneurs en éléments métalliques particulaires dans les différents sites intertidaux étudiés **p 196**.

Tableau 19: Matrices de corrélation des principales variables mesurées dans les sédiments carottés avec le cadmium et le mercure particulaire **p 198**.

Tableau 20: Matrices de corrélation des métaux particulaires mesurés dans les différents sites intertidaux **p 199**.

Tableau 21: Teneurs moyennes de cadmium et de mercure particulaire normalisées par rapport au pourcentage en silice, à l'aluminium particulaire et au carbone organique particulaire **p 200**.

Tableau 22: Flux diffusifs calculés en tenant compte uniquement de la diffusion moléculaire (exprimés en $ng/cm^2.an$) **p 216**.

INTRODUCTION

En zone côtière, le faible temps de résidence des particules dans la colonne d'eau, ainsi que les flux élevés de matière organique vers les sédiments, font que la colonne sédimentaire est le siège des principaux processus de transformation des matériaux issus des continents. Son rôle est très important dans le cycle biogéochimique des éléments en milieu marin, et par rapport à la majorité des différents environnements côtiers, la colonne sédimentaire s'individualise par un très fort gradient des conditions redox. Ces caractéristiques font des sédiments côtiers un site privilégié pour l'étude des transformations géochimiques des éléments. Mais, bien que les milieux côtiers soient matériellement les plus accessibles, ces études sont complexes et leurs résultats difficiles à généraliser du fait de la forte variabilité spatiale et temporelle des différents processus (physiques, chimiques et biologiques) qui s'y déroulent.

Apportés aux océans par les fleuves et l'atmosphère, la plupart des éléments chimiques, sous forme particulaire, sortent du cycle biogéochimique par le biais de la sédimentation en zone côtière. Lors de leur intégration dans la colonne sédimentaire, une partie des composés associés à la fraction particulaire peut être solubilisée lors de la diagenèse précoce. Les gradients de concentration, résultant des réactions diagénétiques, ainsi que les mécanismes de transport d'origine physique et biologique, sont responsables des échanges verticaux de matière à l'interface eau–sédiments:

– Dans un sens (de la colonne d'eau vers les sédiments) ce sont des flux de type advectif, liés à la sédimentation.

– Dans l'autre sens, ce sont des flux de type diffusif et advectif, induits par des processus physiques (diffusion moléculaire, érosion, compaction) et biologiques (bioturbation, bioirrigation).

Le bilan de ces échanges à l'interface est à prendre en compte dans la quantification des flux de matière du continent vers l'océan et dans l'évaluation du temps de résidence des

éléments en milieu marin. De plus, l'importance économique et environnementale des zones côtières implique que les flux à l'interface eau-sédiments soient particulièrement suivis et quantifiés afin de savoir dans quelle mesure les sédiments représentent, pour un contaminant donné, un puits ou une source. Seules ces informations permettront d'apprécier l'étendue des contaminations d'origine anthropique et de mesurer leur impact sur l'environnement marin.

La présente étude porte sur le rôle des sédiments côtiers dans le cycle biogéochimique du cadmium et du mercure en milieu marin. Cette étude se justifie par le fait que ces deux éléments sont deux des métaux dont le cycle naturel est le plus perturbé par l'activité humaine et qu'ils font partie des contaminants les plus toxiques. Mais, du fait des difficultés liées au dosage de ces éléments dans les eaux interstitielles, il existe très peu de données sur leur comportement diagénétique. De plus, la mesure des flux à l'interface, quelles que soient les méthodes utilisées, nécessite l'emploi de techniques très délicates à mettre en oeuvre, notamment en ce qui concerne les éléments à l'état de traces. Ainsi, il n'existe à l'heure actuelle que peu de données sur les flux de cadmium et de mercure à l'interface eau-sédiments et il n'y a eu aucune étude conjointe de ces deux métaux dans les mêmes sites. Donc, dans le cadre de cette étude il nous faudra, dans un premier temps, mettre au point ou adapter des techniques d'échantillonnage et d'analyse permettant de doser le cadmium et le mercure, conjointement à d'autres éléments, dans de très faibles volumes d'eau interstitielle.

Les connaissances actuelles indiquent que le cadmium et le mercure peuvent être solubilisés lors de la diagenèse précoce, et que leur dynamique dans les sédiments est en grande partie liée aux conditions redox (Bothner *et al*, 1980; Elderfield *et al*, 1981; Klinkhammer *et al*, 1982; Gobeil et Cossa, 1984; Gaillard *et al*, 1986; Gobeil *et al*, 1987; Westerlund *et al*, 1986; Gobeil et Cossa, 1988; Cossa *et al*, 1991). Dans certains de ces travaux les flux diffusifs de cadmium ou de mercure vers la colonne d'eau ont été calculés, mais le manque de données complémentaires ne permet pas de déterminer quels sont les principaux facteurs qui contrôlent l'importance de ces flux. De plus, il n'existe aucune étude traitant, pour un site donné, de la variabilité spatiale et temporelle des échanges à l'interface afin de pouvoir établir de façon réaliste le rôle des sédiments en tant que source potentielle de cadmium ou de mercure dissous pour la colonne d'eau. La majorité des travaux sur la distribution de ces métaux dans la colonne sédimentaire se limite à l'interprétation de leurs concentrations dans la phase particulaire. On considère que ces teneurs reflètent uniquement des variations de la nature sédimentologique des dépôts, ou des variations d'origine naturelle ou anthropique des flux particulaires vers les sédiments. Dans notre étude, nous estimerons l'importance des réactions diagénétiques sur les variations des profils verticaux de cadmium ou de mercure particulaire.

Les études sur le cycle biogéochimique de ces deux éléments en milieu marin montrent qu'ils ont un comportement différent. Le cadmium s'individualise par son association au cycle des nutriments (Boyle *et al*, 1976; Bruland *et al*, 1978; Knauer et Martin, 1981). Le mercure se caractérise par la possibilité de former des espèces méthylées, stables et très toxiques dans l'environnement, ainsi que par la volatilité de certains de ses composés. Son affinité pour les particules se traduit par un coefficient de distribution (Kd) élevé et un temps de résidence des plus courts dans les océans (Gill et Fitzgerald, 1988). L'un des buts de nos travaux est de déterminer si les différences de comportement, mises en évidence en milieu marin, se poursuivent lors de la diagenèse précoce.

Pour pouvoir établir un modèle conceptuel de comportement diagénétique du cadmium et du mercure il faut tenir compte de la grande variabilité spatio-temporelle des différents processus rencontrés en zone côtière. Dans la présente étude, le comportement diagénétique de ces métaux a été étudié dans différents environnements littoraux. Les sites choisis sont des vasières littorales du plateau Aquitain (baie de Marennes-Oléron, Pertuis d'Antioche, vasière Ouest-Gironde). D'une part, ces milieux s'individualisent par l'origine et la nature des apports au sédiment, les taux de sédimentation et les conditions de dépôt. D'autre part, l'originalité de ces sites réside dans leur position par rapport à deux sources continentales de cadmium et de mercure différentes que sont les estuaires de la Gironde et de la Charente (Fig 4).

Les carottes ont été prélevées dans les zones d'étude choisies au cours de différentes périodes (cycle de marée, été, hiver). Les variables sédimentologiques et géochimiques des sédiments carottés serviront de base à la caractérisation de ces milieux littoraux (taux de sédimentation, nature et origine des particules, flux de matière organique, activité biologique, processus diagénétiques). Dans les eaux interstitielles, sont dosés différents éléments qui, conjointement au cadmium et au mercure, permettront de comprendre quels sont les mécanismes contrôlant le comportement diagénétique de ces deux métaux.

Dans le cas du mercure, la méthylation et la déméthylation dans les sédiments sont parmi les processus qui dominent le cycle de cet élément (Furtani et Rudd, 1980; Callister et Winfrey, 1986). Ces transformations seront abordées de façon indirecte en dosant la fraction "réactive" et totale du mercure dans les eaux interstitielles. Jusqu'à présent, le dosage de ces deux fractions du mercure dissous n'a jamais été réalisé dans les eaux interstitielles.

Un intérêt particulier est accordé à la baie de Marennes-Oléron, où le Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin a mis en évidence un problème de contamination des huîtres par les métaux lourds (Boutier, 1981). La baie fait partie des sites ostréicoles du littoral français dont les coquillages contiennent les teneurs les plus élevées en cadmium et

mercure. La toxicité de ces éléments et l'importance économique de la conchyliculture dans cette région (premier producteur ostréicole français) ont conduit à mener différents travaux pour déterminer les origines de cette contamination et quantifier les flux de cadmium et de mercure issus des différentes sources possibles. Parmi les sources potentielles, les flux particulaires de cadmium et de mercure issus de l'estuaire de la Charente, principale source d'apports continentaux à la baie, ont été évalués (Gonzalez *et al,* 1991a), et les apports de cadmium dissous ont été estimés à 300 kg/an (Boutier, communication personnelle). Les apports extérieurs à la baie restent à quantifier, avec notamment l'influence de la Gironde qui n'est pas *a priori* à négliger (Boutier *et al*, 1989). Dans notre étude, la quantification des flux à l'interface eau–sédiments permettra d'évaluer le rôle des sédiments en tant que source de cadmium et de mercure dissous pour les eaux de la baie. L'importance de la zone intertidale de la baie de Marennes–Oléron (75% de la surface totale de la baie) et l'originalité, liée au cycle émersion–immersion, des processus physico–chimiques qui s'y déroulent nous ont conduit à étudier cette zone de manière spécifique.

Le calcul des flux particulaires vers les sédiments sera effectué à partir des taux de sédimentation et des concentrations en cadmium et mercure des particules qui se déposent. En ce qui concerne les flux de cadmium et de mercure dissous vers la colonne d'eau, c'est à partir des gradients de concentration mesurés dans les eaux interstitielles qu'ils seront calculés. Une estimation plus réaliste du rôle des sédiments dans le cycle de ces éléments en zone côtière sera réalisée en tenant compte, par le biais de la modélisation, des différents processus qui contrôlent l'importance les échanges à l'interface (bioturbation, érosion, hydrodynamique), ces processus seront intégrés dans le calcul des flux vers la colonne d'eau.

Les objectifs de notre étude sont:

– d'élaborer, pour le cadmium et le mercure, un modèle conceptuel de comportement diagénétique en milieu côtier, en mettant en évidence les principaux facteurs qui le contrôlent et les relations pouvant exister avec la distribution de ces deux éléments dans la colonne d'eau;

– de quantifier les flux de cadmium et de mercure à l'interface eau–sédiment, en intégrant les différents processus dont ils dépendent;

– d'évaluer l'importance des flux de cadmium et de mercure issus des sédiments par rapport à des sources comme les estuaires de la Gironde et de la Charente.

L'étude est présentée en quatre parties. La première partie est consacrée aux principales caractéristiques des zones étudiées et aux connaissances générales sur les différents processus diagénétiques. Dans la deuxième partie sont présentées les principales données sur la distribution et le comportement du cadmium et du mercure dans les différents compartiments du milieu marin. Les campagnes effectuées, ainsi que les méthodes d'échantillonnage et d'analyse utilisées, sont décrites dans la troisième partie. Les résultats acquis au cours de cette étude et leur interprétation font l'objet de la quatrième partie.

1ère PARTIE

GENERALITES

CHAPITRE I
PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES SITES ETUDIES

Les zones littorales se caractérisent par leur grande diversité, qui se traduit par des différences dans les conditions hydrodynamiques, la nature et l'origine des dépôts, et dans les caractéristiques physico-chimiques des eaux. Ces milieux sont des systèmes ouverts (au sens thermodynamique) et instables, où peu de processus s'y déroulent de façon stationnaire, ce qui rend leur étude particulièrement difficile.

En général, les milieux côtiers se caractérisent par de forts taux de sédimentation. Mais, du fait de la grande diversité des conditions hydrodynamiques qui y règnent, les vitesses de dépôt peuvent être très variables d'un site à un autre: de l'ordre de 0,01 à 1 cm/an. Ces vitesses de sédimentation élevées s'accompagnent de flux importants de matière organique vers les sédiments. Ces flux de matière organique élevés, par rapport aux zones abyssales, sont le résultat de la forte productivité dans les eaux côtières, de la proximité des apports continentaux, et du faible temps de séjour des particules dans la colonne d'eau. Les flux élevés de matière organique, conditionnant le gradient du potentiel redox dans les sédiments, font que les phénomènes diagénétiques sont particulièrement intenses en milieu côtier. Dans ces zones, le recyclage des éléments dans les sédiments doit avoir un rôle très important sur les flux de matière du continent vers l'océan.

Dans cette étude, tous les sites choisis sont des vasières littorales dans lesquelles se déposent des sédiments fins à des vitesses relativement élevées. Ces zones différent par leur hydrodynamique, la nature sédimentologique et géochimique des matériaux qui sédimentent, résultat de leur origine.

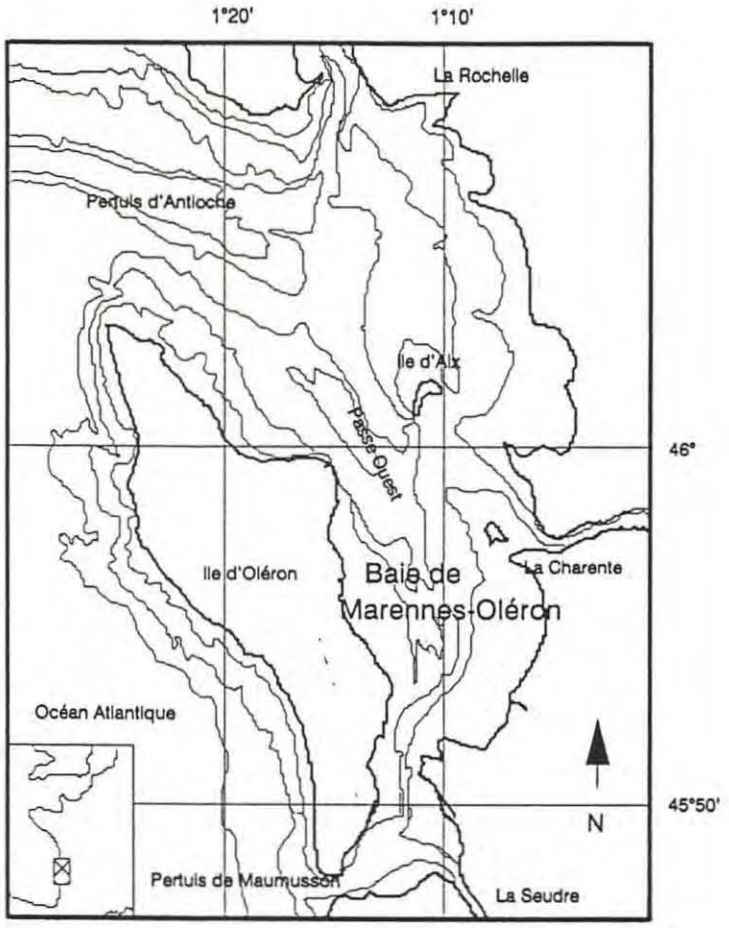


Figure 1- La baie de Marennes-Oléron: Situation géographique

I.1- La baie de Marennes-Oléron

Différentes études ont été effectuées sur l'hydrologie et la sédimentologie de la baie de Marennes-Oléron (Barusseau, 1973; LCHF, 1973; Tesson, 1973; Pouliquen, 1975). Dans cette partie ne sont présentées que les principales caractéristiques de la baie.

Cadre géographique

La baie de Marennes-Oléron (Fig 1) est un bras de mer orienté Nord-Sud, délimitée par la côte Est de l'île d'Oléron (à l'Ouest) et par la portion de la côte allant de l'embouchure de la Seudre au Sud de la Charente (à l'Est). Le bassin communique avec le large par le pertuis de Maumusson au Sud et par le pertuis d'Antioche au Nord. Sa superficie est de 150 km^2 à la cote + 5 CM (carte marine) et de 50 km^2 à la cote 0 CM ce qui laisse un domaine intertidal très important de 100 km^2. La partie subtidale du bassin est essentiellement localisée au Nord de la baie, les profondeurs moyennes y sont de l'ordre de 10 m.

Cadre sédimentologique

Du fait de sa position en arrière de l'île d'Oléron, la baie se caractérise par une sédimentation vaseuse importante. Les dépôts recouvrent un substrat calcaire (Jurassique à Crétacé). Ils sont constitués par:

- des sables provenant de formations dunaires littorales ainsi que de l'extérieur, par les pertuis d'Antioche et de Maumusson;

- des vases résultant de la reprise du stock océanique et déposées lors de la transgression Holocène;

- des apports terrigènes actuels, assez faibles, issus de la Seudre, de la Charente et éventuellement de la Gironde.

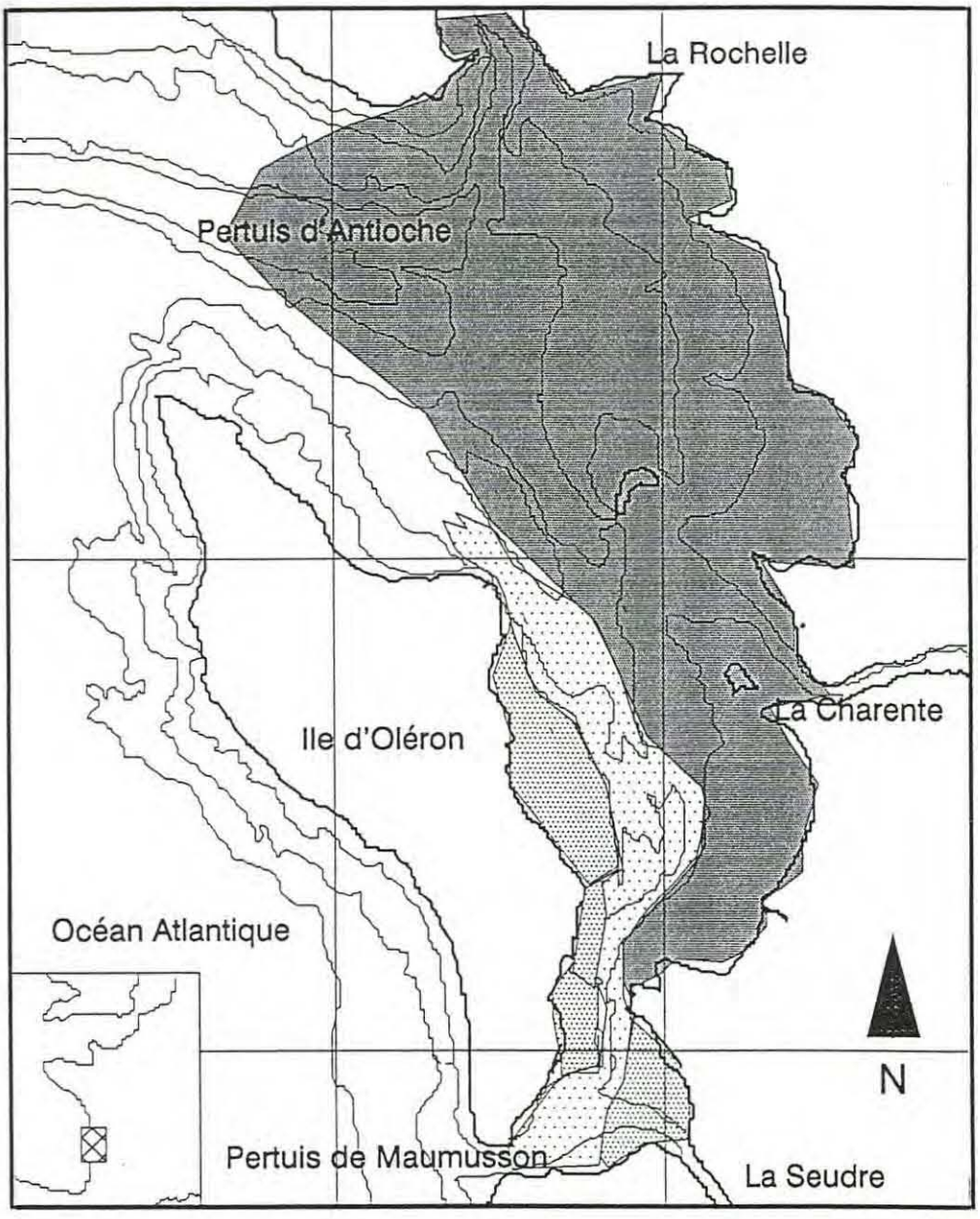


Fig 2: Représentation schématique des principales caractéristiques lithologiques des sédiments de surface de la baie de Marennes-Oléron (d'après Tesson, 1973; Pouliquen, 1975; Gonzalez *et al,* 1991a et b).

En se basant sur la nature et l'origine des sédiments actuels, différents travaux (Tesson, 1973; Pouliquen, 1975) montrent que la baie peut être divisée en trois zones (Fig 2):

– un coureau central et les passes où du fait de l'hydrodynamique se déposent des sables;

– une partie orientale, où les courants dominants plaquent les apports terrigènes contre la côte. Ces apports peuvent être issus de la Charente, mais à l'heure actuelle son influence est faible et liée aux périodes de crue. De plus, la présence des marais bordant l'estran Est peut être responsable d'apports, non négligeables, dûs aux ruissellements.

– une partie occidentale où se déposent des sédiments à caractère marin pénétrant avec les eaux du large par le pertuis d'Antioche. Une partie des matériaux qui contribuent à la sédimentation actuelle de la baie ont une origine "girondine" (Pouliquen, 1975; Castaing, 1981; Boutier *et al*, 1989), mais l'importance de ces apports est actuellement inconnue. Se déposent en plus dans cette zone, des matériaux provenant de l'érosion des côtes oléronaises. Les caractéristiques sédimentologiques de ces dépôts sont de type mixte par rapport aux deux faciès précédents.

D'après ces différentes données, le transport et l'origine des sédiments qui se déposent à l'heure actuelle dans la baie sont schématisés sur la figure 3.

Cadre dynamique et hydrologique

La baie de Marennes–Oléron est un système macrotidal. Sur un cycle de marée, la circulation résiduelle dans le bassin se fait du Nord vers le Sud. Le pertuis de Maumusson est l'exutoire principal de la baie en vives et mortes eaux (Tesson, 1973), alors que les eaux marines sont introduites par le pertuis d'Antioche. Le volume d'eau introduit au flot est de l'ordre de $500 * 10^6$ m^3. La Charente est la principale source d'apports continentaux à la baie. Son débit moyen est estimé à 100 m^3/s, ce qui représente un apport d'eau douce à la baie de l'ordre de $3,16*10^9$ millions de m^3/an (Tesson, 1973). Les apports issus de la Seudre sont négligeables.

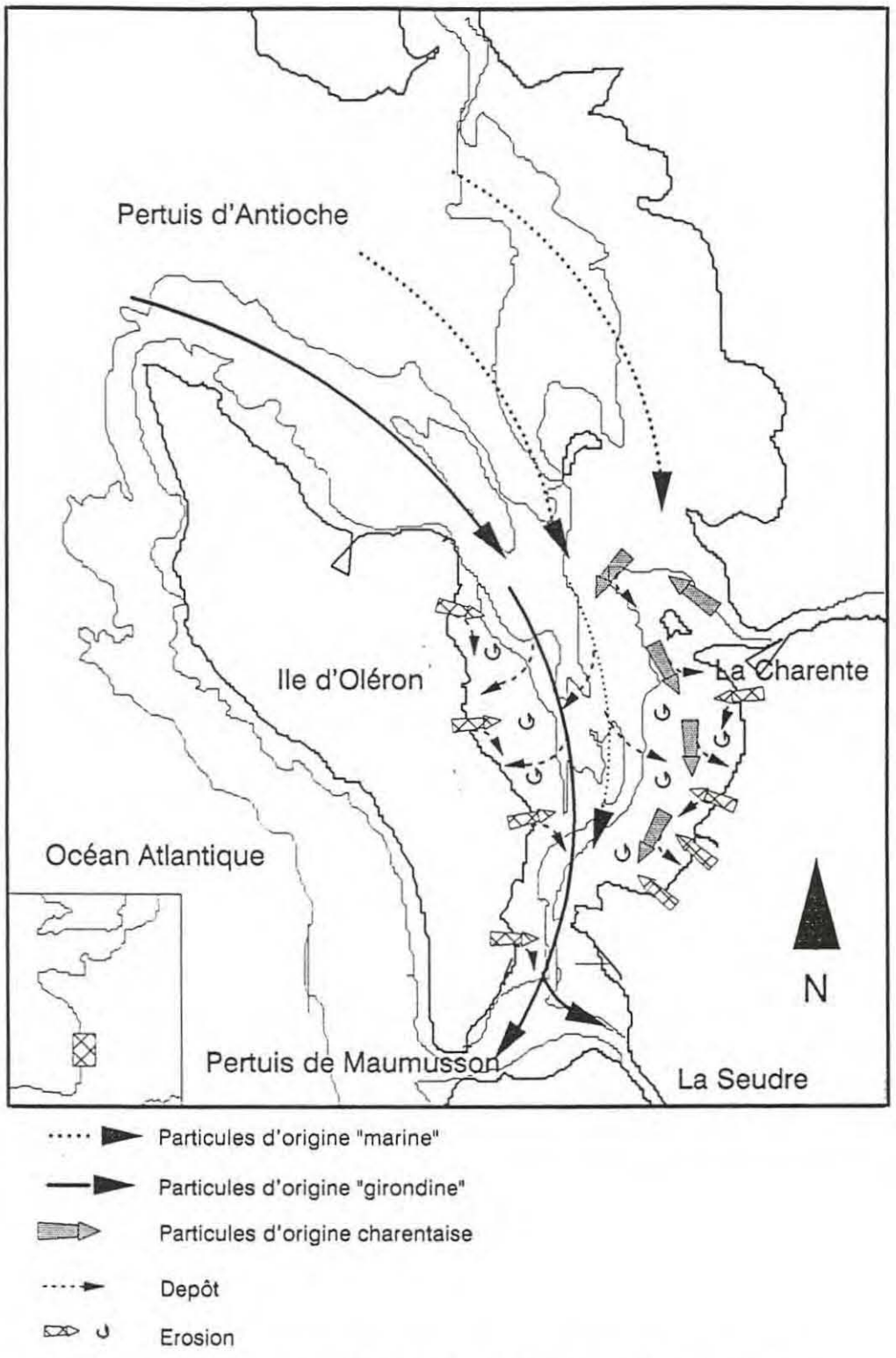


Figure 3: Origine et transport des sédiments actuels de la baie de Marennes-Oléron (d'après les travaux de Tesson, 1973; Pouliquen, 1975; Gonzalez *et al,* 1991a et b).

La faible profondeur de la baie et les conditions dynamiques conduisent à un brassage important de toute la colonne d'eau. Quelles que soient la saison et la profondeur, les eaux sont pratiquement toujours sursaturées en oxygène. La salinité des eaux est toujours élevée: de 29 à 32 °/°° et il y a très peu d'écart entre les salinités mesurées au fond et en surface (El Ghobary, 1983).

I.2– Le pertuis d'Antioche

Le pertuis d'Antioche (Fig 2) est la principale voie d'entrée des eaux du large dans la baie de Marennes. Dans sa partie centrale, à des profondeurs de l'ordre de 40 m, se déposent des sédiments fins. Par rapport à la baie de Marennes–Oléron, les dépôts du pertuis représentent les apports extérieurs de la baie qui sédimentent dans des conditions différentes (profondeur et dynamique).

I.3– La vasière Ouest–Gironde

De nombreux travaux ont porté sur la mise en place et l'origine des matériaux constituant la vasière Ouest–Gironde (Castaing *et al*, 1971; Moyes, 1974; Jouanneau *et al*, 1989; Lesueur *et al*, 1989).

Situé entre –30 et –60 m (Fig 4), ce site constitue à l'heure actuelle la zone de dépôts fins la plus importante de la plate–forme interne aquitaine. Elle est alimentée par des matériaux fins, d'origine continentale, en partie issus de l'estuaire de la Gironde (Castaing, 1981). Tout comme la baie de Marennes–Oléron, la vasière Ouest–Gironde est aussi une vasière littorale, mais du fait de sa position sur la plate–forme aquitaine, elle est soumise à des conditions dynamiques et physico–chimiques distinctes, ainsi qu'à des dépôts de matériel de nature et d'origine différentes.

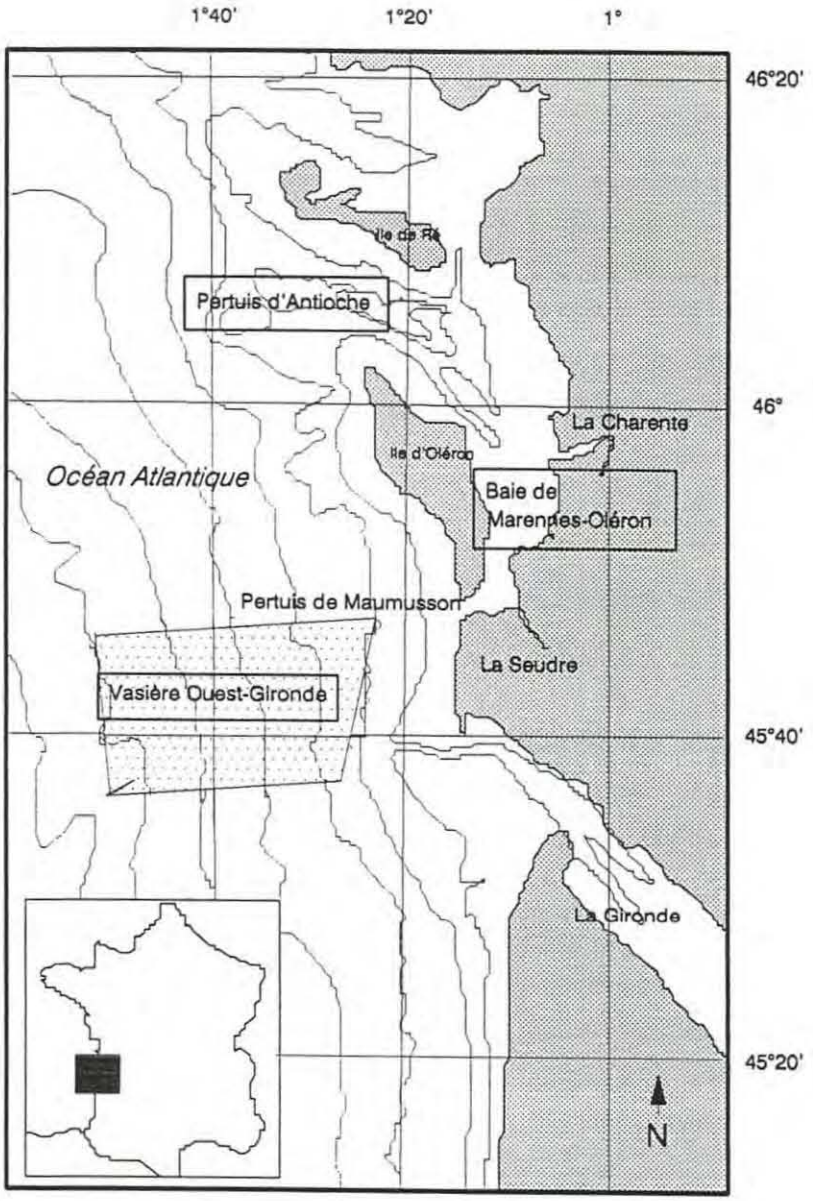


Figure 4: Présentation des zones étudiées.

CHAPITRE II:
LA DIAGENESE PRECOCE

Dans ce chapitre sont présentées les principales connaissances sur les réactions et processus diagénétiques dont il faudra tenir compte pour interpréter nos résultats et calculer les flux à l'interface eau-sédiments. D'autre part, le comportement des principaux éléments composant les eaux interstitielles servira de base pour classer les différents environnements étudiés en terme de "conditions diagénétiques" et pour comparer les différents sites entre eux.

Le terme de diagenèse englobe tous les **processus physiques, chimiques et biologiques** qui transforment un sédiment en roche sédimentaire. Ces processus débutent dès le dépôt des particules et se poursuivent au cours de leur enfouissement. La **diagenèse précoce** correspond aux transformations qui se déroulent au cours de l'enfouissement, à **des températures peu élevées** (dans les premiers mètres de la colonne sédimentaire) et dans des sédiments dont **les pores sont remplis d'eau interstitielle** (Berner, 1980).

Les processus diagénétiques sont très variables d'un environnement sédimentaire à un autre. L'importance et la nature des transformations d'origine diagénétique sont contrôlées par la nature sédimentologique et géochimique des dépôts, ainsi que les relations entre le compartiment sédimentaire et la colonne d'eau. Ces transformations vont se traduire par des transferts de matière à l'interface eau-sédiment, ainsi qu'entre les phases solides et dissoutes qui constituent les sédiments.

II.1- Etude des phénomènes diagénétiques

Dans le cadre de cette étude, les phénomènes diagénétiques sont abordés sous deux aspects complémentaires:

* **Qualitatif:** l'étude des caractéristiques physico-chimiques des dépôts (phase particulaire et eaux interstitielles) permet d'expliquer et de caractériser les différentes réactions qui ont lieu dans la colonne sédimentaire (dégradation de la matière organique, réactions de précipitation/adsorption ou de dissolution/désorption). Cette approche permet, pour un élément donné, de comprendre et de décrire son comportement lors de la diagenèse.

* **Quantitatif:** le but est alors de chiffrer la dynamique d'un élément lors des transformations d'origine diagénétique, ce qui permet de quantifier la cinétique des réactions ou les différents flux résultants de ces réactions (flux vers la colonne d'eau, passages dissous–particulaire etc.). La modélisation des différents mécanismes mesurés permet d'en évaluer d'autres qui ne sont pas connus ou de mesurer l'impact des variations spatiales ou temporelles de certains paramètres.

L'obtention des ces données passe, en grande partie, par l'étude de la chimie des eaux interstitielles. Les eaux interstitielles représentent le vecteur qui assure les échanges de solutés entre les sédiments et la colonne d'eau. Leur composition (éléments majeurs et traces) fournit des informations sur "l'état d'avancement" des processus diagénétiques dans les sédiments et sur les conditions de dépôt. Leur étude permet:

– de mesurer l'intensité et l'influence des réactions diagénétiques sur la partition dissous–particulaire d'un élément donné. Ces réactions qui sont difficilement détectables dans la phase particulaire ont des effets mesurables dans l'eau interstitielle.

– de comprendre et de quantifier les processus qui vont transformer (spéciation) et mobiliser (flux) certains éléments, afin de mesurer l'impact des réactions d'origine diagénétiques sur le cycle biogéochimique des éléments et la qualité des eaux. Dans cette optique, des informations sur les processus physiques et biologiques (taux de sédimentation, flux particulaires, bioturbation, coefficients de diffusion) devront compléter les données chimiques.

II.2– Processus chimiques liés à la diagenèse précoce

Pour un élément donné, ce sont les différentes réactions chimiques qui se déroulent lors de la diagenèse précoce qui contrôlent sa spéciation et sa dynamique dans les sédiments (immobilisation ou migration vers la colonne d'eau), et cela en fonction de ses propriétés et de l'évolution des conditions physico–chimiques dans la colonne sédimentaire.

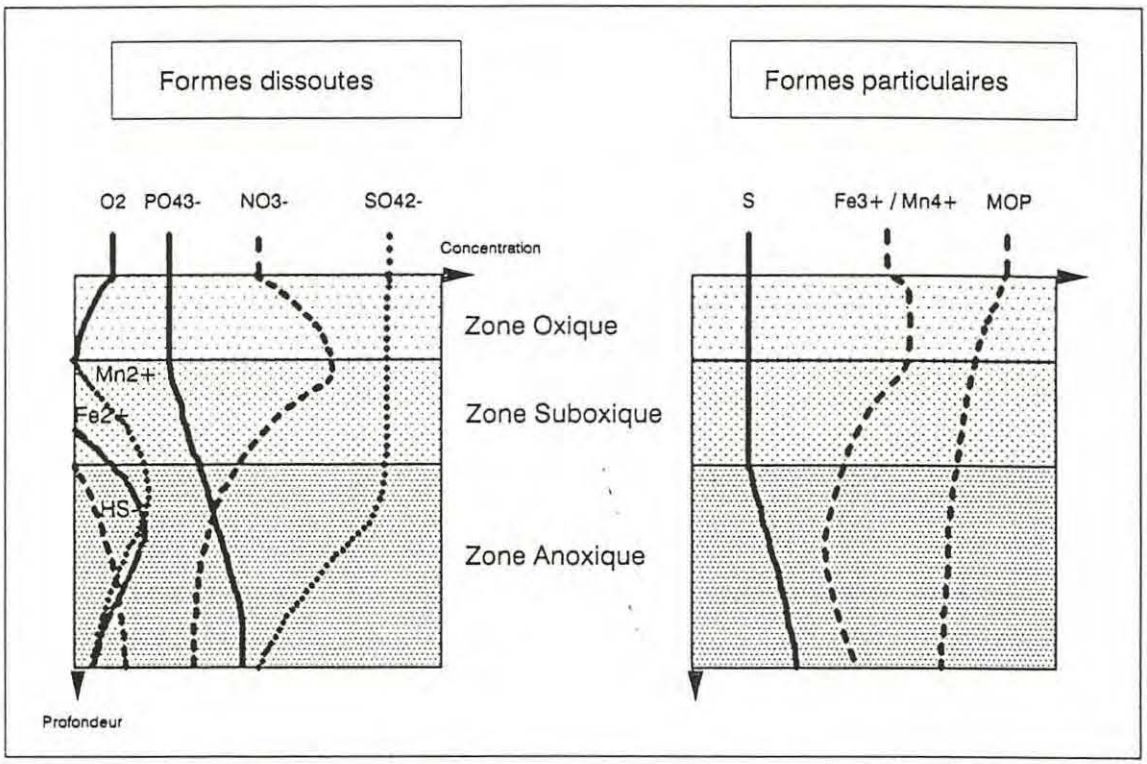


Figure 5: Représentation schématique des principales réactions chimiques d'origine diagénétique (d'après Froelich, 1979; Berner, 1980).

II.2.1 Dégradation de la matière organique dans les sédiments

Les différents éléments dosés dans les eaux interstitielles fournissent des informations sur les conditions chimiques régnant dans la colonne sédimentaire et les réactions qui s'y produisent. Ces données servent de base à l'interprétation des processus diagénétiques dont la clé est la dégradation de la matière organique.

Dans les sédiments, les principales réactions qui se produisent lors de la diagenèse précoce peuvent être schématisées de la façon suivante (Fig 5). A l'interface arrivent une fraction réduite, représentée essentiellement par la matière organique particulaire, et une fraction oxydée. Cette dernière est principalement représentée par l'oxygène, les nitrates et les sulfates qui arrivent à l'interface sous forme dissoute et par les oxydes et hydroxydes de manganèse et de fer. Ces différents composés serviront d'accepteurs d'électrons lors de la dégradation de la matière organique par les bactéries. L'ordre d'utilisation de ces oxydants est régi par l'énergie libérée lors des réactions d'oxydation, les agents oxydants les plus énergétiques étant utilisés en premier.

En prenant, pour représenter la matière organique la composition moyenne du plancton (Redfield, 1958), le calcul des énergies libres standard des différentes réactions d'oxydation (Latimer, 1952; Stumm et Morgan, 1981; Berner, 1971; Lehninger, 1975) montre que la séquence d'oxydation est la suivante (Froelich *et al*, 1979): O_2, NO^{3-}, Mn, Fe, SO_4^{2-}. Certains composés du manganèse, du fait de leur nature minéralogique, peuvent être utilisés avant les nitrates. Par exemple, la birnessite (une des formes cristallographiques des oxydes de manganèse) est un agent oxydant plus énergétique que les nitrates et il sera donc utilisé avant (Froelich *et al*, 1979). Quand plus aucun de ces éléments n'est présent dans les sédiments, la matière organique est dégradée par un processus fermentatif conduisant à la formation de méthane. Cette suite réactionnelle peut être schématisée de la façon suivante, en prenant, pour simplifier, le sucrose pour représenter la matière organique (Berner, 1980):

- 1 -

$$CH_2O + O_2 \leftrightarrow CO_2 + H_2O$$

– 2 –

$$5\ CH_2O + 4\ \mathbf{NO_3^-} \leftrightarrow 2N_2 + 4\ HCO_3^- + CO_2 + 3\ H_2O$$

$$CH_2O + 3\ CO_2 + H_20 + 2\ \mathbf{MnO_2} \leftrightarrow 2\ Mn^{2+} + 4\ HCO_3$$

$$CH_2O + 7\ CO_2 + 4\ \mathbf{Fe(OH)_3} \leftrightarrow 4\ Fe^{2+} + 8\ HCO_3^- + 3\ H_2O$$

– 3 –

$$2\ CH_2O + \mathbf{SO_4^{2-}} \leftrightarrow H_2S + 2\ HCO_3^-$$

– 4 –

$$2\ CH_2O \leftrightarrow CH_4 + CO_2$$

La qualité et la quantité de matière organique qui intègre la colonne sédimentaire est l'un des principaux facteurs qui contrôle les réactions diagénétiques. Ce facteur prend d'autant plus importance en zone littorale, où les flux de matière organique sont élevés. Dans les sédiments, la dégradation de la matière organique s'accompagne d'une grande diversité de processus biogéochimiques possibles qui sont fonction des conditions redox et des accepteurs d'électrons disponibles.

II.2.2– Classification géochimique des environnements sédimentaires

Dans la colonne sédimentaire, les différentes réactions qui accompagnent la diagenèse se traduisent par une zonation de la composition chimique des eaux interstitielles en fonction de la profondeur. Cette zonation traduit l'évolution des conditions redox et l'état d'avancement de la dégradation de la matière organique.

Les travaux de Froelich *et al* (1979), sur des sédiments pélagiques actuels, ont mis en évidence la séquence d'utilisation des oxydants présentée précédemment. Ces auteurs décrivent les différentes conditions de diagenèse en termes de milieux:

– **Oxiques**, caractérisés par la présence d'oxygène, qui est consommé par la respiration des organismes benthiques, par l'oxydation de la matière organique (réaction 1), et par la nitrification de l'ammonium.

– **Suboxiques**, où ce sont les nitrates, les oxydes et hydroxydes de manganèse et de fer qui sont utilisés comme oxydants (réactions 2).

– **Anoxiques**, dans lesquels ce sont les sulfates qui sont utilisés pour l'oxydation de la matière organique. Leur réduction conduit à la formation de sulfures (réaction 3).

De la même manière, Berner (1981) a proposé une classification géochimique des environnements sédimentaires. Cette classification est basée sur la présence ou l'absence dans les eaux interstitielles d'oxygène (milieux oxiques ou anoxiques). En fonction de la présence de sulfures, il distingue pour les **milieux anoxiques**:

– les environnements **non–sulfurés**, qu'il divise en environnement "post–oxique" (équivalent aux conditions suboxiques et caractérisé par la réduction de nitrates) et "méthanique" (formation de méthane);

– les environnements **sulfurés** (réduction des sulfates).

Schématiquement, les composés qui intègrent les sédiments passent progressivement, au cours de leur enfouissement, d'un milieu à un autre, dans un ordre défini par la séquence de dégradation de la matière organique: oxique, suboxique, anoxique sulfuré, méthanique. L'intégrité de cette séquence dépendra de différents facteurs:

– la quantité de matière organique métabolisable qui sédimente;

– la chimie des eaux de fond (teneurs en oxygène, en sels nutritifs...);

– la perturbation des sédiments (physique et/ou biologique).

II.2.3- Chimie des eaux interstitielles

Dans cette partie sont présentés schématiquement l'évolution et le comportement des principaux éléments composant les eaux interstitielles (Fig 5). Ces éléments peuvent être classés en deux catégories: ceux qui sont issus principalement de la dégradation *in-situ* de la matière organique (P, N) et ceux qui intègrent les sédiments associés à d'autres fractions particulaires (Mn, Fe, S). En ce qui concerne l'oxygène, c'est le seul a intégrer les sédiments exclusivement sous forme dissoute. Leur choix ne repose pas uniquement sur leur importance quantitative dans le milieu, mais sur les renseignements qu'ils fournissent sur les différentes réactions chimiques qui se déroulent dans les sédiments, ainsi que sur les conditions redox.

L'oxygène

L'oxygène des eaux interstitielles est issu de la colonne d'eau, sa concentration dans les eaux interstitielles est contrôlée par diffusion, de la colonne d'eau vers les sédiments. L'oxygène est essentiellement consommé par la dégradation bactérienne de la matière organique et par la respiration des organismes benthiques. Sa production dans les sédiments peut être considérée comme nulle.

Le phosphore

Dans les eaux interstitielles, le phosphore dissous est représenté par PO_4^{3-} qui est sa forme la plus stable. Ce composé est produit essentiellement par la dégradation de la matière organique (Redfield *et al*, 1963). A l'inverse de l'azote ou du carbone, le phosphore n'est pas impliqué de façon directe dans les réactions redox.

En zone oxique, malgré une production de PO_4^{3-}, due à la dégradation de la matière organique, les teneurs en phosphates peuvent rester relativement faibles. Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'en milieu oxique, les ions orthophosphates peuvent s'adsorber sur des minéraux argileux (Waever et Wampler, 1972), sur des oxydes de fer ou former des minéraux authigénes avec le calcium (apatite) et le fer (vivianite).

En profondeur, les teneurs en PO_4^{3-} vont augmenter suivant un gradient qui sera proportionnel à la quantité de matière organique se déposant et à sa vitesse de dégradation dans les sédiments. Cette vitesse est liée à l'activité bactérienne qui est en grande partie contrôlée par la température *in-situ*. De plus, des travaux indiquent que l'augmentation des teneurs en PO_4^{3-} en fonction de la profondeur est plus marquée dans les zones où la réduction des oxydes de fer et des sulfates est la plus élevée (Silverberg et Sundby, 1990). Ces données montrent, qu'aussi bien en zone oxique qu'en zone anoxique, le phosphore est en partie impliqué, dans le cycle du fer (Bouchard, 1983; Belzile, 1988).

L'azote

La plus grande partie de l'azote qui arrive à l'interface est associé à la matière organique particulaire. Formé par la dèsamination des acides aminés, l'ammonium est le produit final de la dégradation des composés azotés dans les sédiments. Cette dégradation bactérienne se produit aussi bien en milieu aérobie qu'anaérobie.

En zone oxique, l'ammonium est oxydé en nitrites (réaction 5) par des bactéries du genre *Nitrosomonas* ou *Nitrosococcus*, adaptées à des milieux où l'oxygénation peut être très faible, puis en nitrates (réaction 6) par des bactéries du genre *Nitrobacter*:

$$NH_4^+ + 1{,}5O_2 \leftrightarrow NO_2^- + 2H^+ + H_2O \quad (5)$$

$$NO_2^- + 1/2O_2 \leftrightarrow NO_3^- \quad (6)$$

Les nitrites étant des produits intermédiaires, qui de plus sont peu stables dans les conditions de pH et redox des eaux naturelles, les nitrates sont l'espèce azotée principale des eaux interstitielles oxiques.

Quelques heures après la disparition de l'oxygène, des bactéries peuvent générer des enzymes capables de réduire les nitrates (Knowles, 1982). Cette réaction de dénitrification conduit à la formation d'azote. Mais en milieu anaérobie, c'est la réduction des nitrates en ammonium qui serait le processus dominant (Tiedje *et al*, 1982; Marty *et al*, 1990). Les vitesses de ces réactions augmentent avec la température et sont fortement limitées par les concentrations en nitrates des sédiments (Marty *et al*, 1990).

L'allure générale des profils des nitrates dans les eaux interstitielles sont expliqués, en grande partie, par ces réactions de nitrification en zone oxique et de réduction en profondeur. Vanderborght et Billen (1975) ont modélisé les profils en nitrates dans les eaux interstitielles en utilisant pour approcher la nitrification une réaction d'ordre zéro et une réaction du premier ordre pour la dénitrification.

Le manganèse et le fer

La distribution du manganèse et du fer dans les sédiments est gouvernée par les réactions d'oxydoréduction qui modifient fondamentalement leur comportement géochimique.

En milieu oxique, ces éléments sont stables sous forme d'oxydes (MnO_2, Fe_2O_3) et d'hydroxydes (MnOOH, FeOOH, $Fe(OH)_3$) insolubles, représentés par différentes variétés cristallographiques. Dans ces minéraux, le fer et le manganèse sont à l'état: Fe (III+) et Mn (III+, IV+). Il est a noter, que Fe(III+) peut exister sous forme dissoute, à des concentrations importantes, associé à des enzymes, des polysulfures ou à des substances humiques (Santchi *et al*, 1990). Pour les conditions de pH rencontrées habituellement dans l'environnement marin, l'oxydation du manganèse est surtout réalisée enzymatiquement par les microorganismes. Au contraire, en ce qui concerne le fer, l'oxydation de Fe(II+) peut être réalisée sans l'intervention d'organismes (Stumm et Morgan, 1981).

Leur réduction (en milieu suboxique et anoxique) conduit à la formation d'espèces divalentes dissoutes qui, à saturation, peuvent précipiter avec des sulfures (MnS, FeS) ou des carbonates ($MnCO_3$).

Le soufre

Le soufre dans le milieu marin se caractérise par la variété des états d'oxydation de ses composés (de II− à VI+). Parmi ses espèces les plus importantes: les sulfates (SO_4^{2-}) sont la forme la plus oxydée (VI+); les sulfures (S^{2-}, H_2S, HS^-) représentent les formes les plus réduites (II−). De plus, il existe, dans les eaux riches en sulfures (Boulègue, 1977), des espèces métastables dont l'état d'oxydation est intermédiaire: polysulfures (S_n^{2-}, avec n= 2 à 5); soufre colloïdal (S_8); thiosulfates ($S_2O_3^{-}$); etc.. Ces formes intermédiaires peuvent être produites par différents mécanismes: oxydation de H_2S (Chen et Morris, 1972); oxydation des

sulfures minéraux (Goldhaber, 1983); métabolisme bactérien (Goldhaber et Kaplan, 1974). La présence de ces espèces du soufre dans les eaux interstitielles est très importante du fait de leur capacité à former des complexes stables avec les éléments métalliques. La concentration de ces composés est contrôlée, en grande partie, par l'activité bactérienne (*Desulfovibrio*, thiobactéries). La variété des états d'oxydation de cet élément se traduit, par une grande capacité à entrer dans différents processus biogéochimiques. Le cycle géochimique de la plupart des éléments, est en partie ou en totalité, lié à celui du soufre.

Dans les eaux interstitielles des sédiments marins, déposés en milieu oxique, le soufre est principalement représenté par les sulfates, qui représentent le dernier agent oxydant utilisé par les bactéries pour dégrader la matière organique.

En zone anoxique, les sulfates sont réduits par des bactéries sulfato-réductrices (par exemple: *Desulfovibrio*). D'après Marty *et al* (1990), les réactions de sulfato-réduction dans les sédiments côtiers ne sont pas limitées par la concentration en sulfates, mais par la température et la quantité de matière organique dégradable. Cette réaction conduit à la formation de sulfures qui peuvent être utilisés comme source d'énergie par des bactéries autotrophes comme les thiobactéries. Ces bactéries stockent le soufre élémentaire dans des gouttelettes lipidiques et peuvent aussi le déposer à l'extérieur de leur cellule, sous forme colloïdale (Trudinger, 1979). Cette espèce peut réagir avec H_2S pour former des polysulfures ou être hydrolysée pour former H_2S et $S_2O_3^{-}$.

II.3- Principales réactions chimiques contrôlant le comportement diagénétique des éléments métalliques

Les réactions chimiques impliquant les éléments métalliques peuvent avoir deux origines: abiotiques ou biologiques. Les processus d'origine biologique, comme la dégradation de la matière organique ou la bioturbation, vont avoir une influence indirecte sur les réactions abiotiques, du fait de la modification des conditions physico-chimiques régnant dans les sédiments. Ces processus ont une importance primordiale car ils fixent les conditions redox et de pH dont dépendent les réactions qui contrôlent le comportement des métaux étudiés lors de la diagenèse précoce.

II.3.1- Les réactions de complexation/dissociation

Ces réactions peuvent être schématisées par:

$$M^{z+} \text{ (cation métallique)} + L \text{ (ligand)} = ML^{z+}$$

Les ligands peuvent être minéraux (par exemple: OH^-, HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} en milieu oxique et HS^-, polysulfures en milieu anoxique) ou organiques (matière organique dissoute plus ou moins polymérisée). La formation de complexes et leur stabilité est surtout contrôlée par la concentration des différents ligands et celle d'autres composés qui peuvent être en compétition, le pH et la salinité.

II.3.2- Les réactions d'oxydation/réduction

Ces réactions peuvent être d'origine abiotique ou biologique, et affectent les métaux qui possèdent plusieurs états d'oxydation. Par exemple, le mercure (II+) peut être réduit (volatilisation):

– abiotiquement, les substances humiques pouvant servir d'agents réducteurs (Alberts *et al*, 1974):

$$2Hg^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Hg_2^{2+} \leftrightarrow Hg^{2+} + Hg^o$$

ou

– biologiquement, par une réaction enzymatique (mercuric reductase) due à des bactéries (Barkay et Turner, 1989).

La cinétique de la plupart de ces réactions d'oxydo–réduction est assez mal connue, elle est contrôlée par différents facteurs: pH, température, concentration et nature de ligands potentiels ou de surface catalytiques...

II.3.3- Les réactions d'adsorption/désorption ou de dissolution/précipitation

On peut distinguer, schématiquement, les types de réactions qui contrôlent la concentration des métaux dans les eaux interstitielles de sédiments oxiques et de sédiments anoxiques (Campbell et al, 1988).

Dans les sédiments oxiques, l'adsorption des métaux, sur des substrats de nature différente (argiles, matière organique, oxydes et hydroxydes..) serait le mécanisme dominant. Cette réaction est contrôlée par un grand nombre de facteurs (pH, concentration dans les eaux interstitielles d'éléments compétiteurs et de ligands, concentration initiale du métal total, surface spécifique des substrats..). Les propriétés chimiques du métal considéré sont aussi un facteur important, et notamment, la capacité d'hydrolyse du métal dans l'eau qui augmente le pourcentage de métal adsorbé et la stabilité de la liaison. La coprécipitation d'un métal avec un substrat correspond à son incorporation à la surface de la particule par adsorption ou par substitution dans les espaces intercristallins.

Dans les sédiments anoxiques, d'après les calculs d'équilibre, se seraient plutôt les réactions de solubilisation/précipitation qui contrôleraient la partition dissous-particulaire de certains métaux. Ce changement serait induit par la présence de sulfures dans les eaux interstitielles qui conduirait à la précipitation de sulfures, comme FeS_2, (sulfure le plus abondant des milieux anoxiques) avec lesquels coprécipiteraient des métaux traces. La prédiction que la formation de sulfures métalliques insolubles est la réaction dominante dans les milieux anoxiques suppose que les phénomènes de complexation sont négligeables. Mais, ce n'est pas une généralité du fait des quantités non négligeables d'agents ayant de fortes capacités complexantes (molécules organiques, polysulfures..) que l'on peut rencontrer dans ces milieux.

II.3.4- Les réactions de méthylation/déméthylation

Dans l'environnement, les processus de méthylation et de déméthylation de certains métaux (Hg, Pb..) sont des phénomènes importants, du fait que les formes méthylées sont plus toxiques et biodisponibles que les formes non-méthylées. D'autres métaux, comme le cadmium, n'existent pas sous forme méthylée dans les sédiments, car ces espèces sont instables en milieu aqueux (Campbell *et al*, 1988)

La méthylation peut être abiotique ou biologique. Le plomb est méthylé abiotiquement, alors que le mercure est surtout méthylé biologiquement par des bactéries (Jensen et Jernelov, 1969; Berman et Bartha, 1986). Ces réactions requièrent la présence de l'élément à l'état dissous (Hg^{2+} dans le cas du mercure), et elles sont fortement contrôlées par les caractéristiques physico-chimiques du milieu (température, pH, salinité, teneurs en sulfures, présence d'agents méthylants). En milieu marin, ce sont les sédiments qui sont le site majeur des réactions de méthylation (Furtani et Rudd, 1980; Callister et Winfrey, 1986).

La méthylation du mercure peut s'effectuer en milieu aérobie et anaérobie, en dehors de la cellule bactérienne, avec un optimum dans les milieux suboxiques (Wollast *et al*, 1976). Dans les sédiments, différentes études ont mis en évidence le rôle majeur des bactéries sulfato-réductrices, de type *Desulfovibrio-desulfuricans* (Compeau et Bartha, 1985; Winfrey, 1985), et des concentrations en sulfates et en sulfures. Les fortes teneurs sulfates diminuent le taux de méthylation, rendant le mercure moins électrophile. Les fortes concentrations en sulfures inhibent la méthylation du fait de: la précipitation de HgS (Fagerstrom et Jernelov, 1971); la réaction du méthylmercure avec H_2S qui aboutit à la formation de diméthylmercure qui s'échappe des sédiments (Craig et Bartlett, 1978); la complexation du mercure avec des polysulfures.

En milieu marin, existent aussi des processus de déméthylation: chimiques, dus par exemple à la réaction du méthylmercure avec les sulfures (Craig et Bartlett, 1978); enzymatiques, conduits par des bactéries et qui aboutissent, à partir de méthyl ou de diméthylmercure, à la formation de Hg^0 (Barkay et Turner, 1989). Ces processus ont été mis en évidence dans les sédiments (Billen *et al*, 1974; Jernelov *et al*, 1975; Kudo *et al*, 1977; 1978). Les mécanismes mis en jeu sont assez peu connus. Les travaux sur des cultures bactériennes (Spangler *et al*, 1973; Kozak et Forsberg, 1979; Ramamoorthy *et al*, 1982) ont montré que de nombreuses bactéries, aérobies et anaérobies, par l'intermédiaire d'un enzyme (organoHg lyase), étaient capables d'effectuer cette réaction. La déméthylation bactérienne est toujours suivie d'une réduction du mercure ($Hg^{2+} \leftrightarrow Hg^0$ (g)), qui conduit à une élimination du mercure, sous forme volatile, du système.

Dans l'environnement, les réactions de méthylation et de déméthylation se produisent simultanément, c'est le bilan des deux processus qui détermine la production ou la disparition des espèces méthylées du mercure (Wollast *et al*, 1976). Pour un élément comme le mercure, en plus d'un effet sur sa toxicité, ces réactions de méthylation/déméthylation, conduisant à des espèces dont les propriétés sont très différentes (fortes capacités d'adsorption, solubles ou volatiles), vont avoir un rôle déterminant sur son cycle biogéochimique (cf 2ème partie: chapt II).

II.4- Comportement diagénétique général des métaux dans les sédiments

Le comportement diagénétique d'un élément est fonction de ses propriétés physico-chimiques. Ces propriétés vont conditionner les différentes réactions (homogènes ou hétérogènes) dans lesquelles il sera impliqué lors des processus diagénétiques.

Les éléments métalliques parviennent à l'interface associés à des phases solides de nature différente, phases avec lesquelles ils subiront les transformations diagénétiques. Dans les matières en suspension et dans les sédiments, les métaux sont associés: soit à des minéraux d'origine continentale, produits de l'érosion; soit à des produits de l'activité biologique (restes d'organismes, pelotes fécales); soit à des phases résultant de réactions d'origine diagénétique ou à des minéraux authigénes formés dans la colonne d'eau. En ce qui concerne le type d'association avec les particules (Forstner et Wittmann, 1981; Campbell *et al*, 1988), en suivant une classification, très schématique, qui va des formes "diagénétiquement" les moins réactives aux plus réactives, les métaux peuvent être:

- intégrés dans la structure cristalline de minéraux détritiques;

- associés à une fraction d'origine organique (carbonates, restes d'organismes, pelotes fécales..) pour les éléments bioconcentrés ou impliqués dans le cycle du carbone;

- précipités ou coprécipités avec différentes espèces minérales (carbonates, phosphates, oxydes et hydroxydes de fer ou de manganèse, sulfures..);

- adsorbés sur des phases de différentes natures (argiles, matière organique, oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse...).

Ce sont ces principaux types d'associations qui vont contrôler, en grande partie, le comportement diagénétique des métaux, lors de leur dépôt. Les réactions diagénétiques auront pour effet de faire changer le métal de phase géochimique ou de le faire passer sous forme dissoute.

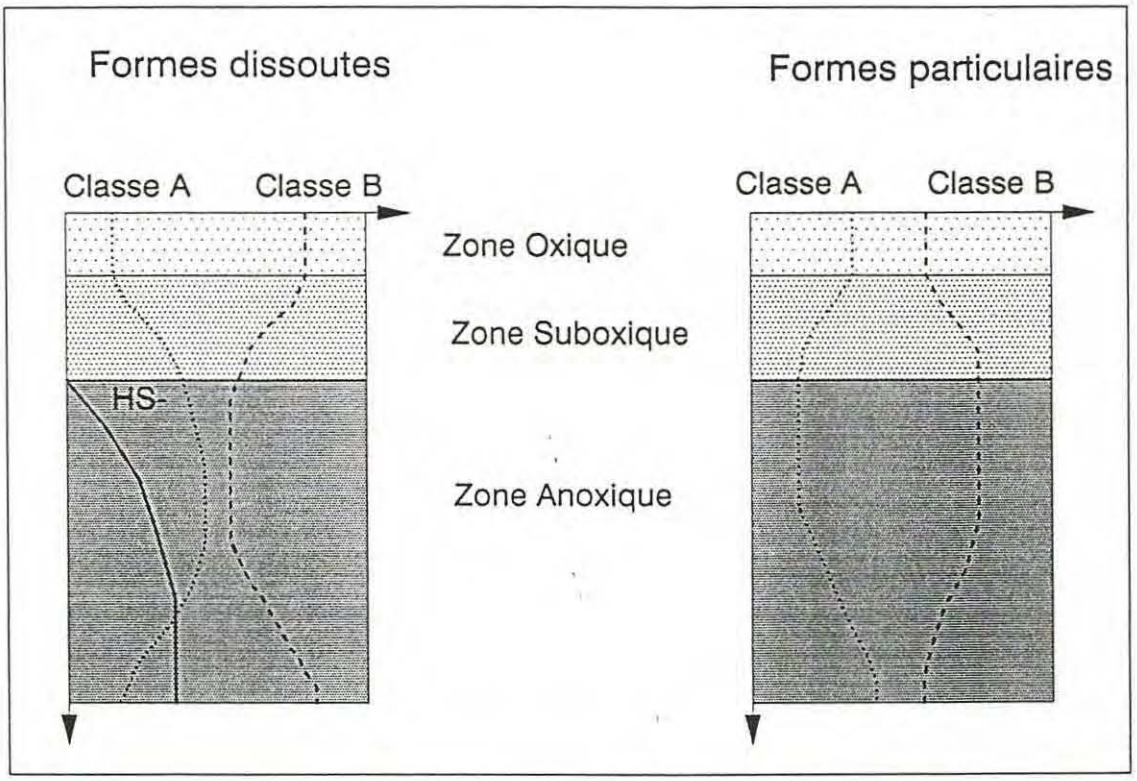


Figure 6: Représentation schématique du comportement diagénétique des éléments métalliques (d'après Jacobs et Emerson, 1985).

D'une manière générale (Fig 6), d'après leur comportement lors du passage de conditions oxiques à anoxiques, on distingue (Jacobs et Emerson, 1982):

– les métaux de classe A (de type fer ou manganèse), les éléments de ce groupe sont stables sous forme solide en présence d'oxygène et voient leur solubilité augmenter en milieu anoxique;

– les métaux de classe B, qui à l'inverse sont solubilisés en milieu oxique et précipitent sous forme de sulfures en milieu anoxique. Leur comportement en présence d'oxygène est lié à la dégradation aérobie de la matière organique avec laquelle ils peuvent être associés.

Quand les conditions deviennent très réductrices (fortes concentrations en sulfures), le comportement de ces deux types d'éléments peut s'inverser: les métaux de classe A pourront précipiter sous forme de sulfures; les métaux de classe B pourront être solubilisés sous forme de complexes avec différents composés du soufre (Jacobs et Emerson, 1982).

II.5– Processus physiques et biologiques

Dans les eaux interstitielles, les concentrations et la distribution d'un élément donné ne dépendent pas uniquement des réactions chimiques qui se déroulent au cours de la diagenèse. Des mécanismes de transport et de mélange vont contrôler, dans les sédiments et à l'interface, la dynamique des espèces chimiques. Différents processus d'origine physique (sédimentation, compaction, mélange, érosion) ou biologique (bioturbation, bioirrigation) influeront directement sur les transferts de matière à l'interface, ainsi que sur l'importance et le mode des phénomènes de transport dans les sédiments.

Tous les mécanismes de transport de matière peuvent être décrits et formulés mathématiquement en termes d'advection et de diffusion (cf chapitre suivant). L'advection correspond au transport unidirectionnel d'un composé (sous forme dissoute ou particulaire) lié au déplacement du vecteur auquel il est associé (masse d'eau, particules) et induit par différents facteurs (courants, sédimentation, compaction..). La diffusion est le résultat de l'agitation, au hasard, des molécules d'un composé donné dans un fluide au repos. Ce mécanisme se traduira par un transfert des molécules des zones de forte concentration à celles de faible concentration. Le flux diffusif résultant sera proportionnel au gradient de

concentration et il est exprimé par la première loi de Fick. D'autres mécanismes que la diffusion moléculaire peuvent être abordès comme des phénomènes diffusifs (bioturbation, mélange par les courants)

En ce qui concerne les processus biologiques, l'activité des organismes influence aussi bien la chimie des sédiments (consommation de l'oxygène par les organismes benthiques, activité métabolique..) que les phénomènes de transport (bioturbation, bioirrigation).

En conclusion, ce chapitre a permis de définir quelles sont les variables qui dosées dans les eaux interstitielles permettront d'interpréter les réactions liées à la diagenèse précoce, de comparer et classer les différents environnements étudiés. En ce qui concerne les réactions qui contrôlent le comportement du cadmium et du mercure dans les sédiments, l'une des différences essentielles entre ces deux métaux sont les réactions de méthylation et de déméthylation qui changent fondamentalement le comportement du mercure lors de la diagenèse précoce. Dans le cadre de cette thèse, un essai d'interprétation de ces réactions sera fait par le biais du dosage des espèces "réactives" du mercure. L'influence des phénomènes de transport sur la distribution des concentrations du cadmium et du mercure, ainsi que leur formulation mathématique sera abordée de façon plus détaillée dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III:
LES FLUX A L'INTERFACE EAU-SEDIMENTS

Le but de ce chapitre est de présenter quels sont les différents processus qui seront pris en compte pour quantifier les flux à l'interface eau-sédiment et la façon dont il seront formulés mathématiquement.

L'interface eau-sédiments (Fig 7) est la limite entre deux milieux composés d'eau et de particules, mais en proportions, compositions et propriétés physico-chimiques différentes. Cette limite n'est une barrière, ni pour la matière particulaire, ni pour la matière dissoute. Elle est le siège de perpétuels échanges entre deux réservoirs géochimiques qui sont parmi les plus importants du milieu marin.

Les gradients de concentration (Fig 7), résultant de réactions diagénétiques, ainsi que les processus physiques (sédimentation, compaction, érosion, gradients de pression) et biologiques (bioturbation, bioirrigation) sont responsables des échanges de matière à l'interface eau-sédiments (Lerman, 1979; Berner, 1980). Dans un sens (de la colonne d'eau vers les sédiments) ce sont essentiellement des flux de type advectif (Fp), liés à la sédimentation, et dont le moteur est la gravité. Dans l'autre sens (Fd), ce sont des flux de type diffusif (diffusion moléculaire (Dm), bioturbation (Db), érosion, mélange eau-sédiments...) et advectif (bioirrigation (Di), gradients de pression hydrostatique, compaction..), induits par des processus physiques et biologiques.

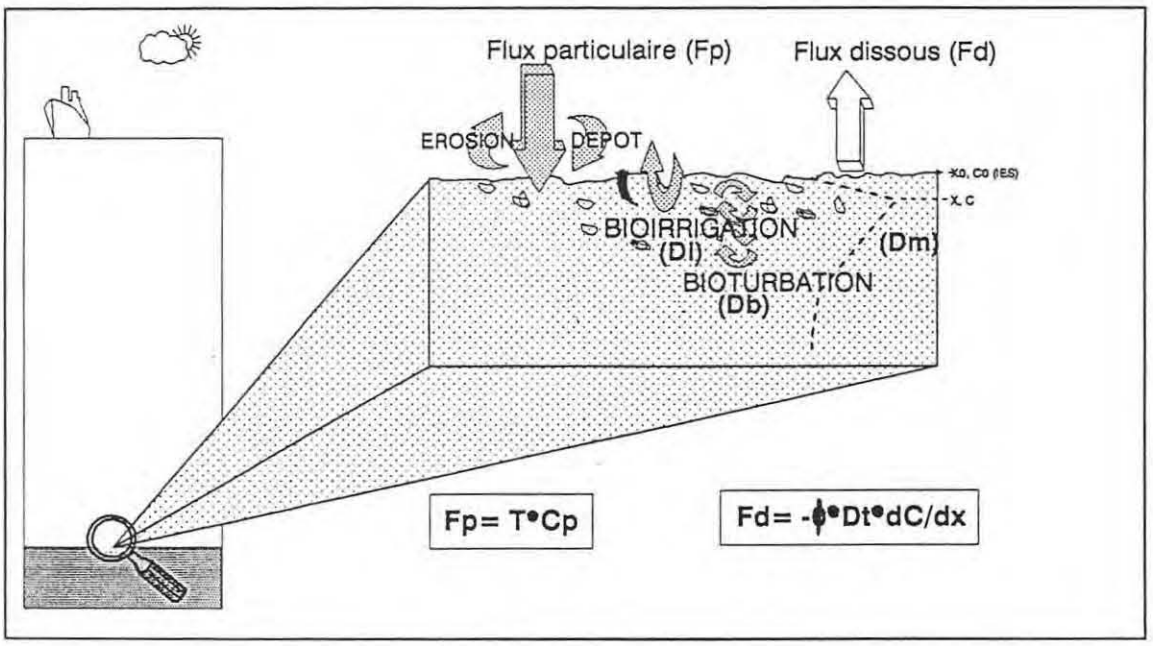


Figure 7: Les flux de matière à l'interface eau-sédiment (IES)

(T: taux de sédimentation, Cp: concentration de l'élément dans les particules qui sédimentent, ϕ: porosité, Dt: somme des coefficients des processus qui peuvent être approchés comme des phénoménes diffusifs (diffusion moléculaire, bioturbation, irrigation...), dC/dx: gradient de concentration à l'interface).

III.1- Les flux des éléments traces de la colonne d'eau vers les sédiments

Dans le sens colonne d'eau-sédiments (Fig 7), seul le **flux particulaire (Fp)**, induit par la sédimentation, est quantitativement important, car la quantité d'éléments traces contenue dans l'eau et emprisonnée lors de la sédimentation est négligeable. Par rapport à l'interface, pris comme référentiel, ce flux est dirigé vers le bas dans les zones où les quantités de sédiment déposées sont supérieures aux quantités érodées.

Ce flux, de type advectif, sera calculé d'après la vitesse de sédimentation et la concentration, pour un élément donné, des particules qui se déposent. La vitesse d'enfouissement d'une particule, par rapport à l'interface, peut être considérée comme constante, en fonction de la profondeur, et égale à la vitesse de sédimentation si l'on néglige l'effet de la compaction. Le flux particulaire (Fp) résultant de ce type de transport est égal à:

$$\mathbf{Fp = v.C}$$

Fp: flux particulaire en M/L^2*T
v (en L/T): vitesse d'advection (vitesse de sédimentation)
C (en M/L^3): concentration de l'élément transporté.

III.2- Les flux du sédiment vers la colonne d'eau

Dans le sens sédiments-colonne d'eau, les flux de matière dissoute sont quantitativement les plus importants dans les milieux où les processus de dépôt sont dominants par rapport à l'érosion. Différents mécanismes, d'origine physique et/ou biologique, sont responsables de ces flux (Fig 7).

III.2.1- La diffusion moléculaire dans les sédiments

La plupart des calculs de flux à l'interface sont basés sur l'application de la 1ère loi de Fick (Lerman, 1979; Berner, 1980; Ullman et Aller, 1982). Ils utilisent les gradients de concentrations mesurés à l'interface eau-sédiment et un coefficient de diffusion approprié à

l'élément donné et au milieu étudié. Le **flux diffusif (Fd)** résultant du mouvement aléatoire d'un soluté dans une solution est égal à:

$$\mathbf{Fd = Dm.dc/dx}$$

Fd: flux diffusif en M/L^2*T.

dc/dx: gradient de concentration du soluté en M/L^4.

Dm: coefficient de diffusion moléculaire en L^2/T. Il est fonction de la molécule considérée (taille, charge..) et du fluide (viscosité, composition ionique etc.).

L'application de la 1ère loi de Fick aux sédiments doit tenir principalement compte de:

– la tortuosité des sédiments (Berner, 1971), qui ralentit la vitesse de migration des solutés. La tortuosité est une fonction de la porosité et du facteur de résistivité des sédiments (Manheim, 1970);

– la température des eaux, qui d'après la loi de Stockes–Einstein est un paramètre important dont l'augmentation accroit de façon notable la vitesse de migration des ions. Li et Gregory (1974) ont exprimé, pour différents éléments majeurs et traces, les coefficients de diffusion dans l'eau libre en fonction de la température.

Dans notre étude, pour tenir compte de ces paramètres lors du calcul des flux diffusifs, on choisira, pour une espèce donnée, son coefficient de diffusion dans l'eau libre (D_0) en fonction de la température *in–situ* (Li et Gregory, 1974). En ce qui concerne l'effet de la tortuosité, une relation empirique (Ullman et Aller, 1982) exprime le **coefficient de diffusion moléculaire** d'un élément **dans les sédiments** (**Ds** en L^2/T) en fonction de son coefficient de diffusion dans l'eau libre (D_0 en L^2/T) et de la porosité des sédiments (Φ):

$$\mathbf{Ds = D_0.\Phi^m/\Phi}$$

avec, pour les sédiments côtiers, m (constante empirique) = 2 si la porosité est inférieure à 0,7 et comprise entre 2,5 et 3 pour des porosités supérieures à 0,7.

III.2.2- La compaction des sédiments

Pour un horizon sédimentaire donné, la sédimentation conduit à un tassement lié à l'augmentation du poids de la colonne sédimentaire sus-jacente. Ce tassement correspond à une diminution de la porosité en fonction du temps (ou de la profondeur), qui se traduit par un flux d'eau interstitielle vers le haut. Ce flux résultant est de type advectif. Si le taux de sédimentation est relativement constant et que la granulométrie du matériel qui se dépose ne varie pas trop au cours du temps, c'est-à-dire en régime stationnaire de tassement, on peut considérer qu'il n'y aura pas de flux d'eau interstitielle qui sortira de la colonne sédimentaire. Néanmoins, du fait que les mouvements ascendants de l'eau interstitielle peuvent modifier les profils de distribution des éléments dans les eaux interstitielles, certains modèles tiennent compte de l'effet de la compaction (Imboden, 1975). Mais, les effets de la compaction sur les flux à l'interface, étant généralement négligeables dans la plupart des milieux côtiers (Tzur, 1971) nous n'en tiendrons pas compte dans la présente étude.

III.2.3- L'agitation physique des sédiments superficiels par les courants de marée ou par la houle

Ces processus peuvent agir de différentes façons et augmenter les flux à l'interface. D'une part, l'érosion des sédiments de surface va libérer, vers la colonne d'eau, les éléments contenus dans les eaux interstitielles. Marin (1988) a calculé que les quantités de fer et de manganèse libérées ainsi, lors des périodes d'érosion, étaient de 10 à 500 supérieures à celles induites par la diffusion moléculaire. D'autre part, le mélange des sédiments superficiels par les courants va augmenter les échanges à l'interface. Ce processus peut être traité comme un phénomène diffusif, caractérisé par un coefficient de diffusion proportionnel à l'intensité du mélange et dont il faudra tenir compte dans le calcul des flux diffusifs. Dans notre étude, une approche de ces phénomènes sera réalisée. Leur importance quantitative sera abordée lors de l'estimation des flux à l'interface.

III.2.4- Les processus biologiques

Ces processus sont essentiellement de deux types: la bioturbation et la bioirrigation (Fig 7):

- la **bioturbation** correspond au mélange des sédiments superficiels dû à l'activité de la faune benthique (déplacements, broutage, terriers). La modélisation de ce mécanisme est complexe et l'une des approches les plus simples est de considérer la bioturbation comme un processus diffusif (Goldberg et Koide, 1962; Guinasso et Schink, 1975; Peng *et al*, 1977; Nozaki *et al*, 1977). L'évaluation des coefficients de bioturbation (Db) peut être effectuée par l'utilisation de différents traceurs de la phase particulaire ou dissoute, la modélisation (Vanderborght et al, 1977a et b), ou des techniques d'incubation des sédiments (*in situ* ou en laboratoire).

- la **bioirrigation** est le fait des organismes qui vivent dans des terriers et font circuler de l'eau à l'intérieur. Ce mécanisme augmente les échanges entre la colonne d'eau et les sédiments, ainsi que la profondeur de pénétration des différents solutés contenus dans la masse d'eau.

En zone côtière, du fait de l'abondance de la faune benthique, ces mécanismes sont quantitativement très importants sur les flux à l'interface. Différents travaux ont montré que l'effet de l'activité benthique pouvait augmenter de façon notable les flux d'éléments vers la colonne d'eau, car les coefficients de bioturbation peuvent être jusqu'à cent fois plus élevés que les seuls coefficients de diffusion moléculaire (Vanderborght *et al*, 1977a).

Dans notre étude, l'importance de ces mécanismes sera abordée par le biais de la modélisation. Ils seront pris en compte dans l'estimation des flux à l'interface eau–sédiment.

III.2.5– Equation générale des flux à l'interface eau–sédiments

Pour une espèce dissoute, le **bilan des flux (F) à l'interface eau–sédiment** est égal à la somme algébrique du flux vers la colonne d'eau (en tenant compte des différents mécanismes de transport décrits précédemment) et du flux advectif vers la colonne sédimentaire, lié à l'enfouissement des eaux interstitielles associées aux particules qui sédimentent (Berner, 1980):

$$F = -\Phi_0.Dt.dC/dx + \Phi_0.v.C_0$$

Φ_0: porosité des sédiments à l'interface

Dt (en L^2/T)= Dm+Db+Di+Dp+..etc (Fig 7): somme des coefficients des différents processus qui peuvent être approchés comme des phénomènes diffusifs (diffusion moléculaire, bioturbation, irrigation, perturbations physiques etc.)

dC/dx (en M/L^4): gradient de concentration à l'interface

v (L/T): vitesse de sédimentation

C_0 (M/L^3): concentration de l'élément dans l'eau de fond.

Le cadmium et le mercure étant à l'état de traces dans la colonne d'eau, la quantité de ces éléments sous forme dissoute emprisonnée lors de la sédimentation est négligeable. Dans notre étude, le terme advectif de l'équation sera donc négligé.

III.2.6- Mesure des flux du sédiment vers la colonne d'eau

Différentes techniques sont utilisées pour quantifier les flux benthiques:

- par **incubation**, en mesurant en laboratoire, dans une enceinte, les changements de concentration, au cours du temps, d'un élément dans les eaux au dessus de sédiments prélevés par différentes techniques (Aller, 1980). Cette approche peut être critiquée du fait de la difficulté de reproduire et de contrôler les conditions physico-chimiques et biologiques régnant *in-situ*.

- par mesure directe *in-situ*, en utilisant des **chambres benthiques** posées sur l'interface. Westerlund *et al* (1986) ont mesuré ainsi les flux de différents métaux traces grâce à cette technique. Ils ont utilisé des chambres régulées (oxygène, pH..) et non-régulées. Les problèmes majeurs de ce type de technique sont la logistique qu'il faut déployer (plongeurs, prélèvements étalés dans le temps..), le coût du matériel, et la difficulté de contrôler les différents paramètres physico-chimiques et de reproduire les variations de l'hydrodynamique du site à l'intérieur de la cloche. De plus, les temps de mesure nécessaires pour les éléments traces (de l'ordre du mois) font qu'au cours de ces longues périodes il n'y a plus d'apports de matériel particulaire "frais" à l'interface, au niveau de la cloche, ce qui pourrait affecter de façon notable la représentativité des flux ainsi calculés.

– par le **calcul** (1ère loi de Fick), à partir des gradients de concentration dans les eaux interstitielles. C'est une méthode qui nécessite des techniques de prélèvement, d'échantillonnage et d'analyse très fines. De plus, il faudra pour relier le profil d'un élément à un flux, évaluer par d'autres méthodes (radionucleides, modélisation..) les paramètres dynamiques (coefficients de diffusion). Mais, ce procédé a l'avantage de donner, en plus, des informations sur la chimie des eaux interstitielles et le comportement diagénétique des éléments étudiés. C'est cette dernière technique qui sera utilisée, dans notre étude, pour le calcul des flux vers la colonne d'eau.

Dans un premier temps, les flux de cadmium et de mercure seront calculés en tenant compte uniquement de la diffusion moléculaire, à partir des gradients de concentration mesurés à l'interface et des coefficients de diffusion moléculaire. Ces coefficients seront déterminés en tenant compte de la température des eaux mesurée prés du fond et de la tortuosité des sédiments. L'effet des processus érosifs sera étudié à partir de carottes qui ont été prélevées dans la baie de Marennes–Oléron au cours d'un cycle de marée. L'importance des mécanismes de mélange des sédiments (bioturbation, perturbation physique) sur les échanges à l'interface qui a été mise en évidence en zone littorale (Vanderborght *et al*, 1977a) justifie sa prise en compte dans le bilan des flux à l'interface. Dans notre étude, l'importance quantitative de ces processus sera abordée par le biais de la modélisation. Le bilan des échanges verticaux à l'interface eau–sédiments permettra de déterminer si les sédiments représentent une source de cadmium et de mercure dissous pour la colonne d'eau. Il convient de préciser l'emploi du terme "source" qui sera fait dans la suite de notre étude. La colonne d'eau peut être considérée comme un compartiment contenant du cadmium et du mercure sous forme dissoute et particulaire, à la limite duquel se font des échanges avec "l'extérieur" (Charente, Pertuis, Gironde, atmosphère) et avec la colonne sédimentaire. Ces échanges sont des flux entrants ou sortants de métaux sous forme dissoute ou particulaire. Nous pourrons employer le terme de source de cadmium et/ou de mercure dissous pour la colonne d'eau si à l'interface eau–sédiments, le flux dissous se fait vers la colonne d'eau. C'est le sens de ce flux et son importance qui seront déterminés dans notre étude.

2ème PARTIE

LE CADMIUM ET LE MERCURE DANS LE MILIEU MARIN: BILAN DES CONNAISSANCES

CHAPITRE I:
BIOGEOCHIMIE DU CADMIUM EN MILIEU MARIN

Dans ce chapitre, les données sont, en partie, issues de différentes compilations et synthèses (Nriagu, 1980; Simpson, 1981; Cossa et Lassus, 1989) auxquelles l'on pourra se référer.

Le cadmium est un métal qui fait partie du groupe 2B de la classification périodique. Sa structure électronique, conduit par oxydation, à la formation de Cd^{2+}. A l'état naturel, le cadmium est associé aux minerais du zinc. Il est utilisé dans différents traitements de surface, dans la fabrication d'accumulateurs et de pigments.

Les rejets vers l'environnement sont essentiellement liés à l'activité humaine. Moins de 5 % de la quantité de cadmium utilisée par l'industrie est recyclée (Cossa et Lassus, 1989) ce qui fait que la quasi-totalité du cadmium d'origine anthropique (de l'ordre de 17000 T/an) est disséminée dans le milieu, par différents vecteurs (rivières, atmosphère) et sous différentes formes.

I.1- Spéciation et comportement physico-chimique dans l'environnement

Dans les eaux naturelles, le cadmium est présent sous forme dissoute, colloïdale et particulaire. La distinction entre ces trois formes se fait par filtration, elle est fixée, arbitrairement, en fonction de leur taille. Ce sont différents facteurs physico-chimiques et biologiques qui vont contrôler le passage de l'une à l'autre de ces espèces: le pH; le potentiel redox; la salinité; la concentration dans l'eau de divers agents complexants; les caractéristiques sédimentologiques et la nature géochimique des particules.

I.1.1– Le cadmium dissous

Formes inorganiques

La plupart de études sur la spéciation du cadmium dans l'environnement marin résultent de modèles théoriques ou de données expérimentales qui ne correspondent pas toujours aux observations de terrain.

Pour des pH inférieurs à 8, Cd^{2+} est la forme dominante. Pour des pH supérieurs à 8, le cadmium précipite avec les carbonates (Gong *et al*, 1977). En zone côtière, lors du mélange des eaux douces avec l'eau de mer, en milieu estuarien, le cadmium va former des complexes très stables avec les chlorures. Pour des salinités faibles c'est la forme $CdCl^{+}$ qui domine, alors qu'en milieu marin, la forme $CdCl_2$ dominerait (Long et Angino, 1977), et d'autres chlorocomplexes ($CdCl_3^{-}$) seraient en quantité non–négligeable (Mantoura *et al*, 1978). Par rapport à ces modèles théoriques, des mesures de laboratoire confirment qu'en milieu aqueux les deux formes inorganiques les plus stables sont le cadmium à l'état libre (Cd^{2+}) ou sous forme de chlorocomplexes ($CdCl^{+}$).

Dans les milieux anoxiques, le cadmium précipite sous forme de sulfure (CdS). Mais différents travaux ont montré que l'on peut rencontrer dans des zones très anoxiques (bassin fermés, eaux interstitielles..) des concentrations en cadmium supérieures à celles qui correspondraient à leur produit de solubilité avec les sulfures. (Boulègue, 1977; Boulègue *et al*, 1979; Boulègue, 1983; Kremling, 1983; Gaillard *et al*, 1986). Ces résultats pourraient être expliqués par la formation de complexes stables avec des composés organiques ou avec différentes espèces du soufre (polysulfures, thiosulfates, sulfites, soufre colloïdal).

Formes organiques

Le cadmium est assez peu complexé par les acides organiques simples ou les acides aminés présents dans l'eau de mer (Stumm et Brauner, 1975; Valenta *et al*, 1984), tandis qu'il peut former des complexes très stables avec des composés de type NTA ou EDTA, ainsi qu'avec les substances humiques (Ramamoorthy et Kushner, 1975; Stevenson, 1976) ou avec des métabolites excrétés par les diatomées marines (Fisher et Fabris, 1982). La capacité de

complexation du cadmium avec ces différentes molécules est fonction de leur concentration dans l'eau qui peut être très variable d'un milieu à un autre.

Les eaux marines contiennent moins de substances humiques que les eaux douces, et de plus, les substances humiques en milieu marin auraient un pouvoir complexant plus faible (Rashid *et al*, 1972). Cette variabilité rend difficile la comparaison des résultats obtenus. Mais il ressort qu'en milieu marin, du fait des plus faibles concentrations en agents complexants organiques, et des fortes teneurs en chlorures, les formes organiques dissoutes du cadmium ne doivent pas être dominantes. De plus, les complexes organiques du cadmium sont moins stables que ceux d'autres éléments métalliques, comme le mercure, le zinc ou le plomb (Mantoura *et al*, 1978; Musani *et al*, 1980).

En résumé, dans les eaux côtières le cadmium dissous est essentiellement sous forme de chlorocomplexes très stables, formés lors du transit continent–océan. La formation de complexes avec différents composés du soufre doit être un phénomène non négligeable dans les milieux réducteurs (Boulègue, 1977; Boulègue *et al*, 1979; Boulègue, 1983).

I.1.2– Les formes colloïdales du cadmium

Les travaux de Sibley et Morgan (1989), indiquent qu'en milieu marin le cadmium s'adsorbe difficilement sur les colloïdes inorganiques. A l'inverse, Santschi *et al* (1987), suite à une étude du comportement du cadmium en mésocosme, ont dosé cet élément dans différentes fractions. Leurs résultats indiquent, qu'en ce qui concerne les formes colloïdales, le cadmium est surtout associé à des colloïdes inorganiques.

Avec les composés organiques, le cadmium peut former des colloïdes avec des molécules de haut poids moléculaire: acides humiques, lipides, polysaccharides..(Stumm et Bilinski, 1973).

Malgré l'importance des formes colloïdales du cadmium dans la compréhension du cycle biogéochimique de cet élément, du fait des difficultés de séparation et d'analyse de cette fraction, peu de travaux ont été effectués sur le sujet et la plupart sont assez contradictoires.

I.1.3- Le cadmium particulaire

Le cadmium particulaire issu des continents arrive essentiellement en milieu côtier associé à différentes phases d'origine détritique. Dans l'environnement marin, différents mécanismes peuvent faire passer le cadmium de la phase dissoute à la phase particulaire: précipitation avec divers composés; l'adsorption ou la coprécipitation; l'assimilation par des organismes (cf 1ère partie: II.3).

Sadiq (1989), par l'utilisation d'un modèle thermodynamique qu'il compare à des données de terrain, indique que dans le milieu marin, le cadmium formerait avec le phosphate un minéral insoluble, très stable ($Cd_3(PO_4)_2$. qui serait la forme authigène la plus abondante par rapport au $CdCO_3$ qui est moins stable. Lorsque les conditions deviennent anoxiques, le cadmium peut précipiter sous forme de CdS, ou coprécipiter avec d'autres sulfures métalliques (FeS).

En ce qui concerne l'adsorption et la désorption du cadmium sur les particules, ces mécanismes sont des plus importants dans le contrôle des concentrations du cadmium dans l'environnement. En milieu marin, les particules présentent des sites préférentiels d'adsorption: surface des argiles, matière organique, oxydes et hydroxydes métalliques etc.. Vis-à-vis de ces sites, le cadmium peut avoir un comportement différent et une affinité non-constante. Par rapport d'autres métaux traces, c'est le cadmium qui s'adsorbe le moins facilement sur les argiles. Il a une bonne affinité pour les oxydes de manganèse néoformés (Guy *et al*, 1975). Cependant, $CdCl_2^0$ étant l'une des formes dominantes du cadmium dissous en milieu marin, les capacités d'adsorption de cet élément sont réduites du fait de la neutralité de cette espèce et de sa stabilité.

Les travaux actuels conduisent à des résultats parfois contradictoires et montrent une variabilité des associations cadmium-particule, en fonction des différents environnements étudiés. Des travaux indiquent l'association, dans certains milieux, du cadmium avec la fraction carbonaté de sédiments (Helsinger et Friedman, 1982; Lion *et al*, 1982; Rapin *et al*, 1983; Abaychi et Donabul, 1986). En ce qui concerne l'association cadmium-fraction particulaire organique, différentes études ont montré une bonne relation (Rosental et al, 1986; Poulton *et al*, 1988), alors que d'autres résultats indiquent qu'il n'y a pas de corrélation entre ces deux variables (Armannsson *et al*, 1985; Lum et Edgar, 1980). Ces données tendraient à montrer que l'association du cadmium avec la matière organique, dans les sédiments, serait plutôt le résultat de processus biologiques que de phénomènes d'adsorption. En effet, des études en domaine océanique montrent une très bonne corrélation entre les teneurs en

phosphates dissous et en cadmium (Boyle *et al*, 1976; Bruland *et al*, 1978). A la différence d'autres métaux (Fe, Ni, Co, Zn, Cu) qui sont connus pour être utilisés par le phytoplancton, le rôle du cadmium est peu connu. Il pourrait remplacer le Zn dans certaines macromolécules de cellules phytoplanctoniques (Price et Morel, 1990). Cette association au cycle des nutriments a aussi été mise en évidence dans certaines zones côtières (Cossa, 1990; Gonzalez *et al*, 1991b). De plus, cet élément est bioconcentré par les organismes marins (mollusques, poissons,..). Cette assimilation aboutirait à un enrichissement des apports de cadmium au sédiment, par le biais des pelotes fécales et de restes d'organismes.

La majorité des données sur l'adsorption du cadmium sur les surfaces des oxydes et hydroxydes de fer ou de manganèse, ainsi que sur les argiles, suggèrent que ce mécanisme est peu important en milieu marin. De plus, différents mécanismes, comme la diminution du pH ou l'augmentation de la chlorinité et du potentiel ionique, vont conduire à une dèsorption du cadmium en milieu marin (Forstner, 1986). Ces données montrent que les phénomènes d'adsorption ne sont pas les seuls à prendre en compte pour comprendre la distribution du cadmium dans l'eau de mer. Ces processus sont modulés par les caractéristiques physico-chimiques du milieu et des particules, ainsi que par la forme sous laquelle le cadmium intègre le milieu marin. La variabilité de ces facteurs, très importante en zone littorale, pourrait expliquer les contradictions entre différents travaux. Ainsi, Duinker et Notling (1982), Balls (1985), indiquent que le cadmium, sous forme particulaire, ne représente que 5 % du cadmium total dans la partie Ouest de la mer du Nord, tandis qu'il représente 30 à 40 % dans la partie Sud (Jones et Jefferies, 1983).

Par rapport aux autres métaux, le coefficient de partage (Kd) du cadmium est l'un des plus faibles, du fait de ses faibles capacités d'adsorption, de sa stabilité sous forme de chlorocomplexes et de sa dèsorption rapide lors de son transit estuarien. (Van der Weijden, 1977).

En résumé, en milieu marin le cadmium se caractérise par:

- sa stabilité, à l'état dissous sous forme de chlorocomplexes;

- les phénomènes d'adsorption et de dèsorption sur différents substrats qui contrôlent en grande partie sa partition dissous-particulaire;

- un Kd relativement faible par rapport aux autres métaux;

- un comportement du même type que celui des éléments nutritifs.

I.2- Distribution du cadmium dans les principaux compartiments géochimiques du milieu marin.

D'après les données compilées par Nriagu (1980); Cossa et Lassus (1989), à l'échelle globale, c'est la croûte continentale qui est le réservoir contenant le plus de cadmium ($2,8*10^{13}$ T), ce sont ensuite les eaux océaniques ($8,4*10^{7}$ T), les sédiments marins ($1,4*10^{6}$ T) et les eaux interstitielles ($1,3*10^{6}$ T) qui représentent les réservoirs géochimiques les plus importants. Par rapport à ces réservoirs, l'atmosphère est quantitativement peu importante ($1,5*10^{2}$ T). Les teneurs en cadmium, au sein d'un même compartiment sont variables et contrôlées par différents facteurs.

I.2.1- Les eaux marines

Dans les eaux de surface (à l'exception des zones d'upwelling), du fait de la consommation phytoplanctonique, les concentrations en cadmium sont plus faibles. En profondeur, l'absence de production primaire et la minéralisation de la matière organique se traduisent par une augmentation des teneurs.

D'un océan à un autre, les concentrations en cadmium dissous sont variables, aussi bien en surface qu'en profondeur, elles sont contrôlées par:

- le temps de résidence des eaux, ce qui explique la différence entre les concentrations dans les eaux du Pacifique (80 à 110 ng/l) et celles de l'Atlantique (20 à 35 ng/l);

- des différences dans la production primaire. Par exemple, les teneurs en cadmium sont plus élevées dans les eaux de surface arctiques (7 à 33 ng/l) que dans celles de l'Atlantique (0,2 à 16 ng/l) ou celles du Pacifique (3 à 67 ng/l);

- l'influence des activités humaines, très variable en fonction de l'industrialisation des pays bordant les océans.

Dans les mers, les concentrations en cadmium dissous sont du même ordre que celles mesurées dans les océans, et elles sont contrôlées par les mêmes variables.

I.2.2– Les eaux côtières et estuariennes

Dans l'ensemble, les concentrations en cadmium rencontrées à proximité des côtes sont supérieures à celles des océans. Cette situation met en évidence les apports de cadmium d'origine continentale. La dèsorption du cadmium au cours de son transit estuarien se traduit, pour pratiquement tous les estuaires, par des teneurs en cadmium dissous plus élevées dans la zone de mélange eau douce–eau salée que dans la partie fluviale.

L'estuaire de la Gironde est un bon exemple de ces processus. Dans les eaux douces des deux rivières qui alimentent l'estuaire (la Dordogne et la Garonne), les teneurs en cadmium dissous sont comprises entre 10 et 20 ng/l, tandis qu'elles sont comprises entre 100 et 400 ng/l dans l'estuaire aval (Boutier *et al*, 1989).

I.2.3– Les sédiments et la matière en suspension

Les teneurs en cadmium dans la phase solide sont très variables, fonction de la taille, de la nature géochimique et de l'origine des particules.

Dans les sédiments marins, de granulométrie fine, la teneur moyenne en cadmium est de l'ordre de 0,2 μg/g (Chester et Aston, 1976). En zone côtière, les concentrations dans les sédiments peuvent être très différentes, car en plus de la nature des particules, dans des régions très industrialisées, les apports d'origine anthropique vont augmenter de façon notable les teneurs en cadmium. Ces concentrations varient de 0,05 μg/g (Bothner *et al*, 1980) à plusieurs μg/g (Goldberg *et al*, 1976). Dans la baie de Marennes–Oléron et l'estuaire de la Charente, les teneurs dans les sédiments sont de l'ordre de 0,4 μg/g. L'étude de carottes dans cette zone, a montré qu'une augmentation de teneurs au cours du temps pouvait être expliquée par l'impact des activités industrielles (Gonzalez, 1988).

Les concentrations dans la matière en suspension sont aussi très variables. Dans l'estuaire de la Gironde, Boutier *et al* (1989) ont mis en évidence une diminution amont–aval des teneurs en cadmium dans les particules, lesquelles sont comprise entre 0,24 et 4,6 μg/g.

Au large, ces auteurs ont mesuré de teneurs très élevées dans les suspensions, correspondant essentiellement à des particules d'origine planctonique. De même, Martin et Broenkow (1975) ont mis en évidence des concentrations de l'ordre de 20 μg/g dans du matériel en suspension d'origine planctonique issu du Pacifique.

I.2.4- Les eaux interstitielles

Dans les eaux interstitielles, en fonction des sites et des profondeurs échantillonnées, les concentrations en cadmium dissous sont très variables. Par exemple, dans des carottes effectuées dans le St-Laurent (Gobeil *et al*, 1987), les concentrations varient de 582 ng/l, dans les niveaux oxiques, à des teneurs inférieures 5,6 ng/l dans les horizons réduits.

Dans la plupart des zones côtières étudiées, ces concentrations peuvent atteindre quelques centaines de ng/l (Gupta et Chen, 1975; Lyons et Fitzgerald, 1983; Gaillard *et al*, 1986; Gobeil *et al*, 1987) ou être inférieures à 10 ng/l dans les sédiments d'un fjord (Weterlund *et al*, 1986).

Dans les eaux interstitielles du milieu océanique, les quelques résultats issus de carottes prélevées dans l'océan Pacifique semblent indiquer des concentrations moyennes plus faibles par rapport aux zones côtières: de 112 à 267 ng/l dans des carottes du Pacifique équatorial (Klinkhammer *et al*, 1982); de 12 à 280 ng/l pour des sédiments de la marge californienne (McCorle et Klinkhammer, 1991).

I.3- Echanges et flux de cadmium entre les différents réservoirs géochimiques

I.3.1- Echanges atmosphère/continent-océan

Depuis les débuts de l'ère industrielle, les apports de cadmium à l'atmosphère ont augmenté de façon considérable. A l'heure actuelle, les émissions vers l'atmosphère d'origine anthropique ($7,5*10^3$ T/an) sont neuf fois plus élevées que celles d'origine naturelle, essentiellement liées à l'activité volcanique (Elbaz-Poulichet, 1988).

Les quantités de cadmium, issu de l'atmosphère, se déposant en milieu marin sont très variables régionalement et difficiles à évaluer. La variabilité de ces flux est le résultat de la répartition hétérogène du cadmium dans l'atmosphère et du temps de résidence court de cet élément (quelques jours). De plus, la présence de zones côtières plus ou moins industrialisées sera déterminante dans l'importance des flux de l'atmosphère vers l'océan. Ces flux varient de 194 ng/cm^2.an pour les côtes belges (Baeyens *et al*, 1984) à 0,35 ng/cm^2.an dans le Pacifique Nord, en zone tropicale (Buat-Ménard, 1986).

Globalement, les apports de cadmium, d'origine atmosphérique, à l'océan, sont compris entre 2*10^3 et 4*10^3 T/an (Soudine, 1989).

I.3.2- Echanges continent/océan

Les fleuves représentent la source principale de cadmium à l'océan. Les apports fluviatiles totaux de cadmium sous forme dissoute sont compris entre 0,4*10^3 et 7*10^3 T/an (Cossa et Lassus, 1989), et de l'ordre de 15*10^3 T/an en ce qui concerne les apports particulaires (Soudine, 1989).

Les apports de cadmium à l'océan sont très variables d'un fleuve à un autre. Ils dépendent du degré de contamination du fleuve, de la géologie et de la géomorphologie du bassin versant.

I.3.3- Echanges colonne d'eau/sédiments

Les échanges entre ces compartiments, qui représentent les réservoirs géochimiques dans lesquels les quantités de cadmium sont les plus importantes après la croûte continentale, sont d'une grande importance sur le cycle de cet élément. La description de ces échanges et la quantification des flux résultant seront abordées de façon plus détaillée dans le chapitre III.

CHAPITRE II:
BIOGEOCHIMIE DU MERCURE EN MILIEU MARIN

Les données présentées dans ce chapitre sont issues, en partie, de différentes synthèses (Nriagu, 1979; Cossa *et al*, 1990) auxquelles l'on pourra se référer pour avoir de plus amples détails.

Le mercure, comme le cadmium, est un métal qui fait partie du groupe 2B de la classification périodique, mais à la différence du cadmium, sa structure électronique implique plusieurs états d'oxydation: mercure élémentaire (Hg^0); ions mercureux (Hg^{1+}); ions mercuriques (Hg^{2+}).

Par rapport à la plupart des métaux, cet élément forme des liaisons covalentes plutôt que ioniques, notamment avec le carbone, pour donner des composés alkylés très toxiques, comme le méthylmercure. Ces liaisons formées avec le carbone, tout comme avec les halogénures, l'azote ou le soufre, conduisent à la formation de complexes très stables en milieu marin. Il est le plus volatil de tous les métaux du fait de sa pression vapeur. Dans l'environnement, le mercure se présente essentiellement sous quatre formes:

- Hg^0 et le diméthylmercure ($(CH_3)_2Hg$) qui sont des composés volatils, dominants dans l'atmosphère;

- Hg^{2+}, forme dominante dans les eaux (essentiellement sous forme de chlorocomplexes), et le méthylmercure (CH_3Hg^+) stable en milieu marin.

A l'état naturel, le mercure est associé aux gisements de cinabre (HgS) qui sont exploités de façon industrielle. Il est utilisé dans de nombreux secteurs industriels (électrolyse, accumulateurs, catalyse, peintures..).

Les activités anthropiques contribuent au moins à 30% des émissions de mercure vers l'atmosphère (Cossa *et al*, 1990), le volcanisme représentant aussi une source naturelle non négligeable.

II.1- Spéciation et comportement physico-chimique dans l'environnement.

II.1.1- Le mercure dissous

Formes inorganiques

Le mercure possédant différents états d'oxydation, à la différence du cadmium, les conditions redox auront une grande importance sur la spéciation de cet élément.

En conditions oxiques, se sont les formes Hg^{2+} (Gavis et Fergusson, 1972) qui dominent, à l'état de chlorocomplexes ($HgCl_4^{2-}$) dans l'eau de mer (Dyrssen et Wedborg, 1980). Dès que les conditions deviennent réductrices (suboxiques et anoxiques), c'est la formation de Hg^0 qui prédomine (Gavis et Fergusson, 1972; Iverfeldt, 1984), mais du fait de la volatilité de cette espèce, Hg^0 se trouve en faible quantité dans les eaux marines (Fitzgerald, 1986). De plus, l'augmentation des concentrations en sulfures, pourrait entraîner, dans les milieux très anoxiques, la formation de complexes insolubles du mercure avec des composés du soufre, notamment avec les polysulfures (Thompson *et al*, 1980).

Formes organiques

La stabilité des liaisons du mercure avec le carbone de nombreux ligands organiques conduit à la formation de complexes très stables. Ces ligands peuvent être des acides aminés (Morel *et al*, 1973), des substances humiques (Trost, 1970; Strohal et Huljev, 1971), groupements alkyle etc..

Dans l'eau de mer, les composés organomercuriques représentent une faible proportion du mercure total (Fujita et Iwashima, 1981), mais dans les eaux côtières, où la quantité de matière organique dissoute est plus élevée, cette proportion peut être plus importante. Les complexes formés avec la matière organique dissoute seraient quantitativement plus importants, dans les eaux côtières, que les espèces organomercurielles covalentes (Fitzgerald et Lyons, 1973; Cossa *et al*, 1988).

L'un des aspects les plus importants de la spéciation du mercure est de former des composés covalents avec le carbone de radicaux alkyles (cf 1ère Partie: II.3.4). Dans l'eau de mer, le monométhylmercure, sous forme de CH_3HgCl, est l'espèce méthylée dominante. Le diméthylmercure, du fait de sa faible solubilité et de sa volatilité, est en faible proportion dans l'eau de mer. Ces formes du mercure sont les plus toxiques et les plus biodisponibles.

II.1.2– Les formes colloïdales du mercure

Tout comme pour le cadmium, la difficulté de mise en oeuvre des techniques de séparation et d'analyse n'a pas permis beaucoup d'études sur le sujet. Mais, l'affinité du mercure pour la matière organique laisse prévoir son association aux nombreux colloïdes organiques présents en milieu marin, ce que confirment les expériences de Santchi *et al* (1987).

II.1.3– Le mercure particulaire.

Le mercure est l'un des éléments traces qui a le plus d'affinité pour le matériel particulaire. Il y est associé à la matière organique (Wallace *et al*, 1982; Trost, 1970) et aux oxydes de fer et de manganèse (Santchi *et al*, 1987). Cette affinité se traduit par un temps de résidence court, de l'ordre de 350 ans (Gill et Fitzgerald, 1988) et un coefficient de partage élevé.

Dans les milieux oxiques, l'adsorption serait le mécanisme dominant, responsable de l'association du mercure avec les particules (Benès et Havlik, 1979). Mais, il existe peu d'études sur l'association métal–substrat particulaire (argiles, oxydes, matière organique..). Dans les sédiments anoxiques, le mercure peut précipiter sous forme de HgS ou coprécipiter avec des sulfures métalliques (FeS).

En résumé, le mercure dans le milieu marin se caractérise par:

– ses différents états d'oxydation (0, I+, II+), Hg^{2+} serait l'espèce dominante dans l'eau de mer, complexée par des ligands organiques ou minéraux (chlorures);

– ses liaisons covalentes, très stables, avec le carbone, le soufre, l'azote..;

– la possibilité, liée à l'activité bactérienne, de former des espèces méthylées;

– l'existence d'espèces volatiles (Hg^0, $(CH_3)_2Hg$);

– son affinité pour le matériel particulaire, qui se marque par l'un des Kd les plus élevés des métaux traces et un faible temps de résidence dans les océans.

II.2– Distribution du mercure dans les principaux compartiments géochimiques du milieu marin

Contrairement au cadmium, mis à part la lithosphère, les réservoirs géochimiques les plus importants sont les sédiments marins et les eaux interstitielles, où les quantités de mercure sont respectivement de $0,3*10^{11}$ et $3,3*10^5$ T. Dans les eaux océaniques, la quantité de mercure est de $1,4*10^4$ T. Ces chiffres reflètent l'affinité de cet élément pour les particules, qui sont enlevées de la colonne d'eau par sédimentation et l'importance des processus de recyclage dans le compartiment sédimentaire.

L'atmosphère représente un compartiment quantitativement important ($6,6*10^2$ T), qui de plus, du fait de la volatilité du mercure, est très important dans le cycle de cet élément.

II.2.1– Les eaux marines

En ne tenant compte que des mesures réalisées en prenant toutes les précautions voulues, dans les eaux océaniques les concentrations en mercure total sont comprises entre 0,05 et 2,5 ng/l (Olafsson, 1983; Dalziel et Yeats, 1985; Gill et Fitzgerald, 1985; 1987a et b; 1988).

Dans les eaux de surface, le mercure réactif (cf 3ème Partie: II.2) représente environ 90 % du mercure total (Gill et Fitzgerald, 1987a et b). A l'échelle globale, les concentrations peuvent varier d'un océan à un autre, variations induites, en partie, par des variations des flux atmosphériques. Ainsi, les teneurs en mercure des eaux de surface de la partie N–W de l'Atlantique sont plus élevées que celles du Pacifique, pour les mêmes latitudes (Gill et

Fitzgerald, 1987b). De plus, des différences locales peuvent résulter de la présence de upwellings. En profondeur, les teneurs diminuent, résultat de phénomènes d'enlèvement.

Contrairement à d'autres éléments traces, le mercure n'est pas impliqué directement dans le cycle des éléments nutritifs. Les profils de mercure dans l'océan sont contrôlés par l'équilibre entre les apports (fleuves, atmosphère) et les processus d'enlèvement, lesquels, très efficaces, font que le temps de résidence de ce métal est de l'ordre de 350 ans (Gill et Fitzgerald, 1988).

Des travaux récents (Mason et Fitzgerald, 1990), ont étudié la spéciation du mercure dans le Pacifique équatorial. Ces résultats ont mis en évidence que les teneurs les plus élevées en méthyl (jusqu'à 280 fM) et diméthylmercure (de 30 à 670 fM) étaient associées aux eaux de faible oxygénation, sous la thermocline. Au contraire, les concentrations en mercure réactif (de 0,47 à 6,9 fM) sont maximales au niveau de la thermocline et faibles dans la zone d'oxygène minimum.

II.2.2– Les eaux côtières et estuariennes

Dans les eaux côtières, les concentrations en mercure sont assez peu différentes de celles qui ont été mesurées en milieu océanique. Pour différentes zones littorales, bordant l'océan Atlantique, les concentrations sont de l'ordre de 1 ng/l (Bloom et Crecelius, 1983; Schmidt et Freiman, 1984; Cossa et Noël, 1987; Cossa et Fileman, 1989). Il existe néanmoins des régions où teneurs en mercure dans les eaux peuvent être très différentes.

Par rapport aux eaux océaniques, le pourcentage de mercure réactif est plus faible dans les eaux côtières (60 à 70% du mercure total). Il serait le résultat de la complexation plus importante du mercure dans les eaux littorales, où les concentrations en matière organique dissoute sont plus importantes (Cossa et Noël, 1987).

Dans les estuaires, les teneurs en mercure dissous sont très variables: de 0,5 à 10 ng/l (Nelson, 1981; Figuères *et al*, 1985; Cossa et Noël, 1987; Fileman, 1987; Cossa *et al*, 1988).

II.2.3– Les sédiments et la matière en suspension

Dans les matières en suspension, les teneurs en mercure sont comprises entre 0,1 et 2 μg/g (Essink, 1980; Donard, 1983). Ces fortes variations sont probablement le résultat des différences dans la nature et l'origine des particules. Divers travaux ont montré, que pour cet élément, il existe une bonne corrélation entre ses concentrations dans les sédiments et les teneurs en carbone organique particulaire (Lindberg et Harriss, 1974; Loring, 1975; Khalid *et al*, 1977).

Une grande partie du mercure particulaire qui intègre les sédiments reste associé à la phase particulaire. Dans les sédiments marins, non soumis à une influence anthropique, les concentrations sont comprises entre 0,02 et 0,06 μg/g (Young *et al*, 1973; Cox et McMurtry, 1981; Baldi et Bargagli, 1982). En zone côtière, l'accroissement des activités industrielles se marque par l'augmentation des teneurs en mercure dans les sédiments, qui a pu être suivie dans des carottes datées (Gonzalez *et al*, 1991a).

II.2.4– Les eaux interstitielles

Du fait des difficultés de prélèvement et d'analyse, il existe très peu de données sur la répartition des concentrations en mercure total dissous dans les eaux interstitielles. Gobeil et Cossa (1984 et 1988), utilisant des techniques de prélèvement et de stockage "ultra–propres", ont mesuré des concentrations en mercure, dans les eaux interstitielles de carottes du St–Laurent, qui varient, en fonction du site et de la profondeur, entre 0,5 et 159 ng/l.

En ce qui concerne la spéciation du mercure dans les eaux interstitielles, les résultats de la présente étude sont, à notre connaissance, les premiers à avoir quantifié la fraction "réactive" du mercure dissous (cf 3ème Partie: II.2), et la mise au point de techniques adaptées à permis récemment de doser dans les eaux interstitielles les espèces méthylées du mercure (Cossa *et al*, 1991).

II.2.5- L'atmosphère

Les concentrations moyennes dans l'atmosphère sont variables: 2 ng/m^3 dans l'hémisphère nord; 1 ng/m^3 dans l'hémisphère sud; de 2 à 4 ng/m^3 au dessus du continent européen (Slemr *et al*, 1985). Dans les aérosols, les teneurs en mercure représentent une faible proportion du mercure présent dans l'atmosphère. Par exemple, dans l'air océanique le long de la côte est des Etats-Unis, les concentrations sont de l'ordre de 0,02 ng/m^3 (Fitzgerald *et al*, 1983).

Le mercure se trouve dans l'atmosphère sous différentes formes. Les formes les plus importantes dans une atmosphère continentale "typique" sont (Petersen *et al*, 1989):

- Hg^0: 2 à 4 ng/m^3;
- $(CH_3)_2Hg$: 0 à 0,01 ng/m^3;
- CH_3HgCl: 0 à 0,1 ng/m^3;
- mercure particulaire: 0 à 0,1 ng/m^3.

Les réactions de transformations du mercure dans l'atmosphère sont assez peu connues, la photo-oxydation jouerait un rôle très important.

II.3- Echanges et flux de mercure entre les différents réservoirs géochimiques

II.3.1- Echanges atmosphère/continent-océan

Vers l'atmosphère, le mercure est essentiellement émis sous forme élémentaire et de diméthylmercure, les océans et les continents représentant la source (Lindqvist et Rodhe, 1985). Pour d'autres espèces, le sens des échanges est plus difficile à déterminer. Il varie géographiquement et saisonnièrement, en fonction de la température des eaux et des changements de spéciation du mercure dans les différents réservoirs (Fitzgerald, 1986).

L'estimation des flux vers l'océan (GESAMP, 1989) indique une grande variabilité géographique. Pour l'Atlantique, les quantités déposées sont de $0,09*10^3$ T/an dans la partie sud, et de $0,42*10^3$ T/an dans la partie nord. Cette différence est moins marquée pour le Pacifique où les flux sont de $0,58*10^3$ T/an dans la partie nord et de $0,33*10^3$ T/an au sud.

La pluie est l'un des vecteurs les plus importants dans les transferts du mercure vers l'océan. Ces apports seraient dix fois plus importants que ceux qui sont dus aux fleuves (Gill et Fitzgerald, 1985). Les flux associés aux précipitations sont compris entre 3,8 et 50 $ng/cm^2.an$ (Cossa *et al*, 1990). Par rapport à la déposition humide, la déposition sèche serait peu importante. Elle représente moins de 1% de la déposition totale dans l'océan Pacifique équatorial (Fitzgerald, 1986).

Les activités anthropiques représentent 30% des émissions totales (de $2*10^3$ à $17*10^3$ T/an) dans l'atmosphère (Lindqvist et Rodhe, 1985).

II.3.2– Echanges continent/océan

D'après les concentrations moyennes du mercure dissous dans les fleuves non contaminés (de 1 à 5 ng/l), l'apport de mercure, sous forme dissoute, à l'océan est compris entre 30 et 160 T/an (Cossa et al, 1990). Ce bilan est sans doute sous–évalué, car il suppose que le mercure à un comportement conservatif au cours de son transit estuarien, et il ne tient pas compte des fleuves contaminés, ainsi que des sources ponctuelles de mercure, liées aux rejets industriels ou urbains, que l'on rencontre souvent le long des estuaires des pays industrialisés.

Sous forme particulaire, le flux du aux apports continentaux est compris entre 3,6 et $11*10^3$ T/an. Une grande partie sédimentera sur la plate–forme continentale et environ 5% parviendront à l'océan (Cossa *et al*, 1990). D'après ces estimations, le flux total de mercure (particulaire et dissous) à l'océan est compris entre 2 et $7*10^2$ T/an, ce qui représente un apport dix fois moins élevé que celui de l'atmosphère, mettant ainsi en évidence le rôle majeur de l'atmosphère dans le cycle de cet élément (Cossa *et al*, 1990).

II.3.3– Echanges colonne d'eau/sédiments

Tout comme pour le cadmium, les sédiments (particules et eaux interstitielles) représentent un réservoir géochimique quantitativement très important. Le recyclage du mercure dans les sédiments et les échanges avec la colonne d'eau seront abordès d'un façon plus détaillée dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III:
COMPORTEMENT DIAGENETIQUE DU CADMIUM ET DU MERCURE ET FLUX A L'INTERFACE EAU-SEDIMENTS

Le cadmium et le mercure étant des éléments dont les concentrations, dans la colonne d'eau, sont beaucoup plus élevées dans la phase particulaire, le flux particulaire induit par la sédimentation est quantitativement le plus important dans le sens colonne d'eau-sédiments. Vers la colonne d'eau, le flux de ces éléments, s'il existe, se fera essentiellement sous forme dissoute, induit par la diffusion moléculaire et des phénomènes de transport physiques et/ou biologiques. Ce flux sera, en grande partie, directement lié au comportement diagénétique de ces métaux dans les sédiments. En ce qui concerne le cadmium et le mercure, assez peu d'études ont porté sur leur comportement diagénétique, notamment en zone littorale. Dans ce chapitre, les données sont extraites des principaux articles ayant été publiés sur le sujet.

III.1- Le cadmium

Le cadmium, sous forme particulaire, intègre la colonne sédimentaire essentiellement associé à une fraction biogène (Gendron *et al*, 1986). Cette association pourrait être le résultat du comportement de cet élément, dans la colonne d'eau, similaire à celui des éléments nutritifs (Boyle *et al*, 1976; 1981; Bruland *et al*, 1978; Knauer et Martin, 1981), de sa bioconcentration par les organismes marins, ou de son association, sous forme de coatings, avec les particules riches en matière organique (Collier et Edmond, 1984). La relation du cadmium avec le cycle du carbone, dans la colonne d'eau, a été aussi démontrée dans les eaux interstitielles (Klinkhammer *et al*, 1982; McCorkle et Klinkhammer, 1991).

La plupart des profils effectués indiquent que le cadmium est solubilisé en zone oxique, dans les premiers millimètres de la colonne sédimentaire, lors de la dégradation de la matière organique. Ces profils se caractérisent par des concentrations en cadmium dissous qui sont maximales au niveau de l'interface (Klinkhammer *et al*, 1982; Gaillard *et al*, 1986; Gobeil *et al*, 1987; McCorkle et Klinkhammer, 1991), et qui diminuent rapidement avec la profondeur.

Les gradients de concentration induits par ces réactions diagénétiques vont se traduire par un flux de cadmium vers la colonne d'eau et vers les niveaux profonds, où les conditions devenant réductrices, le cadmium peut précipiter sous forme de sulfure (CdS), coprécipiter avec des sulfures métalliques ou s'adsorber sur des oxydes de fer (McCorkle et Klinkhammer, 1991). Lors de sa migration vers la colonne d'eau, une partie du cadmium pourrait coprécipiter avec les oxydes de manganèse néoformés en zone oxique (Gobeil *et al*, 1987) diminuant ainsi le flux vers la colonne d'eau.

Peu de travaux ont porté sur la spéciation du cadmium dans les eaux interstitielles, la plupart des résultats sont issus de modèles thermodynamiques. En zone anoxique, quand les conditions deviennent très réductrices, le cadmium peut rester en solution sous forme de complexes organiques (Presley *et al*, 1972; Duchart *et al*, 1973; Lyons et Fitzgerald, 1983; Gobeil *et al*, 1987) ou inorganiques avec des composés du soufre, comme les thiosulfates et les polysulfures (Elderfield, 1981; Boulègue, 1983; Lyons et Fitzgerald, 1983; Davies-Colley, *et al*, 1985). Ce comportement est en accord avec les caractéristiques de cet élément qui est l'un des métaux les plus solubles dans les eaux marines riches en sulfures (Dyrssen, 1985).

Tableau 1: ***Flux diffusifs de cadmium, des sédiments vers la colonne d'eau.*** [(1) Klinkhammer *et al*, 1982; (2) Gaillard *et al*, 1986; (3) Westerlund *et al*, 1986; (4) Gobeil *et al*, 1987; (5) Elderfield *et al*, 1981; (6) Skei et Naes, 1989].

Flux ($ng/cm^2.an$)	**Environnement**	**Méthode de mesure**
1,7 à 2,3	(1) Sédiments marins oxiques du Pacifique	Gradient
15	(2) Sédiments côtiers oxiques méditerranéens (Baie de Villefranche)	"
45 à 53	(3) Fjord	Cloche benthique
138	(4) Sédiments estuariens du St-Laurent	Gradient
0 à 164	(5) Sédiments côtiers anoxiques	Cloche benthique Incubation
1800 à 10200	(6) Sédiments contaminés	Incubation

Tableau 2: ***Flux particulaires de cadmium, de la colonne d'eau vers les sédiments.*** [(1) Bertine et Goldberg, 1977; Erlenkeuser *et al*, 1974; (3) Lyons et Fitzgerald, 1980; (4) Gaillard *et al*, 1986; (5) Gobeil *et al*, 1987; (6) Bruland *et al*, 1973; (7) Gonzalez *et al*, 1991a].

Flux ($ng/cm^2.an$)	Environnement
1	(1) San Clemente basin (PF californienne)
70	(2) Mer Baltique
100	(3) Estuaire (Long Island Sound)
750	(3) Zone portuaire (Long Island Sound)
100	(4) Baie de Villefranche
173	(5) Estuaire du St-Laurent
200	(6) Santa Barbara basin (PF californienne)
1200	(7) Débouché de l'estuaire de la Charente

Les flux de cadmium, des sédiments vers la colonne d'eau sont très variables d'une région à une autre, notamment en zone littorale, et pour un même site, ils peuvent varier au cours du temps. Ils sont proportionnels au gradient de concentration à l'interface et à l'importance d'autres phénomènes de transport d'origine biologique ou physique (Tab 1). Ces résultats, obtenus par différentes techniques (calcul à partir du gradient de concentration, incubations, cloches benthiques), montrent la variabilité des flux à l'interface, fonction des milieux de dépôt et du degré de contamination des sédiments. Le manque de résultats ne permet pas de dégager de tendance générale, mis à part que peut être en milieu océanique, du fait des plus faibles flux de matière organique aux sédiments et de son temps de résidence dans la colonne d'eau plus élevé, les flux diffusifs de cadmium sont plus faibles.

Les flux particulaires (Tab 2) sont tout aussi variables, notamment dans les zones littorales où les différences dans la nature des particules et la proximité de sources continentales, induisent ces variations.

Il est à noter que l'importance du recyclage du cadmium dans les sédiments est variable d'un site à un autre. Par exemple, d'après les flux particulaires et dissous, dans la baie de Villefranche, 15% du cadmium intégrant la colonne sédimentaire est retourné dans la colonne d'eau, tandis que dans le St-Laurent ce pourcentage est de l'ordre de 80%. Cette disparité peut résulter de différences dans la nature des associations géochimiques du

cadmium particulaire qui sédimente, ou des conditions physico-chimiques régnant dans la colonne sédimentaire.

III.2- Le mercure

Du fait de sa grande affinité pour le matériel particulaire, le mercure peut intégrer les sédiments associé à diverses phases géochimiques: matière organique (Lindberg et Harriss, 1974); oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse (Lockwood et Chen, 1973; Cranston, 1976; Bothner *et al*, 1980).

Par rapport au cadmium, les quelques profils de mercure dans les eaux interstitielles qui ont été publiés (Bothner *et al*, 1980; Gobeil et Cossa, 1984 et 1988) tendraient à montrer que cet élément est solubilisé jusqu'à des profondeurs supérieures à celles du cadmium, et que les concentrations maximales se situent à quelques centimètres sous l'interface (de 2 à 10 cm). Ces données mettent en évidence qu'il existe des différences dans le comportement diagénétique de ces deux métaux. Dans le cadre de notre étude nous détermineront quels sont les facteurs responsables de ces différences.

Le mercure solubilisé sous l'interface eau-sédiments migre par diffusion vers la colonne d'eau et en profondeur vers les niveaux réducteurs où son comportement, comme dans le cas du cadmium, serait essentiellement régi par la chimie du soufre.

Il existe très peu de données sur la spéciation du mercure dans les eaux interstitielles et la plupart de résultats sont issus de modèles thermodynamiques, de résultats expérimentaux, ou sont extrapolés à partir de données obtenues sur les eaux marines. Différents travaux ont montré la possibilité de formation de complexes stables avec des ligands organiques (Fitzgerald et Lyons, 1973; Lindberg et Harriss, 1974; Mantoura *et al*, 1978; Lu *et al*, 1986; Cossa *et al*, 1988). Dans les eaux marines très réductrices, la formation de complexes avec les polysulfures constitueraient des formes dissoutes plus stables que celles formées avec des produits de dégradation de la matière organique (Gavis et Fergusson, 1972; Gardner, 1974; Thompson *et al*, 1980).

Les processus de méthylation et de démethylation, résultant des variations de conditions redox et de l'activité bactérienne, ont une importance majeure dans le recyclage du mercure dans les sédiments et les formes sous lesquelles cet élément diffusera vers la colonne d'eau (Fagerstrom et Jernelov, 1971; Wollast *et al*, 1976; Craig et Bartlett, 1978; Compeau et

Bartha, 1985; Berman et Bartha, 1986). Dans les sédiments, la formation de méthylmercure, espèce stable en solution, est essentiellement d'origine biologique (Jensen et Jernelov, 1969; Berman et Bartha, 1986). Les bactéries sulfato–réductrices auraient un rôle majeur dans ce processus (Compeau et Bartha, 1985; Winfrey, 1985), ainsi que les concentrations en sulfates qui sont un facteur limitant (Craig et Moreton, 1983). Ces réactions de méthylation peuvent se dérouler aussi bien en zone oxique qu'anoxique, mais la production maximale de méthylmercure se ferait dans les zones suboxiques, du fait de l'absence de sulfures et d'oxygène (les bactéries sulfato–réductrices étant anaérobies strictes).

Dans les environnements oxiques et anoxiques, ce sont plutôt les processus de déméthylation qui dominent. En zone oxique, le méthylmercure en solution s'adsorberait sur les particules. C'est ce phénomène qui a été suggéré par Mason et Fitzgerald (1990) pour expliquer, en partie, la diminution des teneurs en méthylmercure qu'ils ont mesuré dans les eaux de surface du Pacifique équatorial. En zone anoxique, la présence de sulfures est responsable de la diminution des teneurs en espèces méthylées, suivant la réaction (Craig et Moreton, 1983):

$$2CH_3Hg^+ + S^{2-} \leftrightarrow (CH_3Hg)_2S \leftrightarrow (CH_3)_2Hg + HgS$$

qui aboutit à la précipitation de sulfure de mercure et à la formation de diméthylmercure, qui volatil, s'échappe des sédiments. Les différents mécanismes de déméthylation sont peu connus. Ils ont été observés pour de nombreuses bactéries aérobies, qui seraient les plus effectives (Oremland *et al*, 1991), et anaérobies. La déméthylation bactérienne est toujours suivie d'une réduction du mercure qui aboutit à la formation de Hg(0), espèce volatile qui migrera vers la colonne d'eau.

Dans les sédiments, coexistent ces deux processus (méthylation et déméthylation), c'est le bilan de ces réactions antagonistes qui contrôle la quantité d'espèces alkylées.

Les mesures de flux de mercure à l'interface, tout comme pour le cadmium, montrent une grande variabilité (Tab 3). Les travaux de Bothner *et al* (1980), ainsi que ceux de Lu *et al* (1986) montrent que les flux diffusifs sont maximaux pendant les périodes d'anoxie. Mais, les flux qui ont été mesurés au cours de la première étude citée, sont en grande partie très élevés du fait qu'il s'agit de sédiments très contaminés. Pour des sédiments déposés en conditions oxiques (Gobeil et Cossa, 1984 et 1988), les flux calculés sont plus faibles.

Tableau 3: ***Flux diffusifs de mercure, des sédiments vers la colonne d'eau.*** [(1) Gobeil et Cossa, 1988; (2) Gobeil et Cossa, 1984; (3) Lu *et al*, 1986; (4) Skei et Naes, 1989; (5) Kudo *et al*, 1975; (6) Bothner *et al*, 1980)].

Flux (ng/cm^2.an)	**Environnement**	**Méthode de mesure**
1	(1) Estuaire du St Laurent	Gradient
19	(2) Fjord du Saguenay (contaminé)	"
21 à 50	(3) Fjord	Modèle
36 à 146	(4) Sédiments littoraux contaminés	Incubation
36 à 365	(5) Sédiments de rivière	"
378 à 883	(6) Sédiments estuariens très contaminés	Cloche benthique

En ce qui concerne les flux de mercure particulaire (Tab 4), les variations sont le résultat de la nature des dépôts et de la proximité de sources anthropiques

Tableau 4: ***Flux particulaires de mercure, de la colonne d'eau vers les sédiments.*** [(1) Gobeil et Cossa, 1988; (2) Gonzalez *et al*, 1991a; (3) Baeyens *et al*, 1984)].

Flux (ng/cm^2.an)	**Environnement**
33	(1) Estuaire du St-Laurent
700	(2) Débouché de l'estuaire de la Charente
410 à 4200	(3) Côtes belges

Dans cette deuxième partie, les données présentées dans les deux premiers chapitres indiquent quelles sont les formes les plus stables du cadmium et du mercure en fonction des caractéristiques physico-chimiques des eaux et quelles sont les associations géochimiques dominantes de ces éléments dans le milieu marin. Ces données serviront dans l'interprétation des résultats sur le comportement du cadmium et du mercure dans la colonne sédimentaire (formes dominantes dans les eaux interstitielles et la phase particulaire en fonction des conditions redox). Les résultats acquis montrent que le cadmium et le mercure ont un cycle biogéochimique différent dans le milieu marin. Cette différence pourrait se retrouver lors de la

diagenèse précoce. En ce qui concerne le recyclage du cadmium et du mercure dans les sédiments, les données disponibles (Chapt III) montrent que ces éléments ont un comportement diagénétique différent, notamment en ce qui concerne leur profondeur de solubilisation sous l'interface eau–sédiments, et que les flux de cadmium et de mercure dissous vers la colonne d'eau sont très variables. Mais ces résultats ne sont pas assez nombreux pour comprendre quels sont les principaux facteurs qui contrôlent la dynamique du cadmium et du mercure dans les sédiments et leurs flux à l'interface eau–sédiments.

Dans le cadre de notre étude nous tenterons:

– de déterminer s'il existe un lien entre la distribution du cadmium et du mercure dans la colonne d'eau et le comportement de ces métaux lors de la diagenèse précoce. Ce lien pourrait expliquer en partie les différences qui ont été mises en évidence dans le troisième chapitre.

– d'établir un modèle conceptuel du comportement diagénétique du cadmium et du mercure en zone côtière;

– d'expliquer, à partir de données obtenues dans des environnements différents, ou pour des conditions hydrologiques différentes, la variabilité des flux de cadmium et de mercure à l'interface eau–sédiments.

3ème PARTIE

MATERIEL ET METHODES

CHAPITRE I:
CAMPAGNES DE PRELEVEMENT ET PARAMETRES MESURES

Dans le cadre de notre étude cinq campagnes ont été effectuées (FLUCAMER 1 à 5). Au cours de ces campagnes, la distribution du cadmium et du mercure a été étudiée dans les sédiments de surface de la baie de Marennes-Oléron (48 échantillons), dans la colonne d'eau (21 échantillons), et douze carottes ont été prélevées (9 dans la baie de Marennes, 1 dans le Pertuis d'Antioche, 2 dans la vasière Ouest-Gironde).

I.1- Sédiments de surface de la baie de Marennes-Oléron

Lors de la campagne FLUCAMER 2 (fin Avril 1989 sur le N.O "Côte d'Aquitaine") 48 échantillons ont été prélevés (Fig 8). Les analyses n'ont été effectuées que sur les sédiments vaseux car les sables sont pauvres en éléments métalliques, matière organique et eau interstitielle, donc présentent peu d'intérêt dans l'étude des phénomènes diagénétiques. L'étude a porté sur:

- 27 échantillons de surface prélevés dans la baie de Marennes-Oléron;

- 9 échantillons prélevés au Nord de l'île d'Aix (n° 59 à 67).

Les sédiments ont été prélevés avec un carottier interface de type "FLUSCHA" mis au point par l'Institut de Géologie du Bassin d'Aquitaine. La couche superficielle (quelques mm) a été échantillonnée par raclage avec une spatule en téflon. Lors de chaque carottage, la présence et l'épaisseur de la couche oxydée ont été évaluées visuellement, d'après la couleur des sédiments. Sur une partie de ces échantillons ont été déterminées les principales caractéristiques sédimentologiques (teneur en eau, minéralogie des argiles, granulométrie, teneur en $CaCO_3$, teneur en carbone organique particulaire) et géochimiques (SiO_2, Al_2O_3, MgO, Sr, Zr, Rb). L'autre partie de l'échantillon a servi au dosage des éléments métalliques (Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd, Hg).

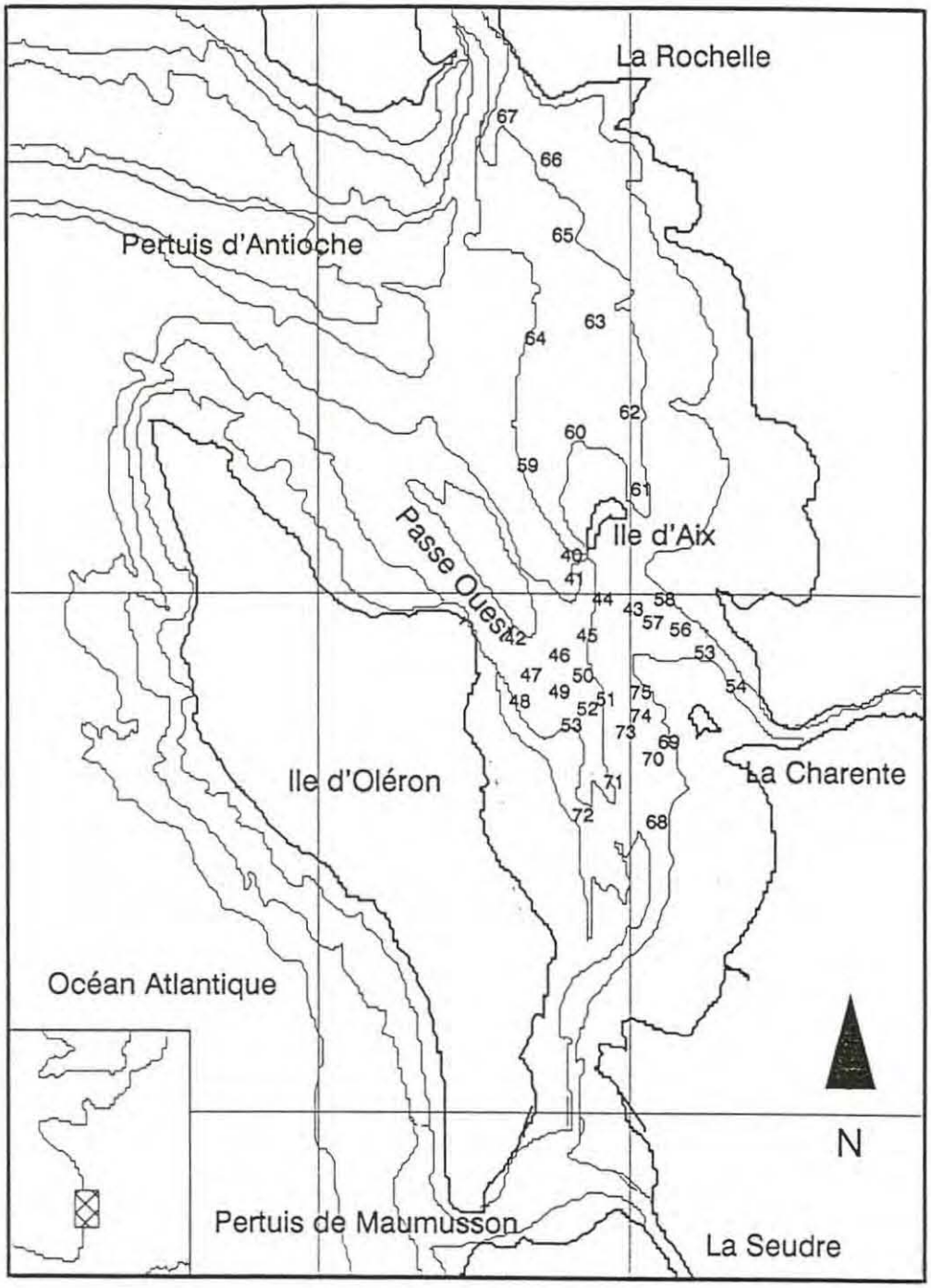


Figure 8: Stations de prélèvement des sédiments de surface.

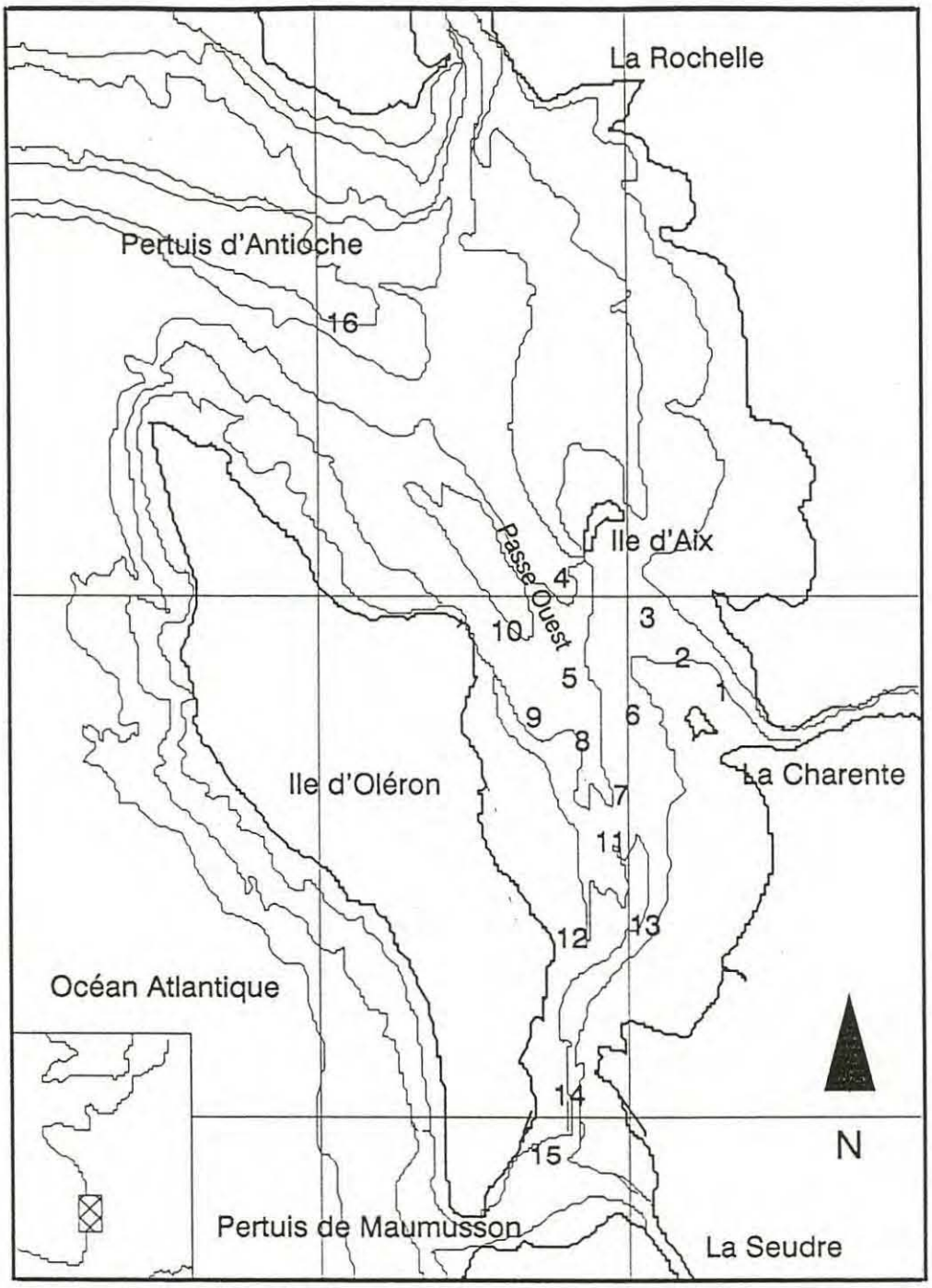


Figure 9: Stations de prélèvement d'eau et de MES.

Tout le matériel qui a servi à l'échantillonnage et au stockage des sédiments, en vue du dosage des métaux traces, a séjourné plusieurs jours dans l'acide nitrique à 10% et a été rincé à l'eau MilliQ.

I.2– Prélèvements d'eau et de matières en suspension

La campagne FLUCAMER 5 (fin Septembre 1990 sur le N.O "Thalia") a porté sur l'étude de la distribution du cadmium et du mercure dans la colonne d'eau, ainsi que sur les paramètres susceptibles de contrôler cette distribution (Fig 9). Les prélèvements ont été effectués au cours du même cycle de marée, à quelques heures d'intervalle et à salinité pratiquement constante (de 35,45 à 35,67 ‰). Pour les stations les plus profondes (11, 13, 14, 15, 16), où il pourrait y avoir une variation importante des caractéristiques physico–chimiques des eaux en fonction de la profondeur, en plus de l'échantillon de surface, un prélèvement a été réalisé à 1 mètre du fond.

Afin d'éviter les risques de contamination, les échantillons d'eau de surface ont été prélevés manuellement à partir d'une embarcation en plastique, à quelques centaines de mètres et au vent du bateau. Les échantillons ont été recueillis dans des flacons en polyéthylène préalablement conditionnés en vue de l'analyse des métaux traces. Avant chaque prélèvement, ils ont été rincés plusieurs fois avec l'eau du site. Les eaux de fond ont été prélevées avec un système en téflon de type "MERCOS" (Freiman *et al*, 1983). La filtration a été effectuée à bord, sous hotte à flux laminaire. Le système de filtration utilisé est composé d'une pompe à piston en PTFE qui en entrée pompe directement l'échantillon dans le flacon de prélèvement. En sortie, l'échantillon d'eau est filtré sur des filtres différents en fonction des éléments à analyser. Les échantillons destinés à la détermination du cadmium, zinc, aluminium particulaires et du cadmium dissous ont été filtrés sur des filtres Nuclepore 0.4 μm. Ces filtres ont séjourné plusieurs jours dans de l'eau acidifiée et ont été rincés à l'eau MilliQ avant leur utilisation. En vue de l'analyse du mercure, l'eau a été filtrée sur des filtres en fibre de verre (Whatman GF/F). Ces filtres ont été préalablement calcinés, lavés à l'eau acidifiée et rincés à l'eau MilliQ. L'eau filtrée est stockée dans des flacons en téflon dont le bouchon, après fermeture (à la clef), a été recouvert d'un film de paraffine puis de papier aluminium. Les supports de filtre utilisés sont en polypropylène (Millipore) et l'ensemble du circuit de filtration est en téflon.

L'ensemble du matériel qui a été utilisé pour le prélèvement, le stockage et la filtration, a séjourné plusieurs jours dans l'acide nitrique à 10% et a été rincé à l'eau MilliQ avant

utilisation. La pompe à piston a été nettoyée en faisant circuler de l'eau acidifiée pendant plusieurs jours, puis elle a été rincée à l'eau MilliQ.

Les échantillons destinés à l'analyse de la teneur en COP, de la chlorophylle a, des phéopigments, des éléments nutritifs et de la salinité, ont été filtrés sur filtre Whatman GF/F à l'aide d'un dispositif en pyrex (Millipore).

I.3– Campagnes de carottage

I.3.1– Problèmes méthodologiques liés à l'étude de la diagenèse des éléments traces

L'étude des phénomènes diagénétiques passe par l'analyse de différents paramètres dans la phase particulaire et l'eau interstitielle qui composent le sédiment (Froelich *et al*, 1979; Berner, 1980; Presley et Trefry, 1980). Un maximum d'information devra être obtenu sur les paramètres qui serviront à caractériser les processus physico–chimiques se déroulant dans la colonne sédimentaire, et la distribution de l'élément étudié en fonction de la profondeur devra être connue avec la meilleure résolution d'échantillonnage possible. Il faudra donc trouver le meilleur compromis entre la finesse du pas d'échantillonnage et les quantités de sédiment nécessaires pour extraire le plus grand volume possible d'eau interstitielle. De plus, ce type d'étude implique de résoudre différents problèmes pour conserver au mieux l'intégrité et la représentativité des sédiments lors de leur prélèvement et leur échantillonnage.

En ce qui concerne l'analyse des métaux traces dans les eaux interstitielles, se posent divers types de problèmes. Ceux qui sont liés au dosage des traces (prélèvement, filtration et conservation sans contamination, techniques d'analyse sensibles), auxquels se rajoutent ceux qui sont le résultat des faibles volumes d'eau disponibles pour faire sur les mêmes niveaux échantillonnés des mesures de nombreux paramètres par des techniques différentes. Ces limitations impliquent l'adaptation de méthodes existantes et l'emploi de techniques d'analyse très sensibles. Il faut aussi considérer que dans cette étude, les eaux interstitielles sont issues du milieu marin, on se retrouve donc confronté aux problèmes du dosage des éléments traces dans l'eau de mer, mais ici avec de plus faibles volumes, ainsi qu'une matrice plus complexe et très variable d'un échantillon à l'autre.

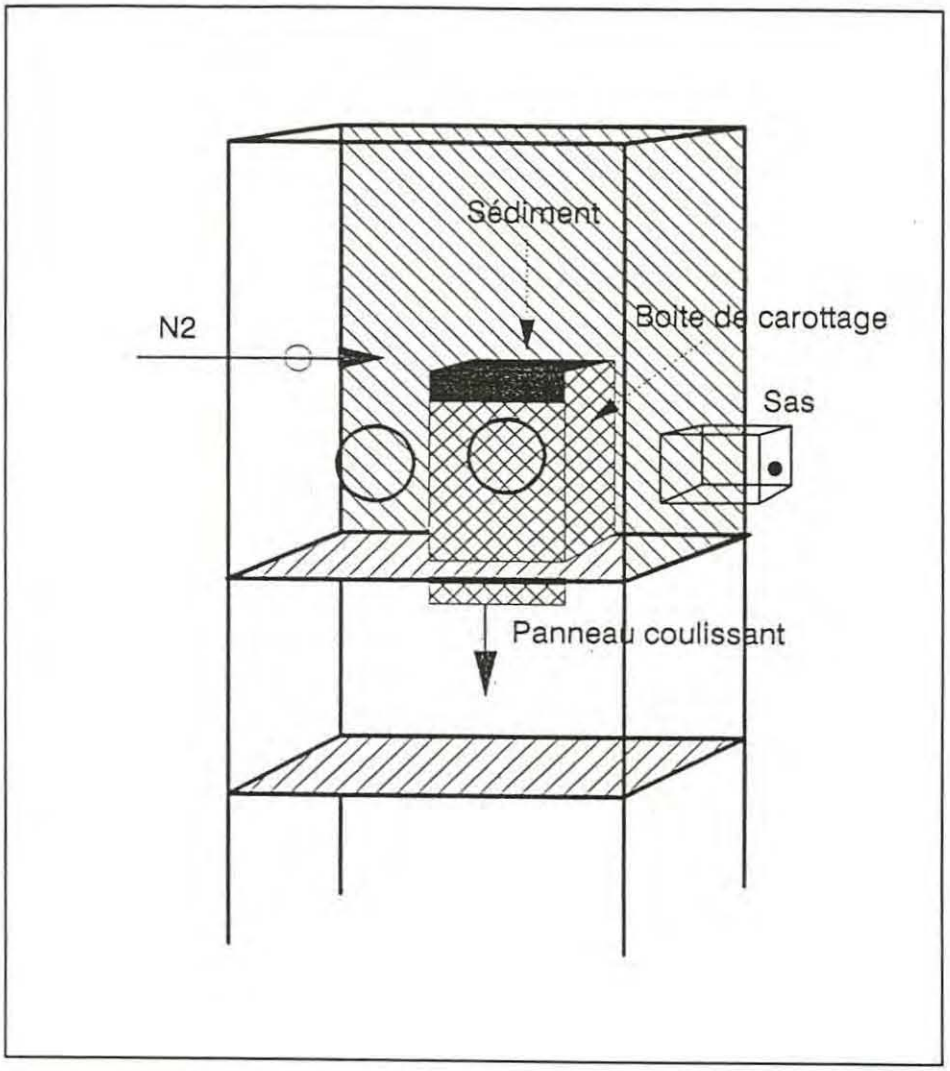


Figure 10: Schéma de la boîte à gants
(d'après Edenborn et al, 1986).

I.3.2– Techniques de carottage et d'échantillonnage choisies.

Les prélèvements ont été effectués avec un carottier–boîte de type "REINECK" (Joanny, 1983) équipé de boîtes de grande section en acier inoxydable. Ce type de carottier permet de prélever un maximum de matériel et d'avoir une perturbation minimale de l'interface.

Après leur prélèvement, les carottes sont immédiatement placées sous atmosphère inerte (azote) et sont échantillonnées dans une boîte à gants (Fig 10) concue pour ce type d'étude (Edenborn *et al*, 1986). Les boîtes de carottage sont équipées d'un pan coulissant et s'adaptent en position verticale à l'intérieur de la boîte à gants. Ce système permet un pas d'échantillonnage très fin, une perturbation minimale des sédiments par rapport aux techniques d'extrusion et un échantillonnage à l'abri de toute contamination extérieure ainsi qu'une préservation des conditions redox qui régnaient dans la colonne sédimentaire. Le pas d'échantillonnage est de 0,5 cm pour les deux premiers cm, de 1 cm jusqu'à environ 10 cm et de l'ordre de 2 cm pour les profondeurs supérieures.

Lors des carottages, la température des eaux a été mesurée, et vers 1 m du fond, de l'eau a été échantillonnée avec un système de prélèvement de type "MERCOS". Ces eaux ont servi à l'analyse des éléments nutritifs et des métaux dissous. Ce sont les concentrations mesurées à un mètre du fond qui seront utilisées pour le calcul des gradients de concentration à l'interface eau–sédiments. Sur chaque site, dans un carottage supplémentaire, un tube en PVC a été enfoncé. Ce tube a été radiographié au rayons X.

I.3.3– Extraction des eaux interstitielles

La technique d'échantillonnage et d'extraction des eaux interstitielles en vue de l'analyse des métaux traces qui a été utilisée est décrite par Gobeil *et al* (1987). Pour chaque niveau échantillonné, une partie du sédiment, prélevée loin des bords de la boîte de carottage, sert à la détermination des principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques. L'autre partie est centrifugée dans des bombes en téflon.

Après centrifugation, les eaux interstitielles sont filtrées à 0,45 μm; elles sont ensuite:

– acidifiées et stockées dans des flacons en téflon en vue de l'analyse des métaux dissous (Fe, Mn, Cd, Hg). Dans le cas des échantillons destinés à l'analyse du mercure, l'eau filtrée est stockée dans des flacons en téflon dont le bouchon, après fermeture, à été recouvert d'un film de paraffine puis de papier aluminium.

– congelées pour le dosage des nitrates et des phosphates.

Les filtrations ont été effectuées avec des seringues en plastique. Cette technique à permis de récupérer un volume d'eau interstitielle de l'ordre de 100 ml par niveau échantillonné. Toutes ces opérations ont été réalisées dans la boîte à gants, sous atmosphère inerte.

Sur des échantillons de deux carottes prélevées dans la Rade des Trousses (RDT1 et 2), des analyses radio–isotopiques ont été effectuées dans le but de dater ces carottes par les méthodes du Pb–210 et du Cs–137.

Tout le matériel ayant servi à l'échantillonnage (spatules, bombes à centrifuger, seringues, porte–filtres) et au stockage des sédiments, ou de l'eau, en vue du dosage des métaux traces, a séjourné dans l'acide nitrique à 10 % (5 jours) et a été rincé à l'eau MilliQ avant utilisation. Les filtres qui ont servi à la filtration des eaux interstitielles sont du même type que ceux qui ont été utilisés pour la filtration des échantillons d'eau en vue de l'analyse des métaux traces. Les procédures de nettoyage et de conditionnement des filtres avant utilisation sont identiques.

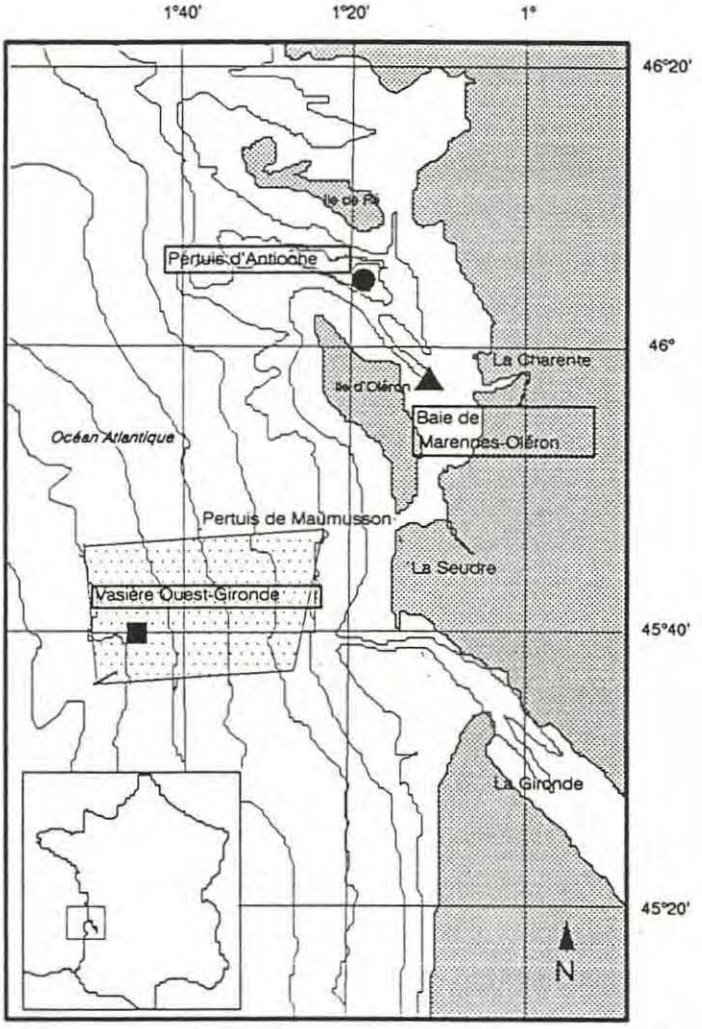


Figure 11: Localisation des sites de carottage en zone subtidale.

▲ Rade des Trousses (10m): 2 carottes en hiver (RDT1,2); 4 en été (RDTA,B,C,D)

● Pertuis d'Antioche (40m): 1 carotte en été (PA).

■ Vasière Ouest-Gironde (60m): 2 carottes en été (VWG1,2).

I.3.4– Sites de carottage

Toutes les carottes ont été prélevées dans des zones vaseuses littorales où les caractéristiques sédimentologiques des dépôts sont assez proches afin de pouvoir comparer l'influence d'autres facteurs (physiques, géochimiques ou biologiques) sur la diagenèse précoce du cadmium et du mercure. Les sites choisis sont:

* **La baie de Marennes–Oléron**, où six carottes ont été effectuées en zone subtidale (Rade des Trousses) et trois en zone intertidale. Lors de la campagne FLUCAMER 1 (fin Mars 1989 sur le N.O "Thalia"), deux carottes (RDT1 et RDT2) ont été prélevées dans la Rade des Trousses, à une cinquantaine de mètres l'une de l'autre et sous 11m de profondeur (Fig 11). En Juillet 1989 (FLUCAMER 3 sur le N.O "Thalia"), quatre carottes ont été prélevées sur le même site. Ces carottes ont été effectuées au point fixe au cours d'un cycle de marée: à pleine–mer, pleine–mer + 4. basse–mer, basse–mer +2 (respectivement carottes: RDTA, RDTB, RDTC, RDTD). Pour ces carottes seuls les trois premiers cm ont été échantillonnés. Au cours du cycle de marée, la vitesse du courant et sa direction ont été enregistrées en continu.

Les carottages en zone intertidale (Fig 12) ont été effectués lors de la carnpagne FLUCAMER 4 (Septembre 1990). Une carotte a été prélevée à proximité du débouché de la Charente (St–Froult); une autre dans la partie Sud de la baie, à proximité d'un parc à huîtres (Banc–Bourgeois); la dernière a été prélevée dans la partie Ouest de la baie, entre des bouchots (Bellevue). Les trois carottes ont été effectuées vers la mi–marée montante, avant leur recouvrement par l'onde de flot. Ainsi, les carottes ont été prélevées dans les mêmes conditions, notamment après une durée d'émersion identique. Ces prélèvements en zone intertidale ont été réalisés manuellement, par enfoncement dans la vase des boîtes prévues pour le carottier "REINECK". Les carottes ainsi récoltées ont été immédiatement placées sous atmosphère inerte et transportées à l'aide d'un traineau construit à cet effet.

* **Le Pertuis d'Antioche** (Fig 11), où lors de la campagne FLUCAMER 3 (fin Juillet 1989 sur le N.O "Thalia") une carotte a été prélevée à 39 m de profondeur.

* **La Vasière Ouest–Gironde** (Fig 11), où deux carottes ont été prélevées sur le même site, à 62 m de profondeur.

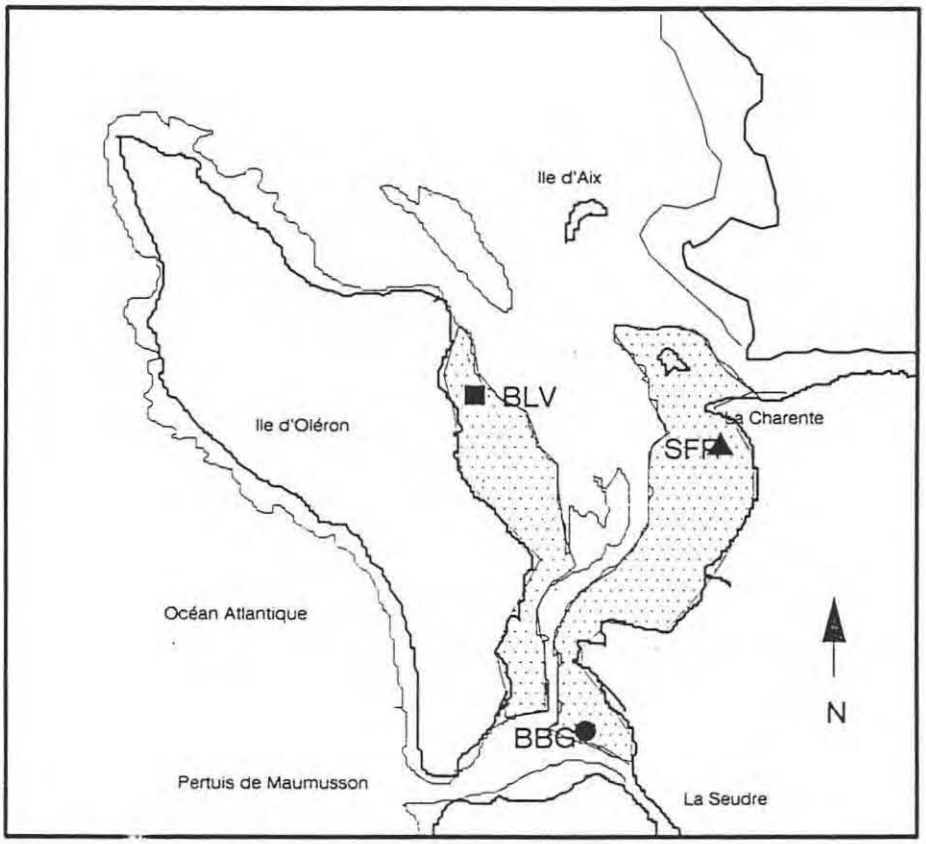


Figure 12: Localisation des sites de carottage en zone intertidale.

■ Carotte Bellevue (BLV).

▲ Carotte St-Froult (SFR).

● Carotte Banc Bourgeois (BBG).

CHAPITRE II:
TECHNIQUES ANALYTIQUES

II.1- Analyses sur la phase particulaire

II.1.1- Principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques

Sur les sédiments de surface et les sédiments carottés ont été déterminées:

- la **teneur en eau** et la **porosité**: les échantillons ont d'abord été séchés à l'étuve (70 °C) pour déterminer la teneur en eau (W) par pesée du poids du sédiment avant séchage et après séchage.

W (en %) = (Poids d'eau / Poids du sédiment sec) *100.

La porosité (Φ) est égale au rapport: volume d'eau contenu dans l'échantillon sur volume total de l'échantillon (eau + particules). A partir de la teneur en eau, la porosité des sédiments peut être calculée:

$$\Phi = W' * dss / [W' * dss + (de * (1 - W'))].$$

avec: $W' = W / W + 1$.

dss (masse volumique du sédiment sec) de l'ordre de 2,5 g/cm3.

de (masse volumique de l'eau de mer) de l'ordre de 1,02 g/cm3.

- la **granulométrie**: les sédiments étant fins, une microgranulométrie a été effectuée avec un microgranulomètre MALVERN. Pour certains échantillons plus grossiers un pré-tamisage à 150 μm a dû être fait.

- la **minéralogie des argiles**: elle est réalisée par diffraction des rayons X sur la fraction inférieure à 2 μm décarbonatée;

- la **teneur en carbonates**: elle a été mesurée par volumétrie (calcimètre BERNARD);

- la **teneur en carbone organique particulaire** (COP): déterminée selon la procédure de Strickland et Parsons (1968), modifiée par Etcheber (1981);

- le dosage de **éléments majeurs et traces**: sur les sédiments broyés et calcinés à (1050 °C) pendant 12 H, ont été dosés en spectrométrie de fluorescence X: SiO_2, Al_2O_3, MgO, Sr, Zr, Rb, S, P.

Sur les matières en suspension ont été déterminées:

- les teneurs en **COP** (Strickland et Parsons, 1968);

- les teneurs en **chlorophylle a** et en **phéopigments** (Neveux, 1976).

II.1.2- Analyses radio-isotopiques

Sur chacune des deux carottes prélevées dans la Rade des Trousses (RDT1 et 2), cinq échantillons ont été choisis selon différents critères (répartition équilibrée sur la longueur totale des carottes, médiane granulométrique équivalente, porosité décroissante avec la profondeur). Sur les échantillons (4 à 5 g), broyés et homogénéisés, l'activité du **Cs-137** et du Ra-226 sont comptés par spectrométrie gamma. Le comptage est effectué dans un détecteur GeLi à trou. La limite de détection de la méthode est de l'ordre de 0,1 pCi/g. Après attaque acide totale de l'échantillon et séparation de Po-210 par électrolyse, son activité est déterminée par comptage alpha. En admettant l'équilibre isotopique entre Po-210 et Pb-210, l'excès en **Pb-210** est calculé en faisant la différence entre le Pb-210 total et le Ra-226.

Nous présenteront également les résultats, non publiés, des analyses radio-isotopiques effectuées sur une carotte prélevée, lors d'une étude précédente (Gonzalez, 1988). Cette carotte a été prélevée dans la partie Est de la baie de Marennes-Oléron, sur le même site que la carotte "St-Froult" (Fig 12).

Toutes les analyses radio-isotopiques ont été réalisées à l'Institut FOREL (Université de Genève, Suisse).

II.1.3– Dosage des métaux traces particulaires

Dosage de Cd, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn et Al:

Les mêmes méthodes de minéralisation et de dosage ont été utilisées pour les matières en suspension (après séchage à l'étuve) et pour les sédiments (après lyophilisation). Ainsi, du fait que ces méthodes mettent en oeuvre les mêmes réactifs et les mêmes appareils de mesure, les concentrations en éléments métalliques mesurées dans les MES et les sédiments sont directement comparables.

La méthode de minéralisation choisie a été décrite par Sturgeon *et al* (1982). C'est une méthode de minéralisation totale utilisant les réactifs suivants: HCl, HNO_3, HF et $HClO_4$. Cette technique a été adaptée au laboratoire de Chimie des Contaminants et Modélisation (C.C.M) de l'IFREMER par Chiffoleau et Truquet (1990), où elle est utilisée en routine. Elle a fourni des résultats de très bonne qualité lors des récents exercices d'intercalibration du C.I.E.M.

Les quantités de MES recueillies par filtration ont été parfois très faibles. Il a donc fallu travailler sur des volumes de minéralisats très faibles (jusqu'à 2ml) et utiliser des réactifs de grande pureté afin de s'éloigner des limites de détection de la méthode de dosage et minimiser les blancs d'analyse.

Dans les minéralisats, Cd, Cu, et Pb sont dosés par absorption atomique sans flamme, et à la flamme en ce qui concerne Al, Mn, Fe et Zn. Le dosage de Cd, Cu, et Pb a été réalisé avec un spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin–Elmer 3030 dans lequel la correction du bruit de fond se fait par effet Zeeman. L'atomisation est effectuée un tube graphite équipé d'une plate–forme L'vov, permettant une plus grande homogénéité des températures d'atomisation, ce qui améliore la reproductibilité des mesures. L'addition d'un modificateur de matrice $(Mg(NO_3)_2 + (NH_4)_3PO_4)$ a été nécessaire pour le dosage de Cd et Pb, son ajout a permis d'atteindre des températures de calcination assez élevées pour éliminer au maximum les éléments interférents sans évaporer l'élément dosé. Les analyses à la flamme ont été réalisées avec un spectrophotomètre d'absorption atomique Instrumentation Laboratoire (modèle vidéo 11) équipé d'une correction de bruit de fond par arc de deutérium. Pour le dosage de Fe, Mn et Zn, un brûleur air–acétylène est utilisé, et un brûleur N_2O–acétylène pour le dosage d'Al.

Afin de valider les résultats, nous avons ajouté dans chaque série d'analyse (de 20 à 25 échantillons) des sédiments marins standards (MESS 1 et BCSS 1) dont les teneurs en éléments dosés sont certifiées par le Conseil National de la Recherche du Canada. Les concentrations des différents éléments dosés dans les sédiments certifiés, en utilisant les mêmes techniques de minéralisation et d'analyse que pour nos échantillons, se situent systématiquement dans la fourchette des teneurs certifiées.

La limite de détection de chaque élément dosé est égale à trois fois la valeur de l'écart-type sur le blanc d'analyse:

	Limite de détection:
Cd	0,1 μg/g
Pb	2 μg/g
Cu	2 μg/g
Zn	20 μg/g
Mn	50 μg/g
Fe	0,2 %
Al	0,4 %

La précision de la méthode de dosage, exprimée par le pourcentage d'écart entre les concentrations mesurées dans les standards et les concentrations certifiées, est pour tous les métaux dosés, de l'ordre de 5 % pour les sédiments et de l'ordre de 7 % pour les MES.

Dosage de Hg:

Les **sédiments** destinés à l'analyse du mercure particulaire ont été, après lyophilisation, minéralisés suivant la méthode de Toth et Ingle (1977). Dans les minéralisats, le mercure est dosé par fluorescence atomique. Le principe de la méthode est basé sur la réduction, en milieu acide, par du chlorure stanneux, de Hg (II) qui se transforme en vapeur Hg (0). La vapeur de mercure est entraînée, par un flux d'argon, vers le détecteur (PSA MERLIN Mercury Fluorescence system).

Dans les **matières en suspension** (séchées à l'étuve), le mercure particulaire, après minéralisation totale par HCl et HNO_3, a été dosé par fluorescence atomique, en utilisant la même méthode et le même appareillage que pour les sédiments.

Les techniques de minéralisation et d'analyse ont été validées par l'utilisation de standards de sédiments (MESS 1 et BCSS 1) incorporés dans chaque série d'analyse. La précision de la méthode est de l'ordre de 10% et la limite de détection est de 0,005 ug/g.

II.2– Analyses sur la phase dissoute

Sur les échantillons issus de la colonne d'eau et les eaux interstitielles ont été analysés:

- les éléments nutritifs (nitrates, les phosphates et le silicium);
- le fer et le manganèse dissous;
- le cadmium et le mercure dissous.

Les éléments nutritifs:

Les **nitrates** et les **phosphates** ont été dosés par colorimétrie, avec un auto–analyseur TECHNICON (Aminot, 1983). Le **silicium** dissous a été dosé par colorimétrie suivant la méthode de Strickland et Parsons (1968).

Le fer et le manganèse dissous:

En général, par rapport aux autres métaux, ces deux éléments présentent des concentrations élevées dans les eaux côtières et les eaux interstitielles. Les niveaux rencontrés ont permis un dosage en absorption atomique, sans préconcentration préalable. Le manganèse dissous a été dosé à la flamme, en utilisant le même appareillage que pour le manganèse particulaire, avec une calibration externe réalisée à partir d'étalons réalisés dans l'eau de mer pour éviter les effets de matrice. Le fer dissous, présentant des concentrations plus faibles, a dû être dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme. Les interférences liées aux sels contenus dans les eaux marines sont éliminées par les dilutions importantes qui sont nécessaires pour l'analyse au four graphite.

La limite de détection des méthodes employées est de l'ordre de 50 μg/l pour Mn et de l'ordre de 20 ug/l pour Fe.

Le cadmium dissous:

Les concentrations en cadmium dissous dans la colonne d'eau et dans les eaux interstitielles sont généralement trop faibles pour être mesurées directement par des méthodes classiques (polarographie et absorption atomique). Il est nécessaire de procéder à une préconcentration avant le dosage. En polarographie, la préconcentration est effectuée automatiquement sur du mercure dans la technique de redissolution anodique. Cette méthode est très sensible et précise, mais elle mesure uniquement les ions libres dans la solution, alors que les formes du cadmium associées à la matière organique dissoute (MOD) peuvent représenter une fraction importante du cadmium dissous, notamment dans les eaux interstitielles (Presley *et al*, 1972; Duchart *et al*, 1973; Lyons et Fitzgerald, 1983; Gobeil *et al*, 1987). Afin de pouvoir mesurer la totalité du cadmium dissous par cette technique, les associations cadmium–MOD sont détruites par minéralisation préalable aux U.V. Mais, cette opération nécessite des manipulations (transferts de l'échantillon dans des tubes en quartz, traitement aux U.V en dehors de la salle blanche) qui multiplient les risques de contamination et rendent les blancs d'analyse difficiles à évaluer.

Nous avons utilisé l'absorption atomique au four graphite, précédée d'une phase d'extraction et de concentration qui permet d'éliminer l'effet de matrice et de s'éloigner des limites de détection pour avoir une meilleure précision. La technique de chélation et d'extraction développée par Danielsson *et al* (1982) a été rendue opérationnelle au laboratoire C.C.M de l'IFREMER par Chiffoleau et Auger (1990). Elle est utilisée en routine pour les eaux côtières, les eaux du large, les eaux estuariennes et les eaux douces. Le principe de la méthode repose sur:

– la chélation des métaux dissous, à pH légèrement acide, par des dithiocarbamates (A.P.D.C: Ammonium Pyrollidine Dithiocarbamate et D.D.D.C: Diethyl Diammonium Dithiocarbamate);

– l'extraction par le fréon des carbamates métalliques formés.

On extrait ainsi de l'échantillon Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Co et Fe, mais sans Na. L'addition d'acide nitrique au fréon, après extraction, provoque la destruction des carbamates

métalliques. Les métaux repassent ainsi en solution aqueuse qui est récupérée pour l'analyse en absorption atomique.

Le travail en salle blanche, en utilisant des réactifs purifiés juste avant l'extraction, et un nettoyage abondant de tous les contenants permet d'obtenir des blancs d'analyse à un niveau très faible pouvant être estimé très précisément.

Avec cette méthode, le rendement d'extraction pourrait être faible dans les eaux très riches en MOD. En effet, l'affinité des métaux dosés pour les carbamates pourrait être inférieure à celle pour la matière organique. Un exercice d'intercalibration portant sur l'analyse des métaux traces dissous dans l'estuaire du Tage, organisé en 1991 par le Bureau Communautaire de Référence (Bruxelles), montre que, sauf pour le nickel dissous, il n'y a pas de différences entre les résultats obtenus par le laboratoire C.C.M de l'IFREMER et les résultats obtenus par des laboratoires qui effectuent une minéralisation préalable des l'échantillons (Chiffoleau, communication orale). Le rendement d'extraction peut aussi être affecté par les concentrations en métaux "chélatables" comme le fer dissous qui est en quantités importantes dans les eaux interstitielles, ces quantités pourraient être supérieures aux sites de chélation utilisés dans la technique d'extraction. La méthode utilisée lors de l'exercice d'intercalibration, ainsi que dans la présente étude, a été modifiée par rapport à celle décrite par Danielsson et al (1982). La quantité de chélatants utilisée a été multipliée par trois (Chiffoleau et Auger, 1990). Afin de vérifier que tout le cadmium dissous était extrait, une nouvelle extraction a été effectuée sur des échantillons déjà traités. Les concentrations mesurées dans ces extraits sont inférieures à la limite de détection de la méthode.

Danielsson *et al* (1982) préconisent l'ajout de 1 ml de solution de chélatants tamponnée à pH alcalin, pour disposer d'une solution finale dont le pH est de 4,5. Un des problèmes rencontré lors du traitement par cette méthode de certains échantillons d'eau interstitielle riches en fer dissous a été, lors de cet ajout à l'échantillon, l'apparition d'un précipité noir. Ce problème a été résolu par l'ajout à l'échantillon de 3 ml de solution de chélatants, tamponnée à pH= 5,7. Le pH final est aussi de l'ordre de 4,5, mais les remontées locales de pH, responsables de la précipitation, sont ainsi évitées.

Les volumes d'eau interstitielle utilisés pour le dosage du cadmium sont compris entre 10 et 30 ml, l'extrait final étant de 2,5 ml, les échantillons sont donc concentrés entre 4 et 12 fois. Pour les échantillons issus de la colonne d'eau, le volume utilisé est de l'ordre de 100 ml et l'extrait final est de 5 ml, ce qui représente un facteur de concentration de 20.

La méthode d'extraction–concentration et d'analyse du cadmium a été validée par l'utilisation de standards certifiés d'eaux marines et côtières (NASS 1 et CASS 1) produits par le Conseil National de la Recherche du Canada. La limite de détection est de 2 ng/l dans le cas du dosage du cadmium dissous dans l'eau de mer et de l'ordre de 5 ng/l pour le dosage dans les eaux interstitielles. La précision des résultats, mesurée sur des standards d'eau côtière (CASS 1) ou d'eau de mer (NASS 1), est de l'ordre de 7%.

Le matériel ayant servi pour l'extraction–concentration des échantillons, ainsi que celui qui a servi au stockage des réactifs, a été lavé et conditionné suivant la méthode décrite par Chiffoleau et Auger (1990). Toutes les opérations d'extraction–concentration et d'analyse ont été réalisées en salle blanche.

Le mercure dissous:

Le **mercure** dissous a été dosé sous hotte à flux laminaire, en atmosphère épurée (par filtrage de l'air sur charbon actif). Le principe de la méthode d'analyse, le montage et le détecteur utilisés sont les mêmes que ceux qui ont servi pour le dosage du mercure particulaire. L'ensemble du montage est en téflon (tuyaux, cellule de réduction, vannes, débitmètres). L'argon utilisé pour le barbotage est épuré à l'entrée du montage par passage sur différents filtres (charbon actif, sable doré à l'or, filtre en téflon). A l'entrée du fluorimètre, un filtre en téflon est utilisé pour retenir les aérosols formés par le barbotage de l'argon dans l'échantillon, lesquels pourraient interférer lors de la mesure de l'émission de fluorescence.

La sensibilité du détecteur utilisé (PSA MERLIN Mercury Fluorescence system) a permis de doser le mercure dissous sans préconcentration sur piège d'or, avec une précision et une limite de détection satisfaisantes. L'étalonnage de l'appareil est réalisé à partir d'une solution titrée de mercure (de l'ordre de 1,52 ng/l) réalisée dans de l'eau MilliQ acidifiée et stabilisée par du bichromate de potassium. Les ajouts utilisés sont compris entre 20 et 500 pg de mercure.

Le mercure dissous est divisé expérimentalement en deux fractions (Gill et Fitzgerald, 1987a):

– le **mercure réactif**, qui est dosé après réduction de l'échantillon par $SnCl_2$ en milieu acide. Dans notre étude, cette fraction a été dosé quelques jours après l'échantillonnage dans des échantillons acidifiés (pH de l'ordre de 1) par HNO_3.

– le **mercure total**, est dosé dans une aliquote qui avant la réduction par $SnCl_2$ a été oxydé par du brome (Bloom et Crecelius, 1983; Cossa et Noel, 1987).

Le mercure réactif dosé est représentatif des composés "facilement réductibles" soit: les complexes inorganiques (Hg^{2+}), les associations organiques labiles au pH de l'analyse (pH de l'ordre de 1), le mercure élémentaire (Hg^0). La différence entre les concentrations en mercure réactif et total représente les composés stables dans lesquels le mercure est fortement lié: diméthylmercure (DMHg), monométhylmercure (MMHg), complexes avec de la matière organique dissoute, complexes avec des composés du soufre (polysulfures de mercure par exemple).

Le dosage du mercure dans la colonne d'eau a été effectué à partir d'échantillons dont le volume était de l'ordre de 200 ml. Ces échantillons ont été répartis dans deux cellules de réduction en téflon préalablement rincées avec l'échantillon. Le mercure réactif est déterminé par ajout de $SnCl_2$ (environ 500 μl), après une minute de réduction. Le mercure total est déterminé de la même façon, mais après ajout de brome (environ 200 μl) et une attente (flacon fermé à la clé) de l'ordre de quinze minutes. Après chaque mesure, on effectue dans la même cellule de réduction un nouvel étalonnage afin de contrôler et prendre en compte toute dérive des conditions analytiques. En ce qui concerne le dosage du mercure dissous dans les eaux interstitielles, la cellule de réduction utilisée est un flacon en téflon de 100 ml, rempli (1/3) d'eau acidifiée et décontaminée par bromation, ajout de $SnCl_2$ et barbotage avec de l'argon. C'est dans cette cellule que se fait l'étalonnage, ainsi que le dosage du mercure réactif et total dans les échantillons d'eaux interstitielles, avec des prises d'essai comprises entre 5 et 30 ml. Toutes les mesures se font avec un volume de la cellule de réduction constant. Afin de contrôler les conditions analytiques on procède périodiquement à un ajout de solution titrée de mercure.

La mesure des blancs (pour la colonne d'eau et les eaux interstitielles) a été réalisée par ajout dans la cellule de réduction d'une quantité d'acide (HNO_3) équivalente à celle qui a servi à acidifier les échantillons lors du stockage. C'est à partir de l'acide utilisé lors des échantillonnages que la mesure du blanc a été effectuée.

La limite de détection de cette méthode d'analyse est de l'ordre de 0,3 ng/l et la précision est comprise entre 15 et 20%.

4ème PARTIE:

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE I:
LE CADMIUM ET LE MERCURE DANS LA BAIE DE MARENNES-OLERON: DISTRIBUTION DANS LES SEDIMENTS ET LA COLONNE D'EAU.

Dans notre étude, la majorité des carottages ont été effectués dans la baie de Marennes-Oléron (fig 11 et 12), dans des milieux très différents du point de vue des conditions de dépôt (zone subtidale et intertidale). La position de chaque site choisi, par rapport à l'estuaire de la Charente ou par rapport aux Pertuis, peut induire des différences importantes de la nature géochimique et de l'origine du matériel qui intègre la colonne sédimentaire. La connaissance de la répartition, de la nature géochimique et de l'origine des dépôts actuels de la baie de Marennes-Oléron permettra de caractériser les sites dans lesquels le comportement diagénétique du cadmium et du mercure a été étudié, et de tenir compte des différences observées dans l'interprétation des résultats.

Les données qui ont été présentées dans la deuxième partie montrent que le cycle biogéochimique du cadmium et du mercure en milieu marin est différent. Afin de déterminer s'il existe un lien entre le comportement de ces deux métaux dans la colonne d'eau et leur dynamique dans les sédiments, la distribution (partition dissous-particulaire, associations géochimiques) du cadmium et du mercure dans la masse d'eau de la baie de Marennes-Oléron a été étudiée.

Dans ce chapitre sont présentés les résultats des campagnes FLUCAMER 2 et 5 (Fig 8 et 9). Au cours de ces campagnes, la distribution du cadmium et du mercure a été étudiée dans les sédiments de surface, les matières en suspension et la colonne d'eau de la baie de Marennes-Oléron. Conjointement au cadmium et au mercure, différents traceurs et paramètres ont été mesurés dans les différents compartiments étudiés. Ces données permettront de caractériser la nature sédimentologique et géochimique des dépôts de la baie, ainsi que les fractions avec lesquelles le cadmium et le mercure intègrent la colonne sédimentaire.

I.1- Répartition des métaux dans les sédiments de la baie: associations géochimiques et origine

I.1.1 Choix des traceurs de nature et d'origine des particules

En milieu marin, les teneurs des particules en éléments métalliques sont très variables. Elles sont d'une part fonction de la concentration et de la spéciation d'un métal donné dans la colonne d'eau, et d'autre part, influencées par la taille, les caractéristiques géochimiques et l'origine des particules. Dans notre étude, différents traceurs ont été choisis en fonction de l'indication qu'ils pouvaient donner sur la nature, l'origine des particules et leur affinité vis-à-vis des métaux:

- la **médiane granulométrique** est un indicateur des conditions dynamiques de dépôt et des capacités d'adsorption des particules, vis-à-vis des métaux, lesquelles diminuent quand la granulométrie augmente;

- le **carbone organique particulaire (COP)** est en grande partie d'origine continentale (Vigneaux *et al*, 1979). Les teneurs en COP dans les sédiments reflètent l'importance des apports continentaux et l'éloignement par rapport au continent. Vis-à-vis des métaux traces, la matière organique présente des sites d'adsorption préférentiels ce qui conduit à une forte affinité des éléments métalliques pour le COP.

- les **carbonates**, le **strontium** et le **magnésium** : La présence de $CaCO_3$ dans les sédiments peut avoir deux origines: des calcaires d'origine continentale, issus de l'érosion de formations fossiles; ou des restes de tests ou de coquilles d'organismes marins actuels. La différence entre ces deux fractions peut être faite à partir des teneurs en strontium qui diminuent lors de la fossilisation par la transformation de l'aragonite en calcite, transformation qui libère du strontium. Dans les sédiments côtiers, le magnésium est un bon marqueur de la phase carbonatée d'origine marine car il est essentiellement présent dans les carbonates magnésiens.

- l'**aluminium** et la **silice** : L'aluminium est un traceur des alumino-silicates, qui sont abondants dans la fraction argileuse des sédiments (< 2μm). Ils représentent, du fait de leur taille, des particules qui ont de grandes capacités d'adsorption. La silice est associée à la fraction quartzeuse des sédiments qui en général est de granulométrie élevée, donc présentant de faibles capacités d'adsorption vis-à-vis des métaux.

– le **rubidium** et le **zirconium** : Tout comme l'aluminium et la silice, ces deux éléments sont des indicateurs de la granulométrie, et en plus, ils fournissent des renseignements sur la nature minéralogique des particules. Le zirconium est prépondérant dans les roches riches en silice, qui une fois érodées conduiront à des sédiments pour lesquels la phase quartzeuse est importante, donc de granulométrie élevée. Tandis que le rubidium est associé à la phase argileuse.

– le **manganèse** est un bon traceur des apports particulaires continentaux, sous forme d'oxydes et hydroxydes, pour lesquels la plupart des métaux ont beaucoup d'affinité.

I.1.2– Caractéristiques sédimentologiques et géochimiques des sédiments

D'après des critères hydrologiques, sédimentologiques et géochimiques (Tesson, 1973; Pouliquen, 1975), l'ensemble de la couverture sédimentaire étudiée (Fig 8) a été divisée en cinq zones:

– la zone située au **Nord de l'île d'Aix**, qui ne fait pas partie de la baie de Marennes *sensu–stricto*. Elle est ouverte aux apports océaniques et ne subit pas l'influence des apports charentais. Par contre, la proximité d'une ville comme la Rochelle peut y influencer les teneurs en métaux et leur répartition dans les sédiments.

– le **coureau central et les passes** où se déposent des sables (Fig 2);

– la **partie occidentale de la baie** où actuellement se déposent des sédiments à caractère marin, pénétrant avec les eaux du large par le pertuis d'Antioche. L'origine "girondine" d'une partie de ces suspensions peut être envisagée après une série de recyclages en milieu marin (Castaing *et al*, 1979; Castaing, 1981). Se déposent en plus, des matériaux d'érosion provenant des côtes oléronaises (Fig 2 et 3).

– la **partie orientale** (Fig 2 et 3) où la courantologie induit un placage des eaux continentales contre la côte imprimant ainsi aux dépôts un caractère plus terrigène. Ces apports peuvent être issus de la Charente, mais à l'heure actuelle son influence est très faible et liée aux périodes de crues (Gonzalez *et al*, 1991a). La présence des marais bordant l'estran Est pourrait être responsable d'apports, non négligeables, dus aux ruissellements.

- le **débouché de la Charente** où se déposent essentiellement des matériaux issus de l'estuaire.

Lors du prélèvement des sédiments superficiels, la présence et l'épaisseur de la couche oxydée ont été évaluées. Pour tous les sites, une épaisseur d'au moins 1 cm a été relevée. Suivant les zones, cette couche peut aller jusqu'à 6 cm, mais il est difficile d'en faire une interprétation sérieuse car l'épaisseur peut être très variable suivant le moment de la marée (érosion ou dépôt de sédiment). Néanmoins, il ressort que tous les échantillons prélevés sont des vases déposées en milieu oxique. Ces conditions de dépôt reflètent le renouvellement et le brassage des eaux peu profondes de la baie, conduisant à une sursaturation des eaux en oxygène.

Les teneurs en eau des sédiments sont comprises entre 82 et 300 %, ce qui équivaut à des porosités comprises entre 0,7 et 0,9, avec une valeur moyenne de 0,84. En moyenne, ces pourcentages sont plus élevés à l'Est de la baie et au débouché de la Charente. Les valeurs les plus faibles se rencontrent dans la Passe Ouest.

Les principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques des sédiments prélevés sont présentées dans le tableau 5. Les granulométries indiquent que l'ensemble des échantillons sont des vases constituées en majorité de silts (grain médian compris entre 4 et 62,5 μm).

Les résultats sur la minéralogie des argiles montrent que pour l'ensemble des sédiments étudiés, les pourcentages en différents minéraux argileux sont assez homogènes:

- l'illite est le minéral argileux cardinal (de 52 à 61%);

- la chlorite est le minéral secondaire (de 16 à 27%);

- les teneurs en kaolinite varient de 10 à 16%;

- les smectites sont les minéraux de la fraction argileuse les moins représentés (de 4 à 14%).

Tableau 5: *Caractéristiques sédimentologiques et géochimiques des sédiments de surface (N: numéro de station; M: médiane en µm; les oxydes, le COP et Fe sont exprimés en % et les métaux en µg/g).*

N	M	SiO2	Al2O3	CaCO3	Sr	COP	Zr	Rb	MgO	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg
59	10,2	41,78	13,98	16,5	362,2	1,35	74,4	171,9	2,54	2,68	558	15,5	40,8	162,5	0,41	0,101
60	11,7	37,89	13,04	16,5	359,2	1,20	94,8	165,2	2,76	2,47	573	12,2	37,1	145,7	0,35	0,084
61	9,9	42,44	14,14	18,3	374,0	1,21	84,2	170,4	2,66	2,62	652	12,7	37,8	155,6	0,32	0,087
62	9,7	41,04	15,06	16,5	385,7	1,27	78,1	177,6	2,65	2,69	731	12,9	41,2	163,9	0,28	0,091
63	9,9	41,89	13,15	16,5	400,4	1,20	85,9	181,4	2,56	2,78	716	12,5	39,5	157,0	0,27	0,087
64	13,1	40,89	11,94	16,5	432,8	1,29	108,9	171,2	2,89	2,17	630	11,2	33,0	125,2	0,28	0,072
65	14,3	43,13	12,68	20,0	430,1	1,10	92,2	168,0	3,35	2,54	414	12,6	31,0	153,3	0,31	0,072
66	9,2	44,77	14,46	18,3	392,9	1,18	94,1	172,2	3,16	1,71	413	8,1	25,4	96,1	0,21	0,052
67	10,5	40,60	11,73	23,0	424,5	1,27	89,8	146,7	3,08	2,63	543	13,5	38,7	152,7	0,27	0,069

Au nord de la baie

N	M	SiO2	Al2O3	CaCO3	Sr	COP	Zr	Rb	MgO	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg
42	21,8	47,46	9,97	18,25	548,6	0,65	149,3	164,8	3,93	1,82	479	9,8	21,0	97,3	0,20	0,045
46	20,2	49,11	9,78	18,25	487,0	0,65	146,6	168,6	3,01	1,94	458	14,2	31,8	110,3	0,21	0,054
47	31,3	50,54	10,97	16,50	486,2	0,57	146,5	157,1	4,39	1,43	391	10,3	23,1	77,0	0,23	0,044

Passe ouest

N	M	SiO2	Al2O3	CaCO3	Sr	COP	Zr	Rb	MgO	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg
48	13,6	40,03	11,06	20,0	495,9	0,99	116,8	161,5	3,44	2,38	541	12,1	35,5	134,1	0,19	0,048
49	13,2	44,14	11,76	16,5	413,2	1,01	91,7	167,7	2,63	2,10	493	14,1	33,1	121,3	0,29	0,056
50	10,4	46,86	12,68	16,5	370,8	1,06	108,3	180,5	2,44	2,47	410	14,7	41,1	163,4	0,37	0,093
51	15,1	47,16	12,65	16,5	408,2	0,98	116,8	175,8	2,51	2,40	475	13,3	39,4	156,9	0,38	0,086
52	10,8	43,78	12,73	16,5	390,9	1,30	87,4	190,8	2,28	2,76	579	15,7	45,3	171,5	0,28	0,083
53	11,2	43,32	12,94	16,5	397,3	1,16	84,6	175,6	2,74	2,49	521	13,4	37,8	148,9	0,27	0,060
72	41,5	42,66	9,73	20,0	460,0	0,57	112,3	133,9	3,23	1,51	393	7,3	16,0	91,3	0,20	0,049
73	12,7	47,14	13,09	16,5	353,9	1,13	92,9	163,5	2,43	2,52	684	12,5	33,4	158,0	0,26	0,086

Partie ouest de la baie

N	M	SiO2	Al2O3	CaCO3	Sr	COP	Zr	Rb	MgO	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg
40	10,7	40,05	13,67	15,00	393,7	1,41	96,4	190,1	2,53	2,90	711	16,1	38,2	170,7	0,37	0,096
41	11,4	39,73	12,17	15,00	403,7	1,34	94,6	187,4	2,82	2,64	647	14,6	33,4	152,3	0,38	0,074
43	14,9	44,59	11,20	16,50	393,0	1,14	124,7	181,7	2,60	2,38	482	10,8	31,0	159,8	0,39	0,104
44	9,4	40,72	13,26	15,00	421,7	1,41	96,4	199,6	2,61	2,70	670	15,6	32,1	158,3	0,39	0,089
45	9,6	41,76	12,71	16,50	405,6	1,38	90,9	201,7	2,38	2,78	624	10,5	46,6	163,4	0,35	0,098
68	8,4	40,98	14,45	14,75	334,8	1,36	69,4	173,0	2,70	2,83	738	14,1	43,5	164,8	0,34	0,093
69	11,4	41,96	14,64	16,50	341,7	1,31	94,5	157,8	2,93	3,02	580	14,3	33,8	165,5	0,38	0,103
70	10,6	43,07	14,46	14,75	326,8	1,38	69,7	170,5	2,40	2,95	766	15,7	35,3	174,3	0,32	0,100
71	10,8	43,41	13,91	16,50	360,3	1,40	79,9	169,6	2,58	2,57	667	13,1	28,2	154,1	0,27	0,070
74	12,0	43,70	13,34	16,50	347,9	1,19	93,2	159,0	2,50	2,76	596	14,0	30,0	169,9	0,27	0,049
75	10,7	43,49	13,33	16,50	346,7	1,30	78,5	156,0	2,61	2,65	688	13,7	30,4	174,0	0,29	0,097

Partie est de la baie

N	M	SiO2	Al2O3	CaCO3	Sr	COP	Zr	Rb	MgO	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg
54	8,0	40,41	13,63	16,50	367,6	1,44	71,0	192,6	2,33	2,90	763	15,8	46,5	178,6	0,34	0,111
55	10,9	43,03	12,98	18,25	392,3	1,17	101,7	181,0	2,65	2,57	704	14,6	39,3	162,4	0,38	0,105
56	10,1	43,15	13,45	18,25	392,6	1,18	105,8	183,6	2,98	2,38	630	13,8	37,6	153,5	0,27	0,092
57	10,1	42,19	13,34	16,50	389,4	1,36	94,8	190,3	2,47	2,67	604	14,5	41,2	159,9	0,36	0,085
58	9,7	41,97	13,38	16,50	412,3	1,28	100,3	193,6	2,68	2,73	615	14,8	32,2	159,6	0,31	0,090

Débouché de la Charente

Tableau 6: *Valeurs moyennes des différentes variables mesurées dans les sédiments de surface.*

	Médiane (μm)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	$CaCO_3$ (%)	Sr (μg/g)	COP (%)	Zr (μg/g)
Nord de la baie	10,9	42	13,3	18,0	396	1,23	89,1
Passe Ouest	24,4	49	10,2	17,7	507	0,62	147,5
Partie Ouest de la baie	16,1	44	12,1	17,4	411	1,02	101,3
Partie Est de la baie	10,9	42	13,4	15,8	370	1,33	89,8
Charente	9,8	42	13,4	17,2	391	1,29	94,7

	Rb (μg/g)	MgO (%)	Fe (%)	Mn (μg/g)	Cu (μg/g)	Pb (μg/g)	Zn (μg/g)
Nord de la baie	169,4	2,85	2,5	581	12,3	36,0	145,8
Passe Ouest	163,5	3,78	1,73	443	11,4	25,3	94,9
Partie Ouest de la baie	168,7	2,71	2,33	512	12,9	35,2	143,2
Partie Est de la baie	176,9	2,60	2,74	652	13,9	34,8	164,3
Charente	188,2	2,62	2,65	663	14,5	39,4	162,8

Suite du tableau 6

	Cd (μg/g)	Hg (μg/g)
Nord de la baie	0,30	0,079
Passe Ouest	0,21	0,048
Partie Ouest de la baie	0,28	0,070
Partie Est de la baie	0,34	0,093
Charente	0,33	0,097

L'examen des valeurs moyennes des paramètres mesurés, site par site (Tab 6), montre que chaque zone précédemment définie s'individualise par des caractéristiques sédimentologiques et géochimiques. La passe Ouest se caractérise par les sédiments les plus grossiers (médiane, SiO_2, Zr) auxquels sont associées les plus faibles teneurs en aluminium, rubidium, et métaux traces. Les valeurs élevées en carbonates, strontium, et magnésium, ainsi que les faibles concentrations en COP et manganèse, soulignent l'origine marine de ces dépôts. A l'opposé, au débouché de la Charente, se déposent les matériaux les plus fins (médiane, Rb) dont l'origine continentale se traduit par de fortes teneurs en COP et manganèse. A ces sédiments sont associées les plus fortes concentrations en cuivre, plomb, et mercure. Les matériaux de l'Est de la baie et ceux de la Charente ont des caractéristiques très proches. L'origine continentale de ces dépôts se marque par leurs fortes teneurs en COP et manganèse ainsi que par leurs faibles concentrations en carbonates, strontium et magnésium. Cependant, ces sédiments sont moins riches en carbonates que ceux du débouché de l'estuaire. Cette différence s'explique par le fait que la Charente draine un bassin versant calcaire ce qui se marque par des apports à la baie d'une phase carbonatée plus importante. A l'Est de la baie par contre, les matériaux apportés par le panache charentais sont dilués par des apports non-carbonatés issus des marais qui bordent l'estran oriental. En ce qui concerne les métaux traces, c'est dans ce site que l'on rencontre les teneurs qui sont parmi les plus élevées, notamment en ce qui concerne le cadmium.

Au Nord de l'île d'Aix, la nature des dépôts est très proche de celle des matériaux de la partie orientale de la baie. Les valeurs de tous les paramètres liés à la granulométrie (médiane, SiO_2, Al_2O_3, Zr, Rb) sont comparables. Mais ici, le milieu est ouvert aux apports marins,

Tableau 7: *Matrice de corrélation des variables mesurées dans les sédiments de surface (36 échantillons). Seuls les coefficients dont la valeur absolue est supérieure à 0.5 sont représentés.*

	Med	SiO_2	Al_2O_3	Zr	Rb	$CaCO_3$	Sr	MgO	COP	Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	Cd
Hg	-0,60	-	0,64	-0,54	-	-	-0,74	-0,73	0,71	0,64	0,80	0,57	0,63	0,87	0,77
Cd	-	-	-	-	0,52	-	-0,54	-0,57	0,60	-	0,62	0,56	0,53	0,66	
Zn	-0,74	-	0,65	-0,68	-	-	-0,74	-0,80	0,81	0,67	0,95	0,72	0,72		
Pb	-0,71	-	-	-0,52	0,59	-	-	-0,65	0,63	0,50	0,71	0,60			
Cu	-0,60	-	-	-	-	-	-	-0,57	0,57	0,52	0,74				
Fe	-0,77	-0,57	0,68	-0,71	-	-	-0,68	-0,72	0,85	0,73					
Mn	-0,59	-0,53	0,61	-0,64	-	-	-0,54	-0,57	0,72						
COP	-0,85	-0,68	0,78	-0,81	0,54	-	-0,73	-0,71							
MgO	0,63	-	-0,54	0,66	-0,50	-	0,74								
Sr	0,60	-	-0,81	0,80	-	-									
$CaCO_3$	-	-	-	-	-0,53										
Rb	-0,58	-	-	-											
Zr	0,63	0,61	-0,79												
Al_2O_3	-0,72	-													
SiO_2	-														

comme l'indiquent les teneurs en carbonates, strontium, et magnésium plus élevées. Ces apports diluent les matériaux d'origine continentale diminuant ainsi les concentrations en COP, manganèse et les teneurs en métaux. Pour le plomb, les concentrations restent plus élevées que dans la partie Est. Cette exception peut être associée à l'influence des apports d'une ville comme la Rochelle qui peuvent représenter une source supplémentaire de plomb.

Les caractéristiques des sédiments de la partie Ouest de la baie montrent qu'il s'agit de dépôts relativement grossiers, qui par rapport à ceux de l'Est présentent un caractère plus marin (teneurs en $CaCO_3$, Sr, MgO plus élevées et teneurs en COP, Mn plus faibles). Les apports d'origine marine, plus importants dans cette zone, se traduisent par une diminution des concentrations de la plupart des métaux traces (Cu, Zn, Cd, Hg).

Les coefficients de corrélation entre les différentes variables mesurées (Tab 7) montrent que la granulométrie des sédiments, représentée par leur médiane, explique assez bien les variations des autres paramètres. On peut distinguer une fraction fine riche en COP, Al_2O_3, Rb et une fraction plus grossière représentée par Zr, MgO, Sr. Le cadmium et le mercure, ainsi que les autres éléments métalliques, sont associés aux apports continentaux, représentés par des particules fines qui sont les plus riches en COP. Les corrélations du magnésium et du strontium avec les métaux indiquent que les apports d'origine marine, représentés par ces deux éléments, sont pauvres en éléments métalliques et diluent les apports continentaux.

Le manque de corrélation des carbonates avec l'ensemble des différentes variables, notamment avec la phase carbonaté d'origine marine (Sr, MgO), peut être expliqué par le contexte géologique de la zone. La région étudiée est bordée de formations calcaires du Secondaire qui se marquent par des apports de carbonates fossiles, issus du continent, et dont les caractéristiques géochimiques sont différentes de celles des carbonates actuels formés en milieu marin.

Par rapport au mercure, le cadmium présente de moins bonnes corrélations, ou pas de corrélation, avec les différentes variables mesurées. Ce manque de corrélation pourrait être expliqué par le fait que la répartition du cadmium dans les sédiments doit être, en partie, gouvernée par des facteurs autres que ceux mesurés dans cette étude. Le cadmium est l'un des métaux traces qui est le plus "mobile" au cours de son transit estuarien (Van der Weidjen *et al*, 1977; Tada et Suzuki, 1982), notamment dans les estuaires macrotidaux à fort temps de résidence des particules (Donard, 1983; Elbaz–Poulichet *et al*, 1987). D'une part, ce comportement a été mis en évidence dans l'estuaire de la Charente (Gonzalez, 1988; Boutier, communication personnelle). D'autre part, les résultats d'une précédente étude (Gonzalez *et al*,

1991a) montrent que les seuls apports de cadmium particulaire de cet estuaire ne peuvent expliquer les flux de cadmium particulaire vers les sédiments qui ont été mesurés dans la baie. Ainsi, les apports continentaux de cadmium se feraient principalement sous forme dissoute, le passage à la forme particulaire serait assuré, dans la baie de Marennes-Oléron, par l'assimilation de cet élément par le phytoplancton. Cette hypothèse expliquerait qu'une partie du cadmium dans les sédiments pourrait être associée à une fraction organique qui n'est prise en compte par aucune des variables mesurées.

En résumé, ces résultats montrent qu'au débouché de la Charente et dans la partie Est de la baie de Marennes-Oléron se dépose essentiellement du matériel d'origine continentale, tandis que dans la partie occidentale de la baie, les dépôts ont un caractère plus marin. Dans les sédiments, les fortes teneurs en cadmium et mercure sont associées au matériel d'origine continentale, mais à la différence du mercure, le cadmium pourrait être aussi associé à une fraction organique particulaire issue du recyclage de cet élément par l'activité phytoplanctonique. L'étude de la distribution du cadmium et du mercure dans la colonne d'eau et les MES, conjointement à différentes variables représentatives de la nature géochimique des suspensions, devrait permettre de vérifier cette hypothèse.

I.2- Le cadmium et le mercure dans la colonne d'eau et les matières en suspension

Les résultats présentées dans cette partie sont issus de la campagne FLUCAMER 5 qui a porté sur l'étude de la distribution du cadmium et du mercure dans la colonne d'eau et les matières en suspension de la baie de Marennes-Oléron. Différents paramètres susceptibles d'expliquer la distribution des ces deux éléments ont été mesurés. La localisation des stations de prélèvement est indiquée dans la figure 9 et les résultats de cette campagne sont présentés dans le tableau 8.

Matières en suspension

Dans les matières en suspension (Tab 8), les teneurs en cadmium sont comprises entre 0,32 et 2,09 μg/g et entre 0,25 et 2,65 ug/g pour le mercure. Leur répartition spatiale est assez semblable. Les plus fortes concentrations sont observées pour les stations les plus éloignées des apports continentaux, dans les secteurs où la teneur en MES est faible (stations n° 9, 10, 11, 16), alors que dans les zones plus turbides, situées au débouché de la

Tableau 8: *Caractéristiques des échantillons d'eau et des MES.*

N= numéro de station; MES en mg/l; Chlo= chlorophylle a en mg/l; Pheo= phéopigments en mg/l; COP en %; Alp= aluminium particulaire en %; Nit= nitrates en µM; Phos= phosphates en µM; Si= silicium en µM; Cd(p) et Hg(p)= forme particulaire en µg/g; Cd(d)= cadmium dissous en ng/l; HgR(d) et HgT(d)= mercure dissous réactif et total en ng/l; Kd= coefficient de distribution en ml/g.

N	Prof	MES	COP	Chlo	Pheo	Alp	Nit	Phos	Si
1	1m	13,9	1,61	2,80	0,73	8,1	3,1	0,85	14,0
2	"	16,4	2,16	1,94	0,27	9,4	1,1	0,52	6,5
3	"	8,2	3,30	1,99	0,15	8,5	1,1	0,60	9,4
4	"	–	4,04	2,44	0,23	6,5	0,2	0,29	5,8
5	"	3,0	3,79	4,20	0,01	8,4	0,1	0,27	4,3
6	"	3,5	4,00	3,75	0,01	6,3	0,6	0,31	5,5
7	"	2,9	5,78	1,69	0,01	8,7	0,1	0,22	4,4
8	"	2,3	–	3,90	0,01	5,6	0,1	0,38	3,5
9	"	2,2	4,18	2,74	0,08	6,8	0,2	0,20	3,8
10	"	0,7	–	–	–	7,4	0,2	0,20	3,6
11	"	1,5	5,39	2,37	0,25	5,8	0,3	0,24	4,4
11	8,5m	2,3	–	2,73	0,22	3,7	3,1	0,24	4,2
12	1m	1,6	5,40	5,17	0,01	6,8	0,6	0,28	3,0
13	"	–	4,62	3,05	0,07	10,4	1,1	0,45	8,4
13	8m	–	–	2,30	0,35	–	1,2	0,47	6,3
14	1m	5,1	2,17	1,19	0,28	7,9	1,1	0,51	7,5
14	7m	–	3,22	1,02	0,51	9,6	1,6	0,61	8,4
15	1m	2,9	–	1,05	0,36	6,7	0,5	0,38	6,0
15	6.5m	3,9	–	1,21	0,52	8,3	0,6	0,43	6,1
16	1m	0,8	–	0.98	0,38	10,3	1,0	0,25	3,4
16	27,5m	1,8	–	0,92	0,65	4,7	1,3	0,27	3,3

Suite du tableau →

Suite du tableau 8.

N	Prof	Cd(p)	Hg(p)	Cd(d)	HgR(d)	HgT(d)
1	1m	0,32	0,48	16	0,7	0,8
2	"	0,38	0,25	14	0,6	0,8
3	"	0,34	0,40	15	0,6	0,7
4	"	0,89	–	–	0,6	0,6
5	"	0,57	0,45	16	0,7	0,7
6	"	0,48	0,49	18	0,5	0,6
7	"	0,50	0,65	18	0,7	0,9
8	"	0,49	0,51	15	0,6	0,6
9	"	0,71	0,91	17	0,5	0,6
10	"	2,09	1,27	19	0,5	0,7
11	"	0,74	0,64	15	0,5	0,6
11	8,5m	0,64	1,54	13	0,6	0,7
12	1m	0,89	0,62	15	0,5	0,5
13	"	0,58	–	18	0,7	0,8
13	8m	–	–	21	0,6	0,6
14	1m	0,37	0,51	23	0,8	0,8
14	7m	0,46	–	23	0,8	0,9
15	1m	0,46	0,51	18	0,7	0,8
15	6.5m	0,46	0,80	20	0,7	0,8
16	1m	1,15	2,65	15	0,3	0,6
16	27,5m	0,50	0,88	16	0,6	0,8

Suite du tableau 8.

N	Prof	log (KdCd)	log (KdHg)
1	1m	4,30	5,79
2	"	4,43	5,47
3	"	4,35	5,74
4	"	–	–
5	"	4,55	5,79
6	"	4,42	5,93
7	"	4,44	5,88
8	"	4,51	5,94
9	"	4,62	6,22
10	"	5,04	6,28
11	"	4,69	6,01
11	8,5m	4,69	6,34
12	1m	4,77	6,07
13	"	4,51	–
13	8m	–	–
14	1m	4,21	5,80
14	7m	4,30	–
15	1m	4,47	5,83
15	6.5m	4,36	6,02
16	1m	4,88	6,62
16	27,5m	4,49	6,06

Charente (stations n° 1, 2, 3, 5, 6), les teneurs en cadmium et mercure particulaire sont moins élevées.

En comparant pour ces deux métaux, les teneurs dans les particules en suspension (Tab 8) et les teneurs dans les sédiments de la baie (Tab 5), on note que les concentrations sont toujours plus élevées dans les suspensions. Ces différences peuvent être expliquées par les caractéristiques des particules en suspension:

- granulométrie plus fine;

- pourcentages en COP plus élevés, ce qui entraîne, vis-à-vis des métaux, des capacités d'adsorption plus importantes;

- existence d'une fraction planctonique connue pour concentrer le cadmium (Martin et Knauer, 1973; Collier et Edmond, 1984).

De plus, lors du dépôt des particules, une partie du cadmium et du mercure pourrait être solubilisée à l'interface eau-sédiment, lors des processus diagénétiques liés à la dégradation de la matière organique. En ce qui concerne le cadmium, les teneurs dans les MES sont environ deux fois plus élevées, ou du même ordre, que dans les sédiments. Pour le mercure, la différence est beaucoup plus nette. Dans les MES les concentrations en mercure qui sont jusqu'à dix fois plus élevées que dans les sédiments pourraient être le résultat de la plus grande affinité de cet élément pour les particules.

Le cadmium et le mercure dissous

Dans la colonne d'eau, les concentrations en cadmium dissous sont comprises entre 13 et 23 ng/l; entre 0,3 et 0,8 ng/l pour le mercure réactif et entre 0,5 et 0,9 ng/l pour le mercure total (Tab 8). Le pourcentage en mercure réactif est proche de 90%, ce qui indique que la majorité du mercure dissous est sous forme "facilement réductible", probablement des chlorocomplexes de type $HgCl_4^{2-}$, qui est l'espèce dominante dans l'eau de mer (Dyrssen et Wedborg, 1980), ou sous forme Hg^0.

Les concentrations en cadmium et mercure sous forme particulaire et dissoute ont été utilisées pour calculer les coefficients de distribution (Kd) de ces deux éléments (Tab 8). Le Kd est le rapport de la concentration dans la phase particulaire sur la concentration dans la

phase dissoute. Dans le cas du mercure, c'est la concentration en mercure total dissous qui a été utilisée. Ce paramètre permet d'apprécier les enrichissements ou les appauvrissements relatifs d'un élément dans la phase particulaire par rapport à la phase dissoute.

Les coefficients de distribution du cadmium et du mercure

La comparaison des Kd de ces deux éléments (Tab 8) montre la plus grande affinité du mercure pour la phase particulaire. Il est à noter que du fait des faibles variations, d'une station à une autre, des concentrations en cadmium et mercure sous forme dissoute (Tab 8), les corrélations du Kd avec les autres variables (Tab 9) sont très proches des corrélations de ces métaux sous forme particulaire avec les mêmes variables.

Tableau 9: ***Matrice de corrélation des variables mesurées dans l'eau et les MES (cf Tab 8). Dans le cas de la chlorophylle a et des phéopigments, les corrélations ont été effectuées à partir de leurs concentrations normalisées par rapport aux teneurs en MES.***

	MES	COP	Chlo	Pheo	Nit	Phos	Si	KdCd
KdHg	−0,48	0,56	0,27	0,71	0,11	−0,45	−0,42	0,68
KdCd	−0,48	0,70	0,68	0,50	−0,21	−0,58	−0,53	
Si	0,76	−0,71	−0,59	−0,26	0,56	0,93		
Phos	0,82	−0,80	−0,53	−0,25	0,56			
Nit	0,45	−0,71	−0,28	0,14				
Pheo	−0,33	0,09	−0,09					
Chlo	−0,54	0,68						
COP	−0,80							

Nous avons pu noter précédemment que les concentrations en cadmium et mercure des MES diminuent dans les eaux les plus turbides. Les corrélations négatives des Kd du cadmium et du mercure avec la quantité de MES (Tab 9) confirment ce phénomène, lequel peut être expliqué par le lien des teneurs en MES avec les pourcentages en COP (r=−0,80). L'augmentation des concentrations en MES est accompagnée par une baisse des teneurs en COP, donc des teneurs en métaux qui sont fortement associés à la matière organique particulaire (Tab 9). La relation entre les teneurs en MES et les pourcentages en COP pourrait être le résultat d'une production primaire maximale dans les zones les moins turbides, éloignées des apports de matériel détritique d'origine continentale. Cette hypothèse est en partie étayée par la corrélation entre les teneurs en MES et les concentrations en chlorophylle.

L'observation des valeurs des coefficients de corrélation entre les Kd du cadmium et du mercure et les autres variables (Tab 9) permet de faire diverses remarques:

- ces deux métaux sont, sous forme particulaire, corrélés au carbone organique particulaire et aux phéopigments;

- seul le cadmium est corrélé à la chlorophylle a.

La relation entre le cadmium particulaire et la chlorophylle indique que cet élément est associé à une fraction organique qui représente la partie phytoplanctonique vivante des suspensions. Des travaux ont montré que le cadmium a un comportement de type "nutriment" dans les eaux océaniques (Boyle *et al*, 1976; Bruland *et al*, 1978). Il pourrait être utilisé comme facteur de croissance, en remplacement d'éléments essentiels, par des diatomées marines (Price et Morel, 1990). Ce comportement n'est pas systématique dans les eaux côtières, mais il a déjà été démontré dans les eaux du St-Laurent (Cossa, 1990). Ainsi, la relation qui a été mise en évidence par nos données pourrait être expliquée par l'utilisation du cadmium par le phytoplancton. Mais, contrairement aux travaux qui ont mis en évidence l'association du cadmium au cycle des éléments nutritifs, nos résultats ne montrent pas de corrélation entre les concentrations en cadmium dissous et les nutriments ($r= 0,25$ avec les phosphates; $r= -0,12$ avec les nitrates; $r= 0,25$ avec le silicium dissous). Cette absence de corrélation pourrait être expliquée par le fait que la baie de Marennes-Oléron est soumise aux apports de l'estuaire de la Charente, source très importante d'éléments nutritifs (Ravail *et al*, 1988) qui contrôle, à l'échelle du cycle de marée, les concentrations en nutriments dans la colonne d'eau.

Le mercure est très bien corrélé avec les phéopigments et ne montre aucune relation avec la chlorophylle (Tab 9). Ces données indiquent que dans les MES, à l'inverse du cadmium, le mercure a plus d'affinité pour les formes dégradées du phytoplancton et qu'il n'est pas utilisé au cours de la production primaire.

I.3- Conclusion

Les résultats obtenus permettent de caractériser la nature sédimentologique et géochimique des dépôts superficiels de la baie de Marennes-Oléron, ainsi que les fractions avec lesquelles le cadmium et le mercure sont associées dans les sédiments et les matières en suspension.

Dans la baie de Marennes-Oléron, à l'exception des passes et du coureau central, se déposent des silts fins, qui sont les plus riches en COP et métaux particulaires. Ces dépôts se font dans des conditions oxiques. La dégradation aérobie de la matière organique à l'interface pourra se traduire par la solubilisation des métaux qui y sont associés, lesquels pourront migrer vers la colonne d'eau.

L'Ouest et l'Est de la baie se différencient par l'origine des dépôts (continentale ou marine), la quantité de matière organique et de métaux qui se déposent. Les processus diagénétiques (échanges à l'interface, chimie des eaux interstitielles) pourraient être différents dans ces deux zones et il faudra en tenir compte dans l'interprétation des résultats portant sur le comportement diagénétique du cadmium et du mercure, car les sites de carottage ont été choisis à l'Est et à l'Ouest de la baie (Fig 11 et 12).

Dans les sédiments, le cadmium et le mercure sont associés aux particules d'origine continentale qui se déposent essentiellement dans la partie orientale de la baie. Dans les matières en suspension, ces deux métaux sont associés à la matière organique. Le cadmium est lié à la fraction vivante (phytoplancton) tandis que le mercure est associé à une phase organique dégradée. Lors de leur intégration dans la colonne sédimentaire, cette différence pourrait se répercuter sur le comportement diagénétique de ces deux éléments.

CHAPITRE II:
COMPORTEMENT DU CADMIUM ET DU MERCURE LORS DE LA DIAGENESE PRECOCE. FLUX A L'INTERFACE EAU-SEDIMENTS EN ZONE SUBTIDALE

Le comportement diagénétique du cadmium et du mercure, leur flux à l'interface eau-sédiment, ainsi que les facteurs pouvant les contrôler, ont été étudiés dans la baie de Marennes-Oléron, en zone subtidale, et dans des sites où la nature, les quantités des apports au sédiment et les conditions hydrodynamiques, sont différentes (Pertuis d'Antioche, vasière Ouest-Gironde).

L'objectif de l'étude est double:

- élaborer, pour ces deux éléments, un modèle conceptuel de comportement diagénétique en zone subtidale;

- évaluer, par le calcul des flux à l'interface, l'importance des sédiments en tant que source de cadmium et de mercure dissous pour la colonne d'eau et d'apprécier leur rôle dans le cycle biogéochimique de ces deux métaux.

Pour réaliser cette étude, neuf carottes ont été prélevées lors des campagnes FLUCAMER 1 et 3: six dans la baie de Marennes-Oléron; une dans le Pertuis d'Antioche; deux dans la vasière Ouest-Gironde (Fig 11). Les prélèvements ont été réalisés à différentes périodes: cycle de marée, été, hiver. Les quatres carottes prélevées au cours d'un cycle de marée, bien que trop courtes pour constituer des profils pouvant être mis en parallèle avec les autres carottes, sont utilisables pour comparer la chimie des eaux interstitielles des sédiments superficiels qui enregistrent les variations saisonnières des processus diagénétiques, ainsi que l'influence de la dynamique tidale sur la distribution des éléments dans les eaux interstitielles.

II.1- Résultats

II.1.1- Description lithologique des carottes

Les deux carottes prélevées dans la baie de Marennes (RDT1 et 2) sont constituées de vase entrecoupée, pour certains niveaux, par des laminations plus sableuses ou par des niveaux coquilliers. Elles présentent en surface une couche de vase oxydée de 2 cm, en profondeur la vase est de couleur gris foncée à noire. A l'interface se rencontrent des débris végétaux, quelques coquilles et des tubes de vers en place. Il est à noter, pour la carotte RDT1, la présence d'un gros ver vivant qui traverse toute la carotte.

Au cours des carottages sur un cycle de marée (RDTA, B, C, D), l'échantillonnage n'a porté que sur les trois premiers centimètres. A l'interface de toutes les carottes on rencontre des tubes de vers en place. Tous les niveaux échantillonnés sont des vases. Pour ces carottes, l'épaisseur de la couche oxydée est de l'ordre de 1,5 cm.

La carotte du Pertuis d'Antioche est constituée de vase entrecoupée de niveaux plus grossiers (vers 10 et 24 cm). La couche oxydée de surface a une épaisseur de deux centimètres. En surface, on a constaté la présence de nombreux ophiures et tubes de vers en place.

Les deux carottes prélevées dans la vasière Ouest-Gironde, sur le même site, ont des caractéristiques lithologiques assez semblables. Ces carottes sont constituées de vase homogène, la couche oxydée de surface a une épaisseur de 1,5 cm. A l'interface nous avons pu constater la présence de petits vers en place. Avec la profondeur apparaissent des traînées sombres, puis rapidement la couleur passe du brun clair au gris foncé.

II.1.2- Caractéristiques sédimentologiques et géochimiques des sites étudiés

La baie de Marennes-Oléron

Les deux carottes (Fig 13) prélevées dans la Rade des Trousses (RDT1 et 2) montrent des granulométries moyennes comprises entre 10 et 18 μm. Les pourcentages en carbonates

sont compris entre 14,5 et 17 %. Les teneurs les plus élevées sont en général, associées aux sédiments les plus grossiers et les plus riches en strontium, ce qui indique des niveaux formés de débris coquilliers d'origine marine. Les teneurs en COP sont de l'ordre de 1% et sont maximales pour les échantillons les plus fins. C'est dans la carotte RDT2 que les pourcentages moyens en COP sont les plus élevés du fait d'une granulométrie plus fine. Les concentrations en phosphore sont de l'ordre de 950 μg/g. Les teneurs en soufre augmentent avec la profondeur, passant de 1500 à 2500 μg/g.

Les trois premiers centimètres des carottes effectuées, en été, sur un cycle de marée (Fig 14) présentent des caractéristiques très proches de celles qui ont été prélevées sur le même site, en hiver (RDT1 et 2). Ces quatre carottes montrent peu de variations les unes par rapport aux autres.

Pertuis d'Antioche

La carotte prélevée dans le Pertuis d'Antioche (Fig 15) se caractérise par une granulométrie moyenne plus fine que celle des sédiments carottés dans la baie de Marennes. Vers 10 cm se situe un niveau plus grossier où le grain médian atteint 17 μm. Malgré une granulométrie plus fine, par rapport aux carottes de la Rade des Trousses, les pourcentages en carbonates sont plus élevés. Ils sont supérieurs à 18 % dans les 20 premiers cm et diminuent avec la profondeur conjointement à la médiane. Les concentrations en strontium, comprises entre 350 et 480 ug/g, sont bien correlées aux teneurs en carbonates. Les pourcentages en COP sont supérieurs à 0,9 % pour les sédiments les plus fins et inférieurs à 0,8 % dans les niveaux les plus grossiers. Les teneurs en phosphore diminuent avec la profondeur, passant de 1000 à 900 ug/g, tandis que les teneurs en soufre augmentent de 2300 à 4300 ug/g.

Figure 13: *Carottes prélevées dans la Rade des Trousses "RDT1 (1) et RDT2 (*)". Principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques (localisation Fig 11).*

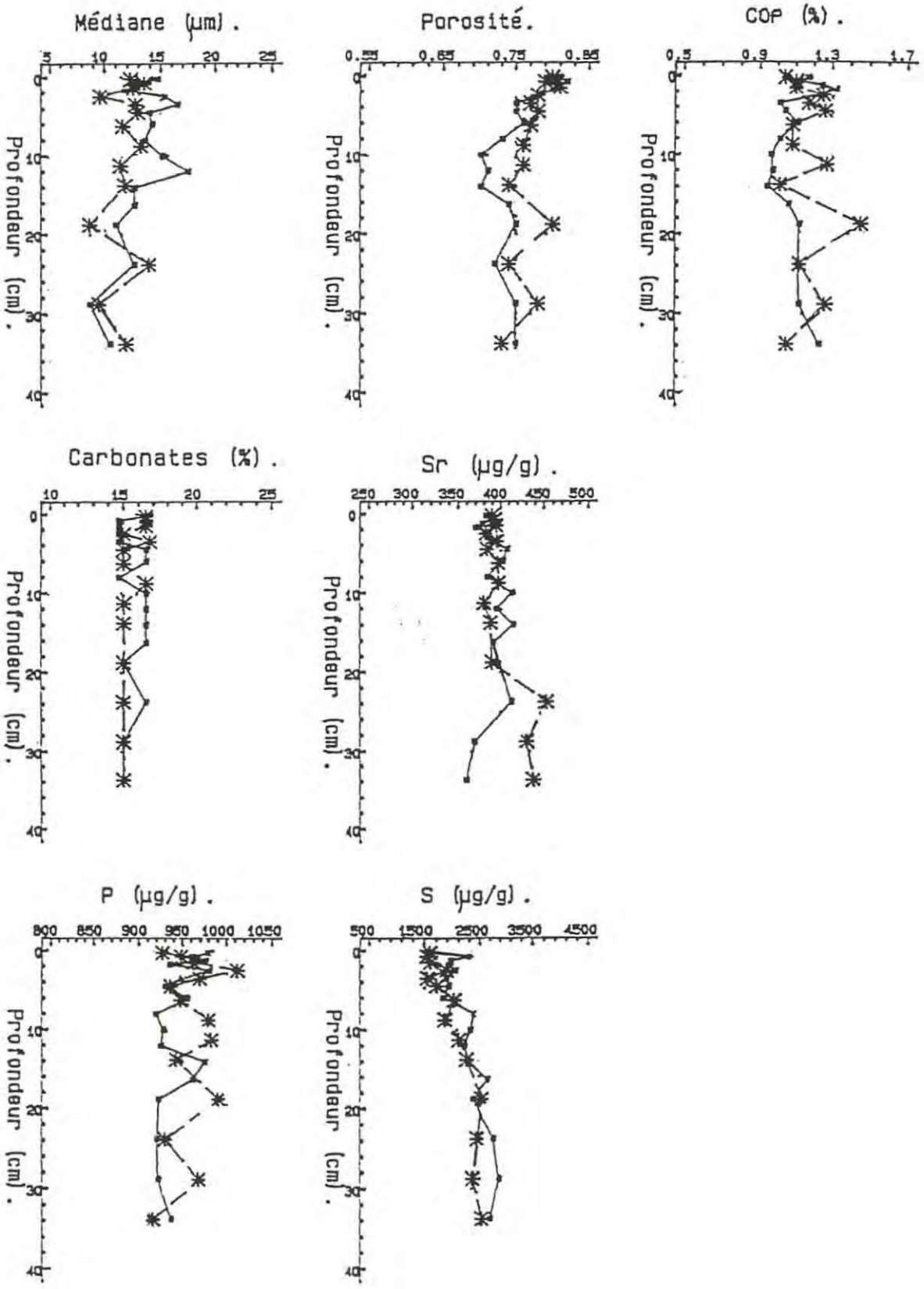


Figure 14: *Carottes prélevées dans la Rade des Trousses au cours d'un cycle de marée "RDTA (1), RDTB (+), RDTC (*), RDTD (□)". Principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques (localisation Fig 11).*

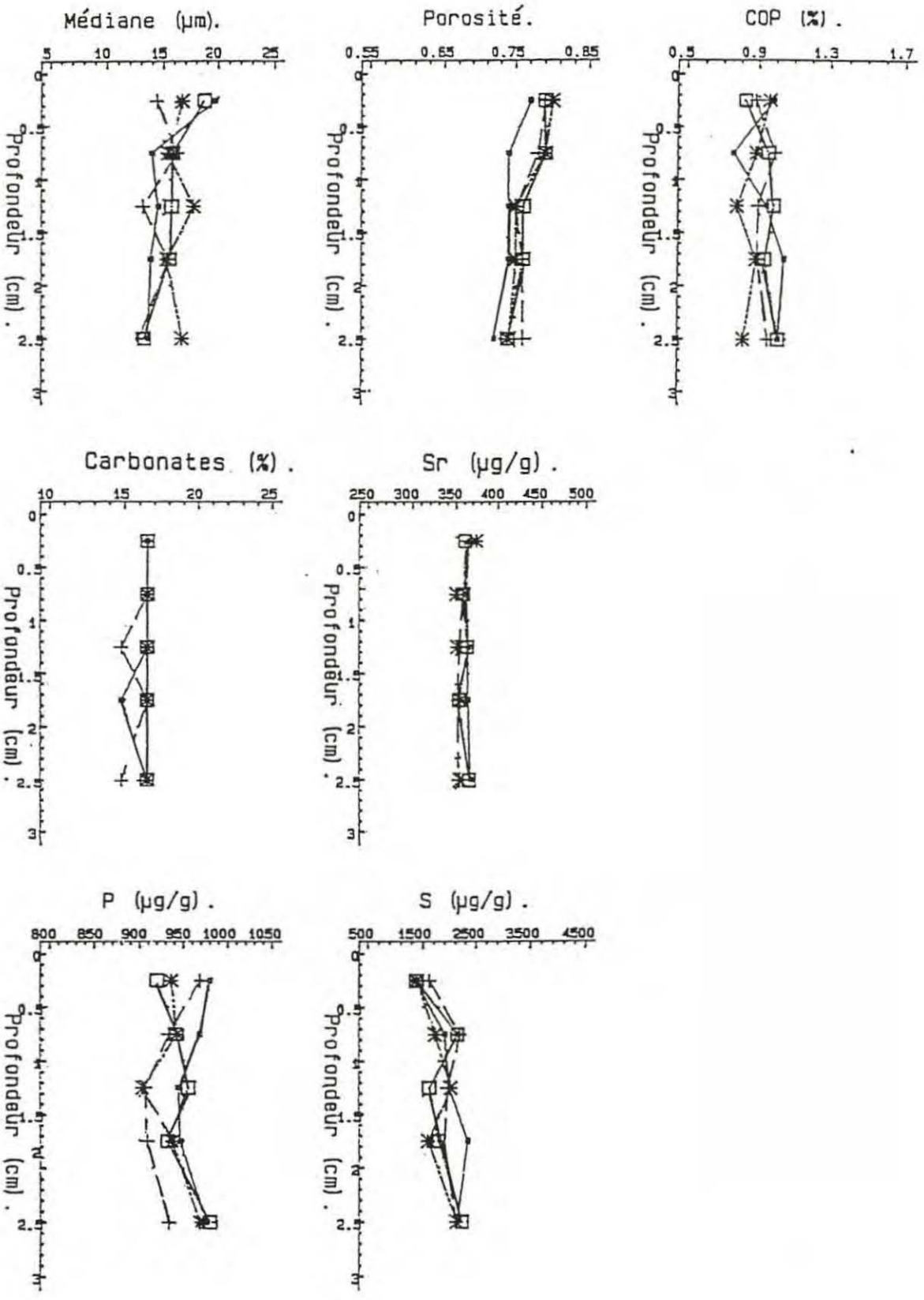


Figure 15: *Carotte prélevée dans le Pertuis d'Antioche "PA". Principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques (localisation Fig 11).*

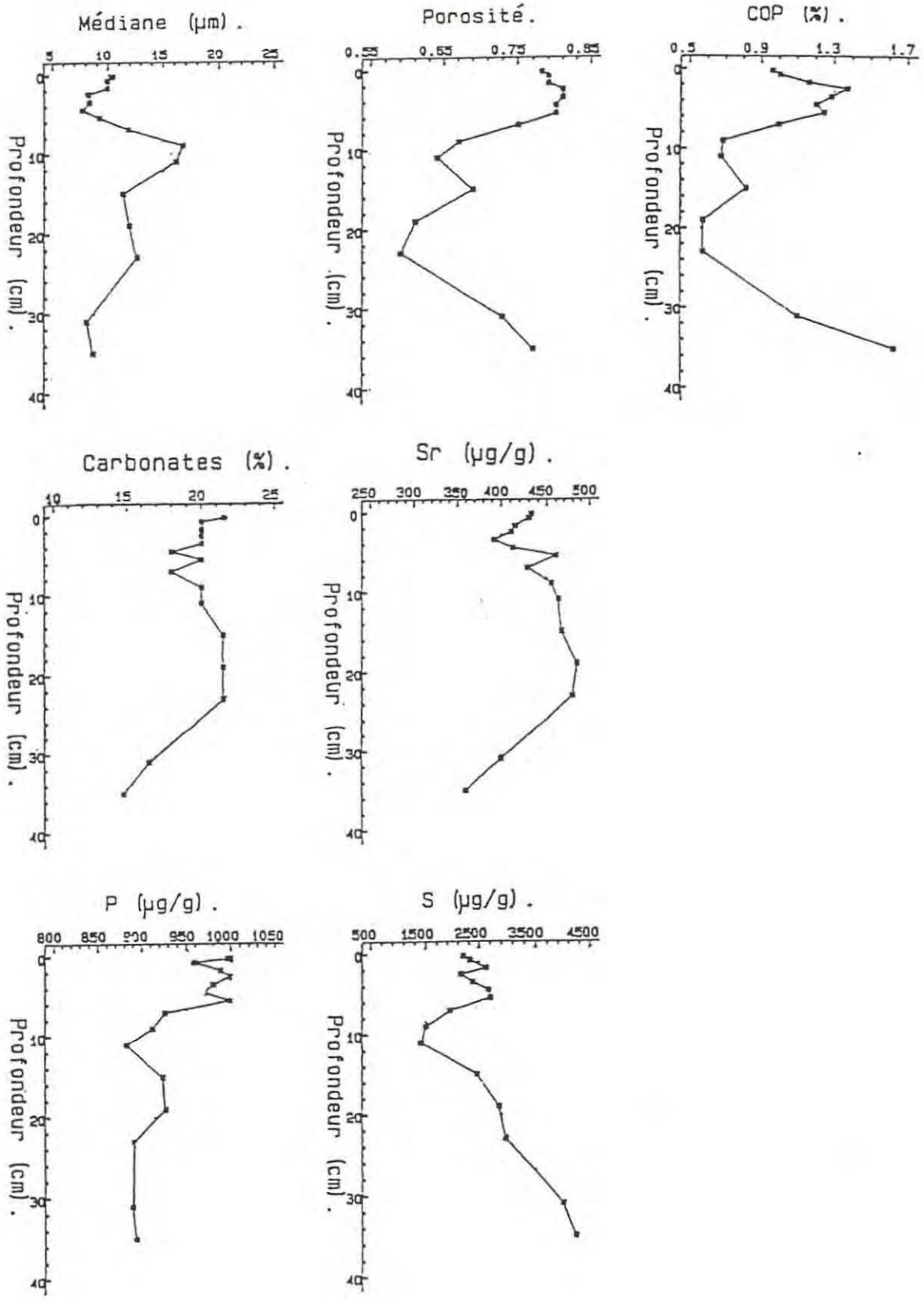
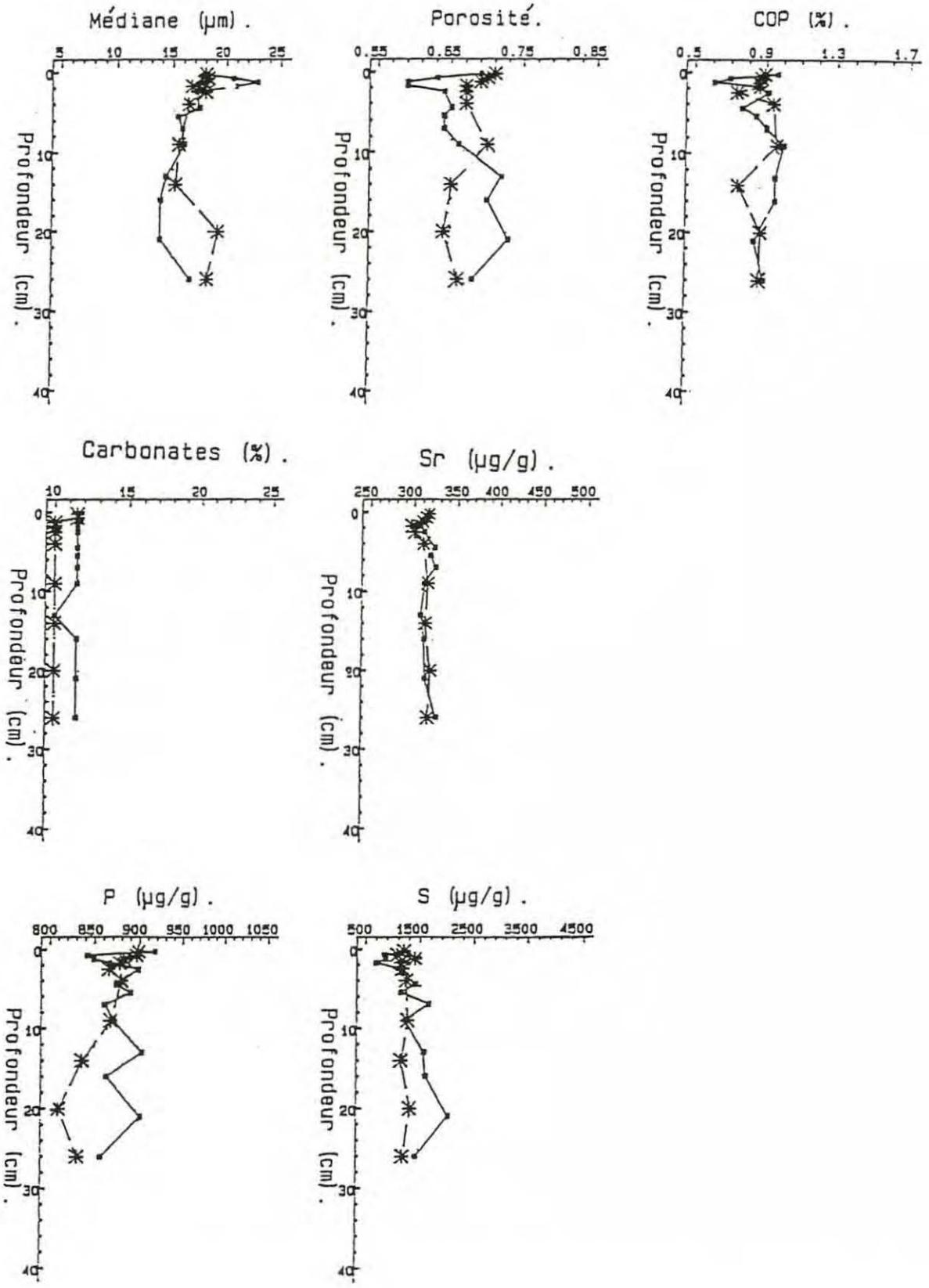


Figure 16: *Carottes prélevées dans la vasière Ouest-Gironde "VWG1 (1) et VWG2(*)". Principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques (localisation Fig 11).*



Vasière Ouest-Gironde

Les sédiments carottés dans la vasière Ouest-Gironde (Fig 16) présentent un grain médian plus élevé, auquel sont associées des porosités, des teneurs en COP, phosphore et soufre plus faibles. De plus, c'est dans ce site que les teneurs en carbonates et en strontium sont les plus faibles.

Pour l'ensemble des sédiments carottés, quel que soit le site, le minéral argileux cardinal est l'illite qui représente plus de 50% de la fraction argileuse. Les chlorites sont les minéraux argileux secondaires, avec des pourcentages compris entre 14 et 26%. Les kaolinites représentent 10 à 19% des minéraux argileux et les smectites 5 à 15 %. D'un site à un autre on ne remarque aucune variation significative des pourcentages des différents minéraux argileux.

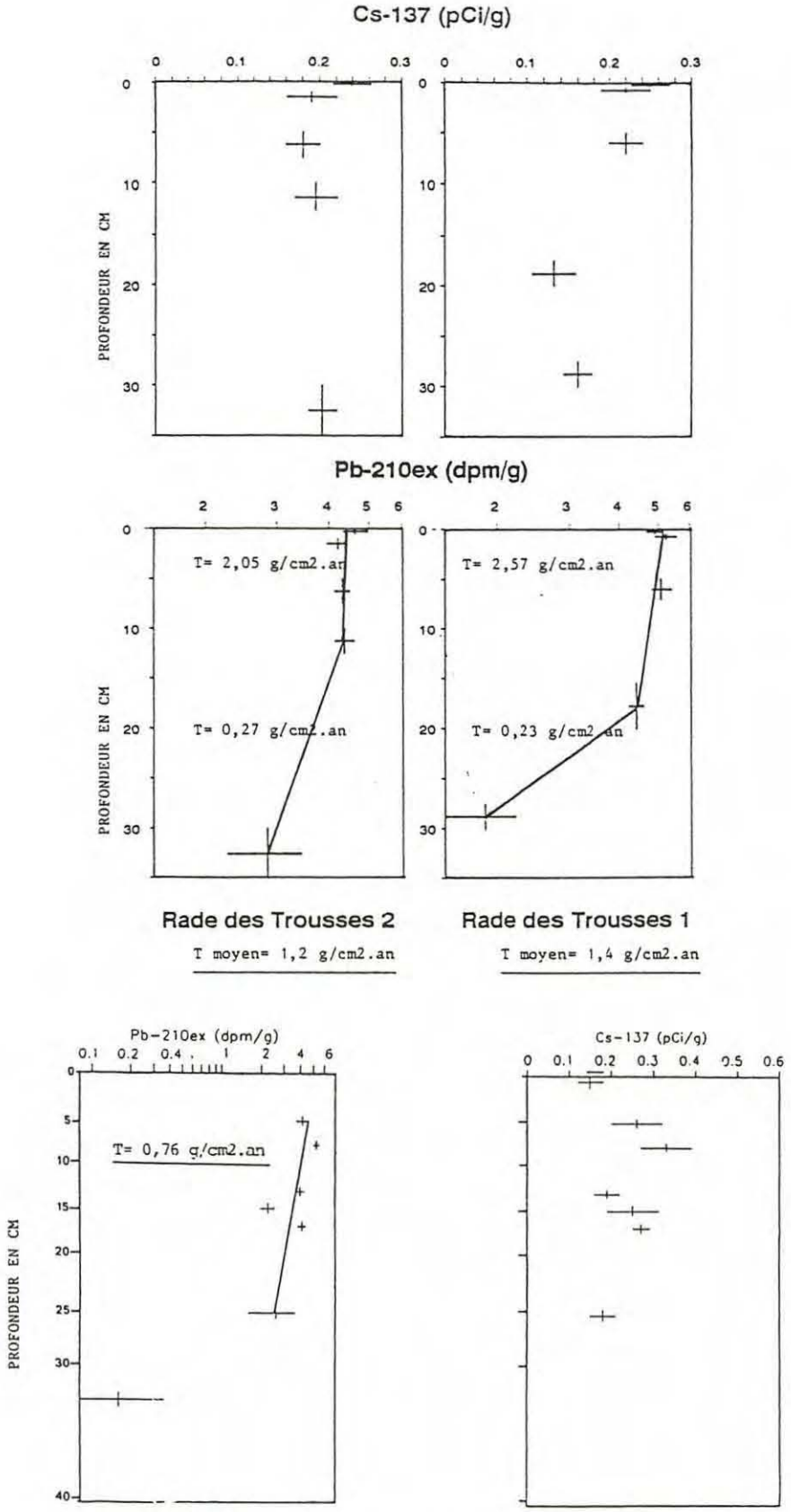
II.1.3- Conditions de dépôt

L'allure générale des différents profils de porosité, en tenant compte des variations majeures de la granulométrie, est une diminution avec la profondeur (Fig 13, 14, 15, 16). Cette évolution est due à la compaction des sédiments. Les irrégularités des profils sont en grande partie liées aux variations granulométriques. Par exemple, la forte augmentation de la porosité dans les niveaux inférieurs des carottes PA et VWG1 (Fig 15 et 16) est expliquée par la diminution de la médiane. D'un site à un autre, les porosités montrent aussi ce lien avec la granulométrie, ainsi c'est pour les sédiments de la vasière Ouest-Gironde, qui sont les plus grossiers, que l'on rencontre les porosités moyennes les plus faibles.

Les gradients de diminution de la porosité, pour un site donné, sont fonction du taux de sédimentation et de la perturbation des sédiments (par l'activité biologique ou par des agents physiques: houle, courants de marée..). Ces gradients ont été appréciés, pour chaque carotte, par le calcul de la pente de la diminution de la porosité pour les niveaux où la médiane est du même ordre.

Dans la baie de Marennes, pour RDT1 le gradient de diminution est plus élevé que pour RDT2. Les deux carottes ayant été prélevées à une cinquantaine de mètres l'une de l'autre, le taux de sédimentation peut être considéré comme étant le même pour les deux sites.

Figure 17: *Profils du Cs-137 et du Pb-210 en excès.*



Donc, cette différence ne peut être expliquée que par une différence du taux de perturbation qui serait plus faible dans le site RDT1.

Pour le Pertuis d'Antioche, le gradient de diminution de la porosité est du même ordre que dans la Rade des Trousses, tandis que dans la Vasière Ouest-Gironde les pentes sont les plus élevées, indiquant des taux de sédimentation plus faibles sur ce site qui est le plus éloigné des apports continentaux.

Les radiographies indiquent une zone perturbée de l'ordre de 15 cm pour les carottes de la baie de Marennes et du Pertuis d'Antioche. Dans la vasière Ouest-Gironde, cette zone a une épaisseur de l'ordre de 5 cm.

Les activités du Cs-137 (Fig 17) sont basses et assez semblables pour les deux carottes de la baie de Marennes. RDT1 se différencie, par rapport au sept premiers centimètres, par des activités plus basses dans l'intervalle de 17 à 30 cm. La présence de Cs-137 jusqu'au bas des carottes montre que les dépôts se sont accumulés au cours des 35 dernières années et qu'ils ont été mélangés.

Les profils de Pb-210 (Fig 17) indiquent des activités pratiquement constantes dans l'intervalle de 0 à 20 cm pour la carotte RDT1 et dans l'intervalle de 0 à 12,5 cm pour la carotte RDT2. En profondeur, la diminution de l'activité montre que l'âge de ces niveaux est plus ancien, et qu'ils n'ont pas subit de mélange important avec les niveaux supérieurs.

Du fait de la perturbation (d'origine physique ou biologique) des premiers décimètres carottés, la méthode du Pb-210 ne permet pas de donner un taux de sédimentation précis, néanmoins une approximation peut être faite. Dans les deux carottes prélevées dans la Rade des Trousses, les taux de sédimentation moyens sont de l'ordre de 1 g/cm^2.an (Fig 17). Cette approximation grossière semble cohérente si l'on se réfère aux de taux de sédimentation calculés à partir d'une carotte prélevée à "St-Froult" (Fig 12 et 17) et à partir d'une carotte prélevée au débouché de la Charente (Gonzalez *et al*, 1991a). Les taux de sédimentation qui ont été déterminés sont respectivement de l'ordre de 0,76 et 2,6 g/cm^2.an. Dans le site "St-Froult", un taux de sédimentation plus faible que dans la Rade des Trousses peut s'expliquer par le fait qu'en zone intertidale, les phases d'immersion et d'émersion induisent des périodes où la dynamique est plus forte que dans les zones subtidales de la baie de Marennes-Oléron. Le débouché de l'estuaire de la Charente représente la zone de dépôt la plus importante de la baie de Marennes-Oléron (Gonzalez *et al*, 1991a), ce qui se traduit par un taux de sédimentation plus élevé que dans Rade des Trousses.

Figure 18: *Carottes prélevées dans la Rade des Trousses "RDT1 (1) et RDT2 (*)". Teneurs en métaux particulaires.*

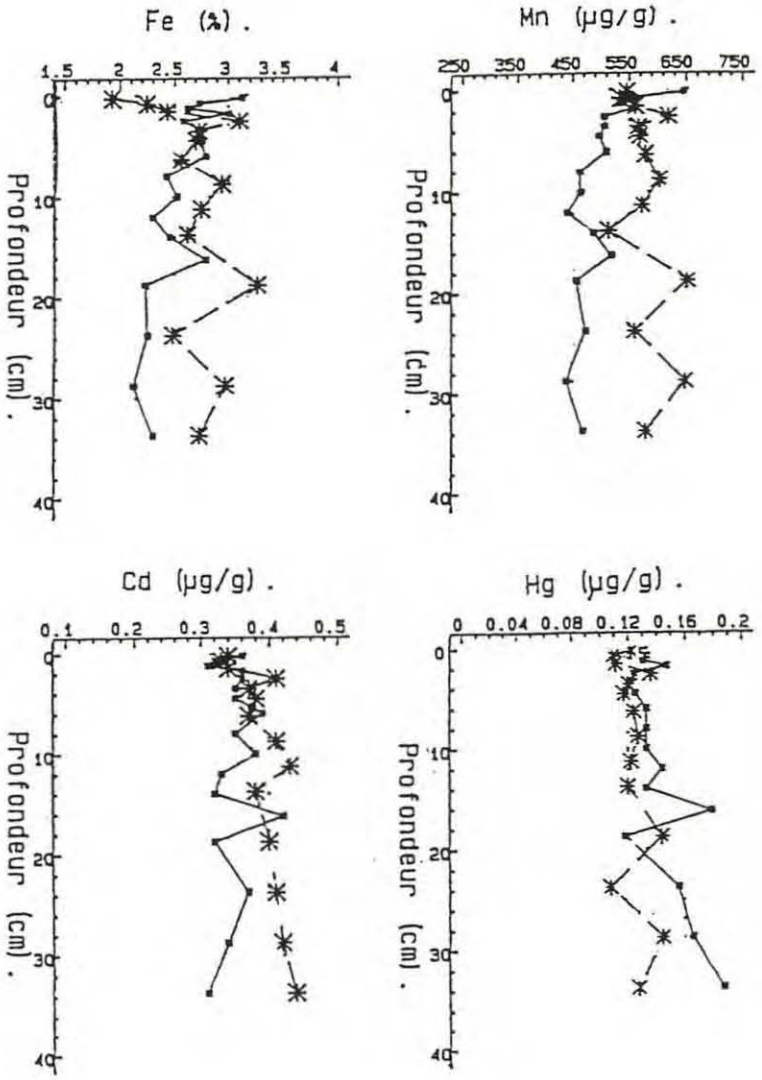


Figure 19: *Carottes prélevées dans la Rade des Trousses au cours d'un cycle de marée "RDTA (■), RDTB (+), RDTC (*), RDTD (□)". Teneurs en métaux particulaires.*

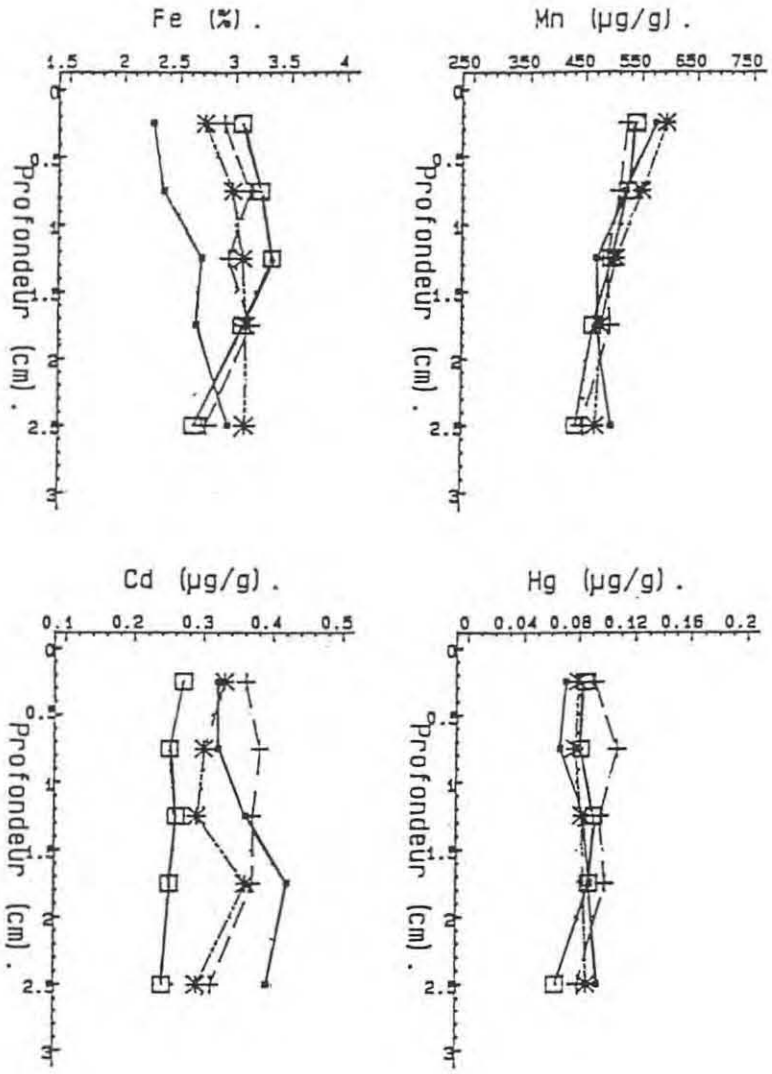


Figure 20: *Carotte prélevée dans le Pertuis d'Antioche "PA". Teneurs en métaux particulaires.*

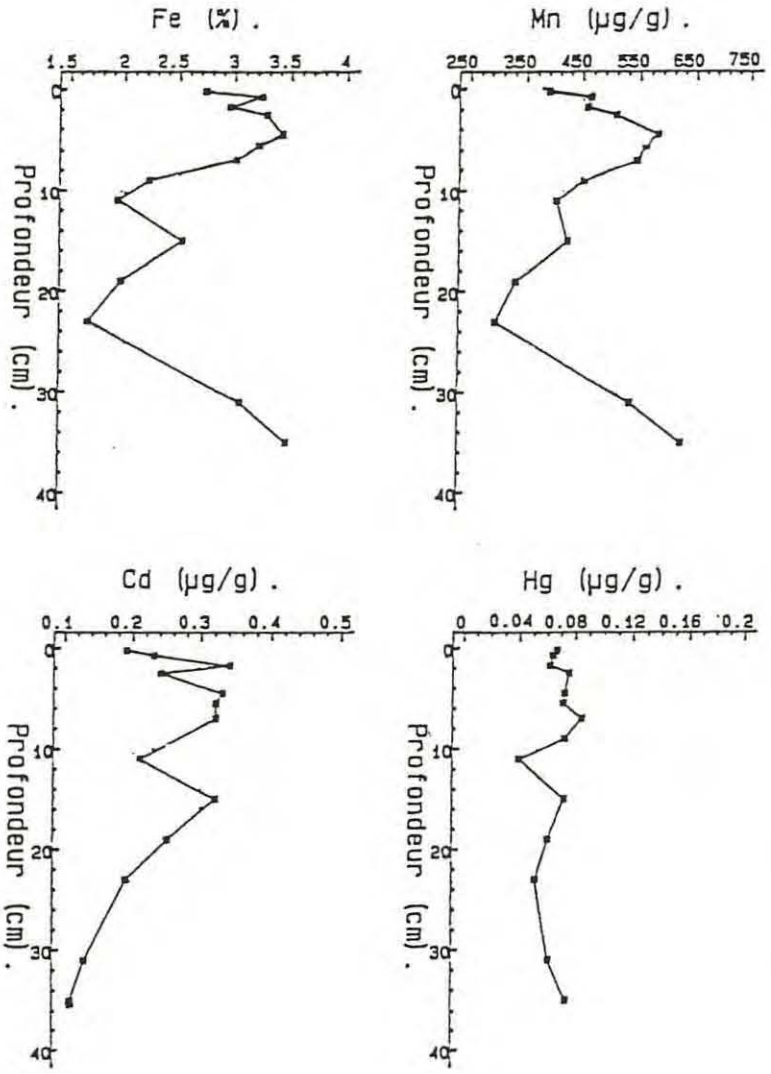
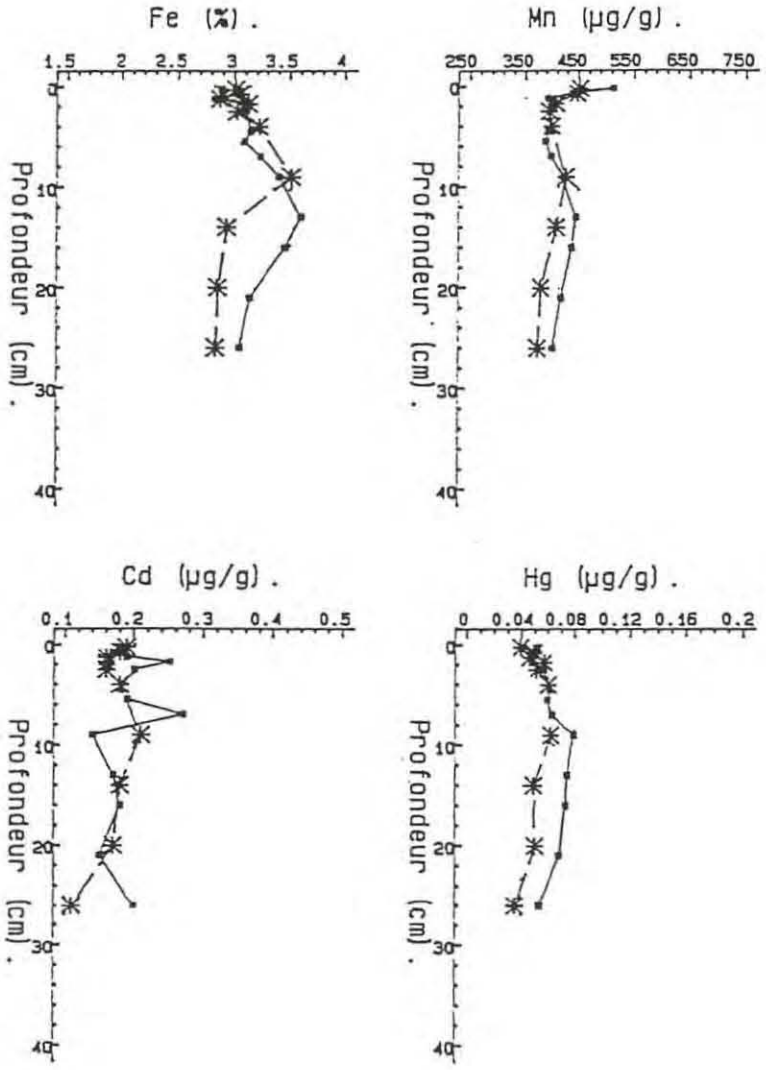


Figure 21: *Carottes prélevées dans la vasière Ouest-Gironde "VWG1 (1) et VWG2(*)". Teneurs en métaux particulaires.*



Dans la vasière Ouest-Gironde, les taux de sédimentation qui ont été déterminés sont variables en fonction des sites étudiés: 0,09 g/cm2.an (Jouanneau *et al*, 1989); 0,2 g/cm2.an (Lesueur *et al*, 1989); 0,35 g/cm2.an (Guary, Cossa et Baron, communication personnelle).

Dans toutes les zones étudiées, les eaux de fond restent sursaturées en oxygène pratiquement toute l'année, les dépôts se font donc dans des conditions oxiques.

II.1.4- Métaux particulaires (Fe, Mn, Cd, Hg)

Dans la carotte RDT1, les teneurs en fer et manganèse sont, en moyenne, plus élevées dans les dix premiers centimètres carottés qu'en profondeur (Fig 18), bien que ce soit dans cette partie que le grain moyen est le plus élevé et les teneurs en COP les plus faibles (Fig 13). La distribution du mercure présente une allure différente Les concentrations semblent légèrement plus élevées dans les niveaux inférieurs. Les concentrations en cadmium varient peu en fonction de la profondeur.

Dans la carotte RDT2 (Fig 18), les différents profils présentent une allure similaire. Les teneurs moyennes en éléments métalliques sont plus élevées dans les 15 derniers cm, partie dans laquelle les valeurs moyennes de la médiane sont les plus faibles et les teneurs en COP les plus élevées.

Dans les trois premiers centimètres carottés dans la Rade des Trousses (RDTA, B, C, D) au cours d'un cycle de marée (Fig 19), les teneurs en éléments métalliques sont du même ordre que celles des carottes RDT1 et 2.

Dans le Pertuis d'Antioche (Fig 20), les variations des teneurs avec la profondeur, pour les différents métaux, sont semblables dans les vingt premiers centimètres. Contrairement au fer et au manganèse, les teneurs en cadmium et mercure, diminuent dans les dix derniers centimètres, malgré une granulométrie plus fine et des pourcentages en COP plus élevés.

Dans la vasière Ouest-Gironde (Fig 21), les différents profils sont similaires. Les teneurs en métaux sont plus faibles dans les six premiers et les dix derniers centimètres carottés. C'est dans ces parties que le grain médian est le plus élevé et que les pourcentages en COP sont les plus faibles. Le cadmium, dans la carotte VWG1, montre quelques différences: deux pics (teneurs supérieures à 0,2 μg/g) dans les dix premiers centimètres.

II.1.5- Caractéristiques chimiques des eaux de fond

Dans la zone de la baie de Marennes et du Pertuis d'Antioche, les teneurs moyennes des différents paramètres mesurés (Tab 10) montrent l'influence de la saison sur les concentrations en éléments nutritifs.

Les concentrations en PO_4^{3-} et NO^{3-} des eaux sont plus faibles en été, associées à une production primaire maximale au cours de cette période. Le cadmium dissous montre la même évolution. Cette association du cadmium avec le cycle des éléments nutritifs a été montrée de nombreuses fois dans les eaux océaniques (Boyle *et al*, 1976; Bruland *et al*, 1978; Price et Morel, 1990). Ce comportement n'est pas caractéristique des eaux côtières mais il a déjà été mis en évidence dans les milieux côtiers (Cossa, 1990) et notamment dans la baie de Marennes (Gonzalez *et al*, 1991b).

Tableau 10: ***Teneurs moyennes des différents éléments dissous mesurés dans l'eau de fond (HgR: mercure réactif, HgT: mercure total).***

Saison	Site	PO_4^{3-} μM	NO^{3-} μM	Mn mg/l	Fe mg/l	Cd ng/l	HgR ng/l	HgT ng/l
Hiver	***RDT 1 et 2***	1,00	2,7	0,5	0,01	50	0,4	0,5
Eté	***RDT A, B C, D***	0,40	0,5	0,5	0,01	16	0,7	1,0
"	***PA***	0,40	0,5	0,5	0,01	19	0,3	0,5
"	***VWG***	1,89	53,6	-	-	12	0,6	0,9

Dans la vasière Ouest-Gironde, les concentrations en nutriments dans les eaux de fond sont plus élevées, notamment en ce qui concerne les nitrates. Dans ce site les profondeurs sont plus grandes et le mélange des eaux moins intense que dans les autres sites étudiés. Les fortes teneurs en éléments nutritifs peuvent être attribuées à la minéralisation de la matière organique qui sédimente et à une production primaire moindre à ces profondeurs. Pour le cadmium, les mêmes hypothèses peuvent expliquer les concentrations mesurées, car ces teneurs sont légèrement supérieures à celles des eaux de fond situées plus au large, lesquelles sont inférieures à 10 ng/l (Boutier *et al*, 1989).

Les concentrations en fer et manganèse dissous restent constantes car elles sont contrôlées en grande partie par le pourcentage d'oxygène dissous lequel, dans les sites étudiés, ne varie pas de façon majeure au cours de l'année.

Les concentrations moyennes en mercure dissous réactif et total sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans d'autres milieux côtiers (Bloom et Crecelius, 1983; Schmidt et Freiman, 1984; Cossa et Noel, 1987; Cossa et Fileman, 1989). Pour tous les sites, les pourcentages de mercure réactif sont de l'ordre de 70%, ils sont plus faibles que ceux qui ont été mesurés dans les eaux océaniques (Gill et Fitzgerald, 1987 a et b). Ils seraient le résultat de la complexation plus importante du mercure dans les eaux littorales, où les concentrations en matière organique dissoute sont, en général, plus importantes (Cossa et Noel, 1987).

II.1.6– Chimie des eaux interstitielles (P, N, Mn, Fe, S)

Phosphore

Dans les eaux interstitielles, le phosphore dissous est représenté par PO_4^{3-} qui est sa forme la plus stable. Ce composé est produit essentiellement par la dégradation de la matière organique (Redfield *et al*, 1963). Dans les premiers centimètres carottés (Fig 22, 23, 24, 25) les teneurs en PO_4^{3-} sont faibles et pratiquement constantes par rapport aux niveaux plus profonds où elles augmentent rapidement. Avec la profondeur, du fait de la dégradation de la matière organique, les teneurs en phosphates augmentent.

Les concentrations moyennes sont les plus élevées dans la Rade des Trousses (comprises entre 1 et 293 μM) et les plus faibles dans les carottes de la vasière Ouest–Gironde (comprises entre 2 et 14 μM). Dans le Pertuis d'Antioche (Fig 24) les concentrations en phosphates varient entre 6 et 120 μM.

Figure 22: *Carottes prélevées dans la Rade des Trousses "RDT1 (■) et RDT2 (*)". Chimie des eaux interstitielles (les concentrations mesurées dans l'eau de fond sont indiquées à la profondeur 0 cm).*

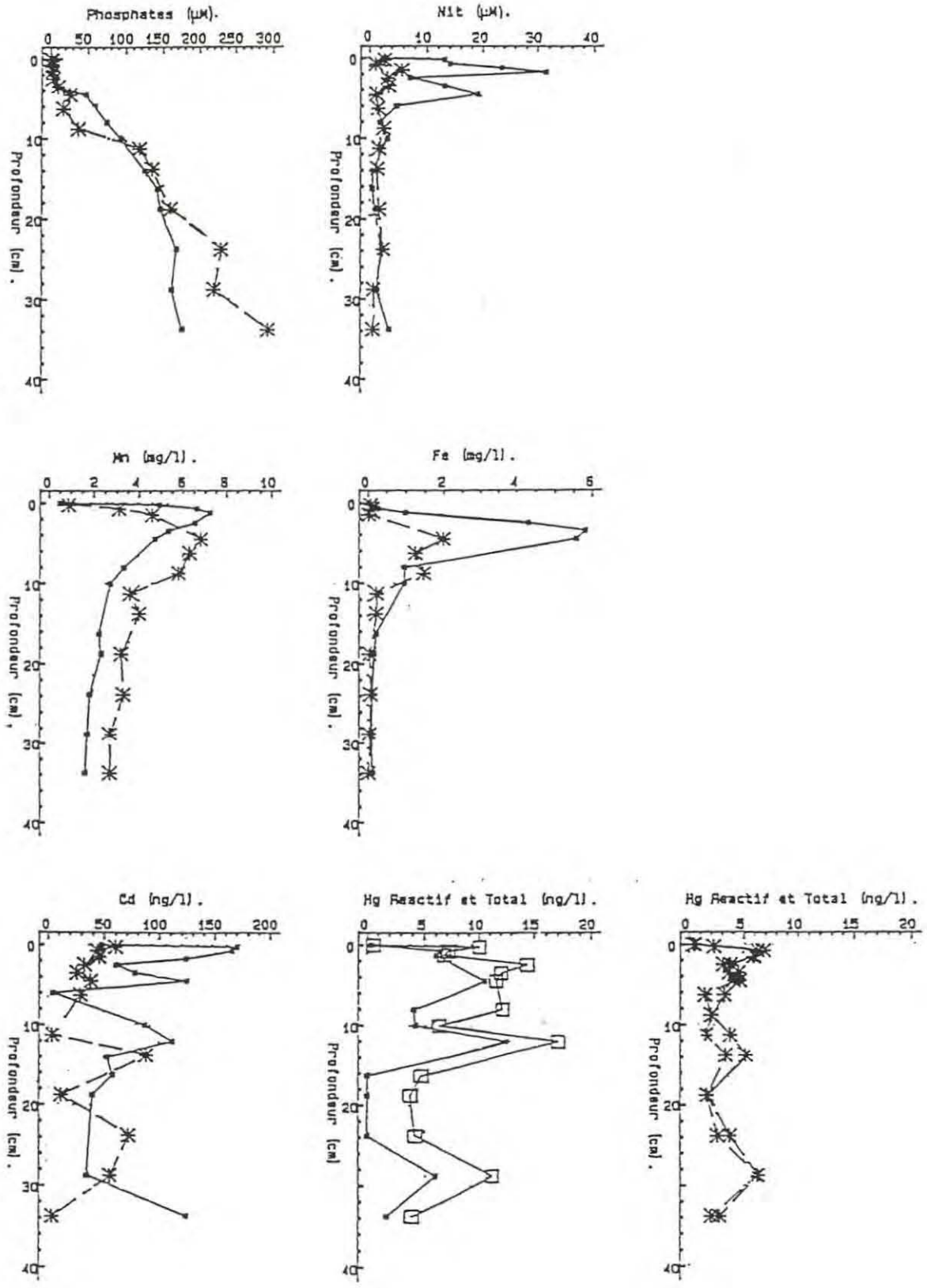


Figure 23: *Carottes prélevées dans la Rade des Trousses au cours d'un cycle de marée "RDTA (■), RDTB (+), RDTC (*), RDTD (□)". Chimie des eaux interstitielles (les concentrations mesurées dans l'eau de fond sont indiquées à la profondeur 0 cm).*

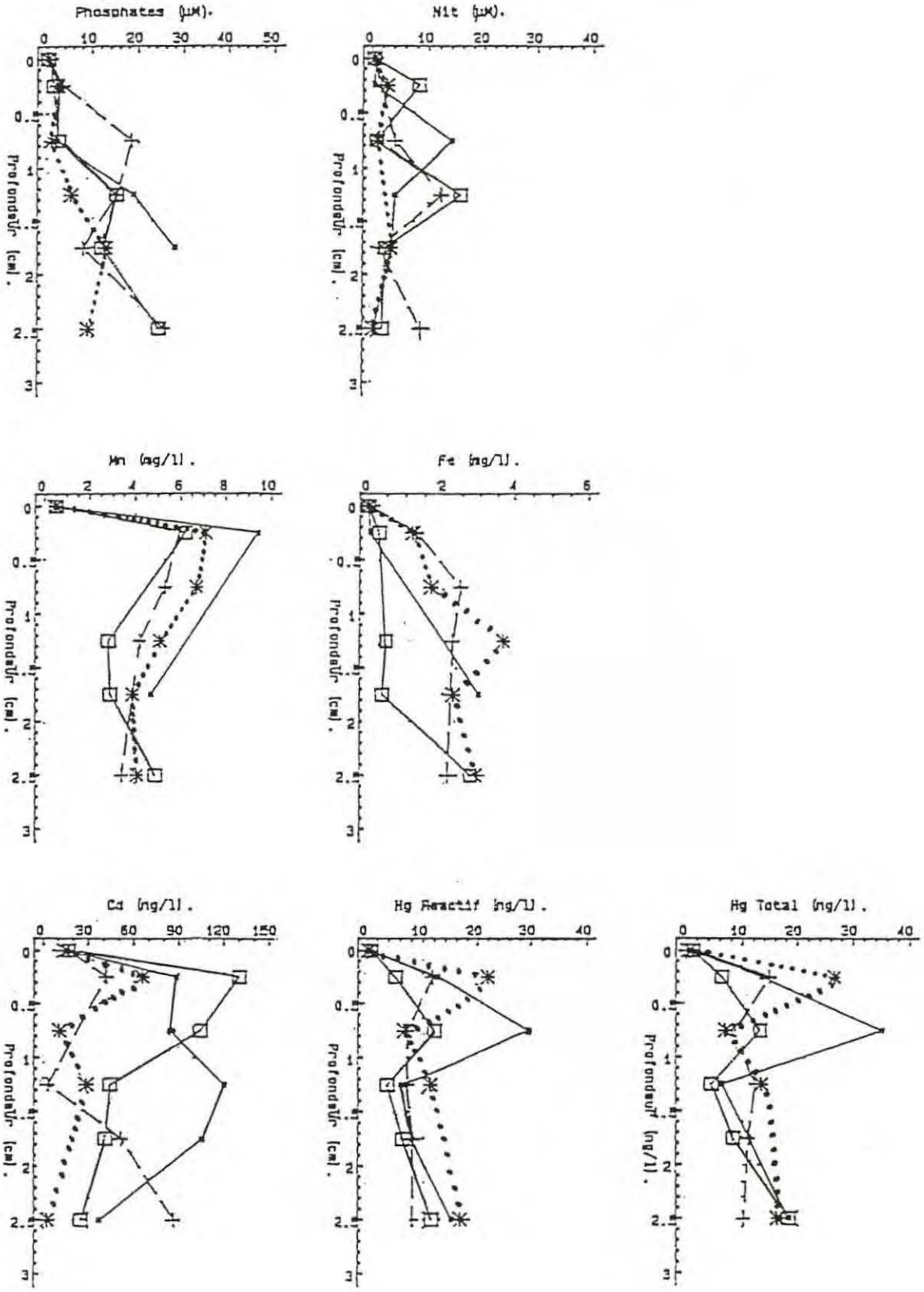


Figure 24: *Carotte prélevée dans le Pertuis d'Antioche "PA". Chimie des eaux interstitielles (les concentrations mesurées dans l'eau de fond sont indiquées à la profondeur 0 cm).*

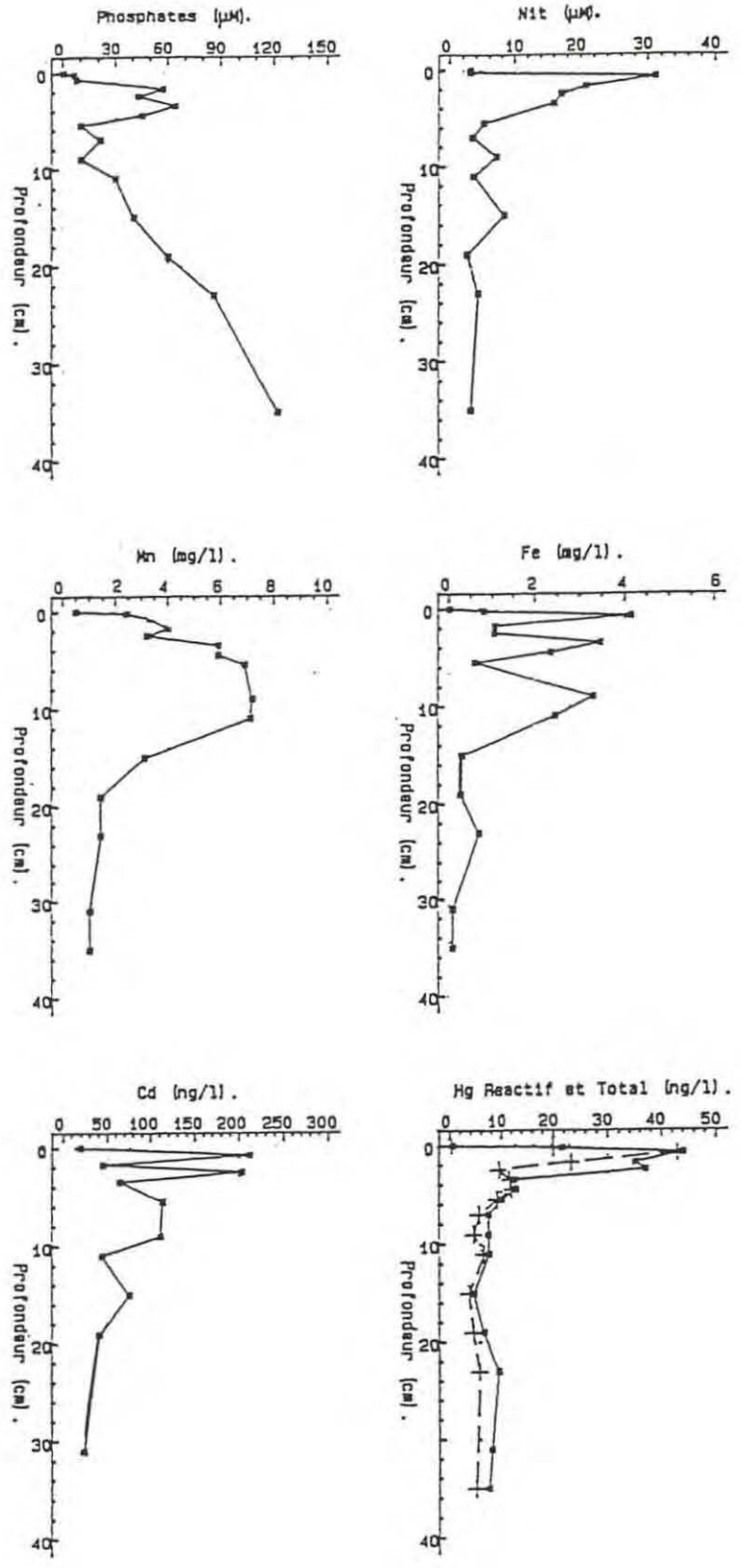
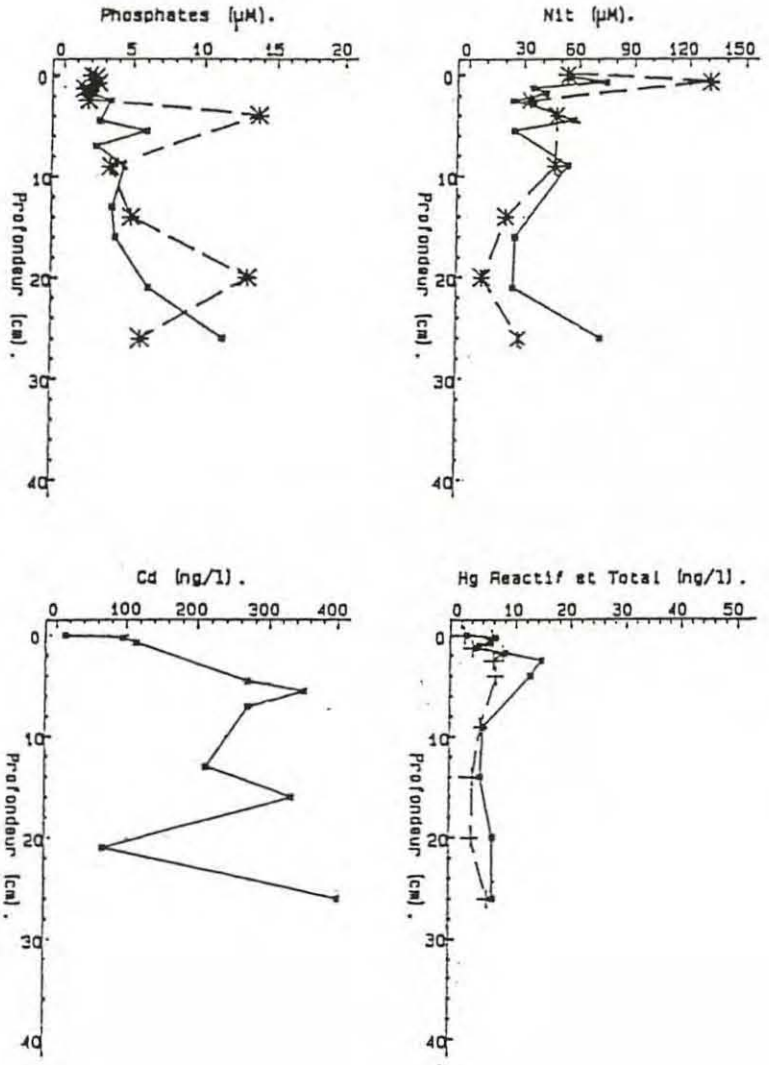


Figure 25: *Carottes prélevées dans la vasière Ouest-Gironde "VWG1 (1) et VWG2(*)". Chimie des eaux interstitielles (les concentrations mesurées dans l'eau de fond sont indiquées à la profondeur 0 cm).*



Azote

L'allure générale des profils de nitrates, pour tous les sites étudiés (Fig 22, 24, 25), est contrôlée par des réactions de nitrification en zone oxique et de réduction des nitrates en profondeur. Les données présentées sont en accord avec les résultats obtenus par d'autres travaux (Vanderborght *et al*, 1977b; Billen et Vanderborght, 1978).

Les concentrations moyennes en nitrates sont maximales dans les sédiments de la vasière Ouest–Gironde (Fig 25). Dans le Pertuis d'Antioche (Fig 24), les teneurs moyennes sont plus élevées que dans les carottes RDT1 et RDT2 (Fig 22) et c'est pour RDT2 que les concentrations moyennes en nitrates sont les plus faibles.

En profondeur, faute d'oxygène, les teneurs en NO^{3-} diminuent très rapidement pour atteindre des valeurs asymptotiques de l'ordre de 2 μM dans la Rade des Trousses et le Pertuis d'Antioche (Fig 22 et 24) et de 20 μM dans la Vasière Ouest–Gironde (Fig 25). Il est à noter que tous les profils montrent l'existence de pics en nitrates à différentes profondeurs: vers 4 cm pour RDT1; vers 24 cm pour RDT2; vers 9 et 15 cm pour PA et vers 4, 9 et 26 cm pour VWG1 et 2.

Le manganèse et le fer

La distribution du manganèse et du fer dans les sédiments est gouvernée par les réactions d'oxydoréduction qui modifient fondamentalement leur comportement géochimique. En milieu oxique, ces métaux forment des oxydes et des hydroxydes insolubles. Dans ces minéraux, le fer et le manganèse sont à l'état Fe^{3+} et Mn^{4+}. Leur réduction conduit à la formation d'espèces divalentes dissoutes, qui à saturation peuvent précipiter avec des sulfures ou des carbonates.

Les différentes carottes (Fig 22, 23, 24) montrent que la réduction du manganèse commence dès le premier centimètre, avant la réduction des nitrates. Le manganèse commence à précipiter très rapidement dans les carottes RDT1 et RDTA,B,C,D, respectivement vers 2 et 0,5 cm, tandis qu'il reste à des concentrations élevées jusqu'à 10 cm dans les carottes RDT2 et PA.

A l'exception de la carotte RDT2, le fer est réduit très rapidement, pratiquement en même temps que le manganèse. Pour la carotte RDT2, dans les deux premiers centimètres, les teneurs en fer dissous sont du même ordre que celles de l'eau de fond. Elles montrent que dans cet horizon cet élément n'est pas solubilisé, sa réduction commence en même temps que celle des nitrates. Cet élément précipite rapidement dans la carotte RDT1 (dès 4 cm), alors que pour les carottes RDT2 et PA les concentrations restent élevées jusqu'à 10 cm.

Dans la vasière Ouest–Gironde, nous ne disposons pas de données sur le fer et le manganèse dans les eaux interstitielles, mais les travaux de El Ghobary (1983) indiquent pour ce site que les concentrations en manganèse augmentent dans les cinq premiers centimètres, passant de 2 à 6 mg/l, puis diminuent en profondeur jusqu'à des valeurs de l'ordre de 0,5 mg/l entre 2 et 4 m de profondeur. En ce qui concerne le fer, les teneurs augmentent dans les vingt premiers centimètres passant de 0,2 à 2,3 mg/l. En profondeur, les plus faibles concentrations sont de l'ordre de 0,5 mg/l, mais il existe des niveaux où les teneurs sont supérieures à 2 mg/l.

Sulfates

Nous ne disposons pas de données sur les concentrations en sulfates dans les eaux interstitielles des sites étudiés, mais pour des carottes prélevées dans la baie de Marennes–Oléron et la vasière Ouest–Gironde, les travaux d'El Ghobary (1983) indiquent que les sulfates sont réduits à partir de 20 cm de profondeur dans les sédiments de la baie et dès 5 cm de profondeur dans ceux de la vasière. Ces profondeurs correspondent aux limites des zones de bioturbation déterminées précédemment.

La réduction des sulfates en profondeur est le résultat de leur l'utilisation par les bactéries sulfato–réductrices (*Desulfovibrio* par exemple) couplée à l'oxydation de la matière organique, quand les oxydants précédents ont été consommés. Dans ces sites, le gradient de diminution des sulfates est moins élevé dans les sédiments de la baie par rapport à ceux de la vasière.

II.1.7- Le cadmium et le mercure dans les eaux interstitielles

Le cadmium

Dans les carottes RDT1 et RDT2 (Fig 22), les teneurs les plus faibles sont de l'ordre de la limite de détection (4 ng/l), les plus fortes sont de l'ordre de 170 ng/l pour RDT1 (dans le premier centimètre), alors que pour RDT2, qui se caractérise par les concentrations moyennes les plus faibles, elles ne dépassent 50 ng/l que dans le premier demi centimètre et pour certains niveaux profonds. Ces deux carottes montrent ponctuellement de fortes variations des teneurs en profondeur qui marquent des phénomènes importants de remise en solution: vers 4,5, 12 et 34 cm pour RDT1; vers 14 et 24 cm pour RDT2. Dans les trois premiers centimètres carottés au cours d'un cycle de marée (Fig 23), les concentrations se situent entre celles mesurées dans les mêmes niveaux de RDT2 et RDT1, et présentent la même allure de diminution avec la profondeur.

Dans le Pertuis d'Antioche (Fig 24), les teneurs moyennes en cadmium, comprises entre 20 et 212 ng/l, sont plus élevées que dans les eaux interstitielles de la Rade des Trousses. Tout comme pour RDT1 et 2. l'allure générale de diminution des teneurs en fonction de la profondeur est perturbée par des niveaux où les concentrations sont élevées: vers 2,5 cm, entre 5 et 9 cm et vers 15 cm.

Quelque soit le site, les concentrations en cadmium dissous mesurées dans les eaux interstitielles, dès l'interface, sont plus élevées que dans les eaux de fond, ce qui montre que cet élément est solubilisé dans la colonne sédimentaire.

C'est dans les eaux interstitielles de la vasière Ouest-Gironde (Fig 25) que les teneurs moyennes en cadmium, supérieures à 60 ng/l et pouvant atteindre 400 ng/l, sont les plus élevées. De plus, dans ce site, l'évolution des concentrations en fonction de la profondeur ne montre pas nettement de diminution et la mise en solution du cadmium, à partir de l'interface, se fait jusqu'à des profondeurs importantes.

Les différents profils de cadmium dans les eaux interstitielles montrent une allure générale assez semblable dans le bassin de Marennes et le pertuis d'Antioche (Fig 22, 23, 24). Par rapport aux teneurs en cadmium dissous dans l'eau de fond, ils indiquent une solubilisation de cet élément dans les cinq premiers millimètres suivie d'une diminution des

concentrations avec la profondeur. Par contre, dans les sédiments de la vasière Ouest-Gironde, les concentrations restent élevées en profondeur (Fig 25).

Le mercure

La carotte RDT1 (Fig 22) se caractérise, comme pour le cadmium, par les plus fortes variations des teneurs en fonction de la profondeur (comprises entre 4 et 17 ng/l pour le mercure total) et la carotte RDT2 par les concentrations moyennes les plus faibles (comprises entre 2 et 7 ng/l). Dans les prélèvements d'été de la Rade des Trousses (Fig 23), les teneurs moyennes en mercure réactif et total (de 4 à 35 ng/l) dans les trois premiers centimètres sont, pour les mêmes niveaux, supérieures aux prélèvements d'hiver (RDT1 et 2).

C'est dans le Pertuis d'Antioche (Fig 24) que les concentrations moyennes, comprises entre 4,5 et 44 ng/l sont les plus élevées.

Dans la vasière Ouest-Gironde (Fig 25), les teneurs en mercure total sont comprises entre 3,5 et 14,5 ng/l.

Pour tous les sites étudiés, les concentrations en mercure dissous mesurées dans l'eau de fond sont inférieures à celles des eaux interstitielles (Fig 22, 23, 24, 25) ce qui met en évidence que cet élément est solubilisé dès l'interface, jusqu'à des profondeurs allant de 1 à 3 cm suivant les sites. Sous ces horizons, les concentrations en mercure réactif et total diminuent avec la profondeur. L'allure générale des profils est perturbée par quelques niveaux où les teneurs augmentent. Ceci est très net dans les carottes RDT1 et 2 (vers 12 et 29 cm pour RDT1; vers 14 et 29 cm pour RDT2). Pour tous les sites, les évolutions des teneurs en mercure réactif et total dans les sédiments sont pratiquement parallèles.

II.1.8- Calcul des flux à l'interface eau-sédiments

Flux de la colonne d'eau vers les sédiments

Seul le flux de particules est pris en compte car la quantité de cadmium et de mercure contenue dans l'eau emprisonnée lors de la sédimentation est négligeable par rapport à la

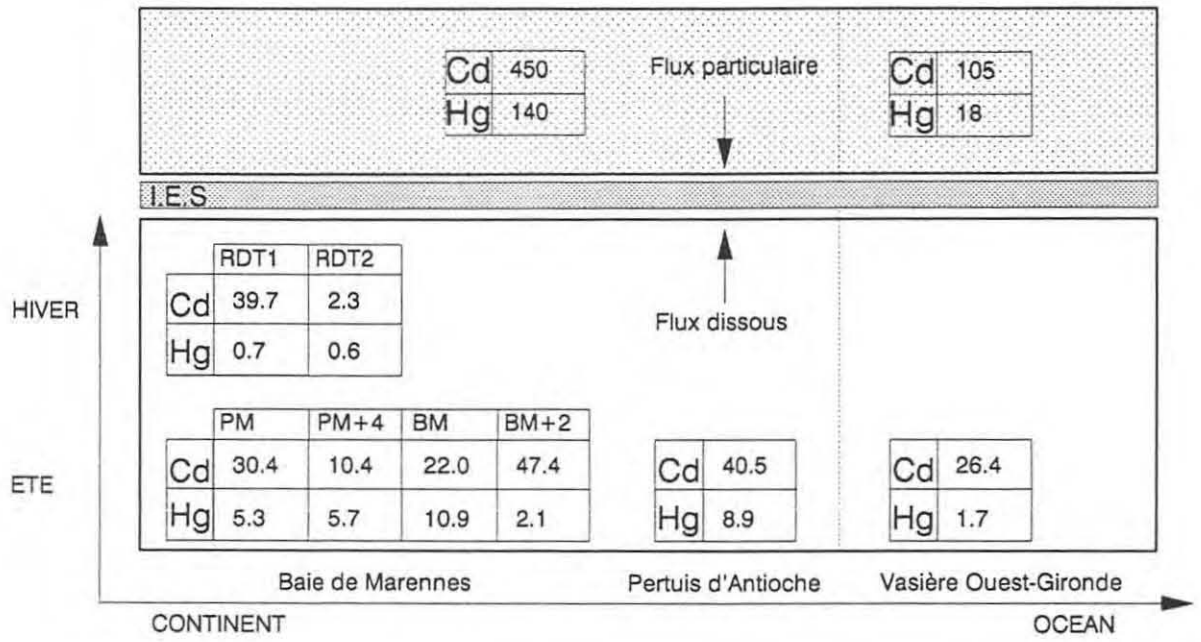


Figure 26: Flux de Cd et Hg (en ng/cm2.an) à l'Interface Eau-Sédiment
(les flux sous forme dissoute sont calculés en tenant compte uniquement de la diffusion moléculaire).

phase particulaire (cf 1ère Partie. III.1). Ces flux sont calculés pour les différents sites d'après le taux de sédimentation et la concentration en métal des particules qui se déposent. Dans la Rade des Trousses, le taux de sédimentation utilisé (1g/cm^2.an) est celui qui a été déterminé grâce aux profils de Pb-210 (Fig 17). Pour le Pertuis d'Antioche, du fait de la proximité du site, par rapport aux carottes de la Rade des Trousses, et d'après les gradients de la porosité (cf II.1.3), le taux du sédimentation est considéré du même ordre que dans la Rade des Trousses. Dans la vasière Ouest-Gironde, un taux moyen de l'ordre de 0,3 g/cm^2.an a été utilisé (Lesueur *et al*, 1989; Guary, Cossa et Baron, communication personnelle). Les flux particulaires ainsi calculés sont de l'ordre de 450 ng/cm^2.an pour le cadmium et de 140 ng/cm^2.an de mercure dans la baie de Marennes-Oléron et le pertuis d'Antioche (Fig 26). Dans la vasière Ouest-Gironde, où les taux de sédimentation et les concentrations métalliques des particules sont plus faibles, les flux sont de l'ordre de 105 ng/cm^2.an pour le cadmium et de 18 ng/cm^2.an pour le mercure (Fig 26).

Les flux du sédiment vers la colonne d'eau

Pour chaque site, les flux ont été calculés en tenant compte uniquement de la diffusion moléculaire. Les flux diffusifs ainsi calculés sont des flux minimaux, car ils ne tiennent pas compte des phénomènes de transport, induits par la bioturbation ou l'hydrodynamique, qui quantitativement peuvent être beaucoup plus importants que la diffusion moléculaire. Le calcul des flux diffusifs a été effectué, d'après la première loi de Fick appliquée aux sédiments (cf 1ère Part: Chapt III), à partir des gradients de concentration mesurés à l'interface et du coefficient de diffusion de l'élément considéré dans les sédiments (Tab 11). Ces coefficients sont calculés à partir des coefficients de diffusion dans l'eau libre (Li et Gregory, 1974) corrigés en fonction de la température des eaux de fond et de la tortuosité des sédiments (Ullman et Aller, 1982).

Tableau 11 : ***Coefficients de diffusion dans les sédiments utilisés (cm^2/s).***

	Cd, Hg, Fe	**Mn**	**NO_3^-**	**PO_4^{3-}**
RDT 1 et 2	3,2E-6	2,9E-6	8,6E-6	8,8E-6
RDTA,B,C,D PA	4,2E-6	3,8E-6	10,9E-6	9E-6
VWG 1 et 2	3,3E-6	3,1E-6	9,1E-6	7,7E-6

Tableau 12: *Flux diffusifs (Fd) calculés en tenant compte uniquement de la diffusion moléculaire (exprimés en ng/cm^2.an pour Cd et Hg; en mg/cm^2.an pour Fe et Mn; en pM/cm^2.an pour NO_3^- et PO_4^{3-}).*

	Cd	HgR	HgT	Mn	Fe	NO_3^-	PO_4^{3-}
RDT1	39,7	0,7	0,7	1,28	0,01	7,90	0,50
RDT2	2,3	0,6	0,6	0,12	0,02	0,39	0,80
RDTA	30,4	5,0	5,3	3,45	0,02	4,65	2,20
RDTB	10,4	4,5	5,7	2,09	0,53	1,24	3,00
RDTC	22,0	9,0	10,9	2,56	0,50	2,40	1,20
RDTD	47,4	1,8	2,1	2,21	0,12	8,10	1,00
PA	40,5	8,3	8,9	0,74	0,33	9,64	5,50
VWG1	26,4	-	-	-	-	5,91	0,16
VWG2	-	1,6	1,7	-	-	22,00	0,29

Les résultats (Fig 26 et Tab 12) indiquent que dans la baie de Marennes les flux diffusifs sont en moyenne plus faibles en hiver, ce qui est très net pour le mercure et le fer. Pour la même période (été), les flux de cadmium et de mercure diminuent de la baie de Marennes à la vasière Ouest-Gironde (Fig 26), tandis que les flux de nitrates montrent plutôt une tendance inverse.

II.2- Discussion

II.2.1- Caractérisation des milieux étudiés et origine des dépôts

Les principales caractéristiques sédimentologiques (Tab 13) montrent que dans toutes les zones étudiées se déposent des silts fins. Dans le Pertuis d'Antioche sédimente le matériel le plus fin. Son origine marine se marque par les teneurs en carbonates et strontium qui sont les plus élevées. Dans la vasière Ouest-Gironde, les sédiments sont les plus grossiers. Leurs

teneurs en carbonates et strontium, qui sont les plus faibles par rapport au autres sites, et les forts pourcentages de fer confirment l'origine continentale des particules qui à déjà été mise en évidence par différents travaux (Castaing *et al*, 1971; Carbonel *et al*, 1972; Jouanneau *et al*, 1989). Les dépôts de la Rade des Trousses ont des caractéristiques intermédiaires. Ils résultent d'apports continentaux, comme l'indiquent les fortes teneurs en COP et manganèse, auxquels s'ajoutent des matériaux d'origine marine (Gonzalez *et al*, 1991b).

Dans tous les sites, les teneurs en soufre particulaire (Fig 13, 14, 15, 16) augmentent avec la profondeur marquant ainsi des conditions anoxiques qui conduisent à la précipitation de sulfures. Les concentrations moyennes en phosphore, qui diminuent avec la profondeur, indiquent la dégradation de la matière organique de plus en plus importante avec l'enfouissement. L'allure générale des profils de COP montre le même phénomène si l'on fait abstraction des variations de la granulométrie qui augmentent ou diminuent les pourcentages en COP.

Dans la Rade des Trousses et le Pertuis d'Antioche, les flux de matière au sédiment sont de l'ordre de 1 g/cm^2.an. Dans la vasière Ouest-Gironde, les taux de sédimentation dans la zone étudiée sont de l'ordre de 0.3 g/cm^2.an (Lesueur *et al*, 1989; Guary, Cossa et Baron, communication personnelle).

Tableau 13 : ***Moyennes des principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques des sédiments carottés (RDT: moyenne de toutes les carottes effectuées dans la Rade des Trousses, VWG: moyenne des deux carottes effectuées dans la vasière Ouest-Gironde) et normalisation des teneurs moyennes en cadmium et mercure particulaire.***

	RDT	PA	VWG
Médiane (μm)	14	11	17
COP(%)	1	1	0,8
CaCO3(%)	16	19,5	10,8
Sr(μg/g)	371	432	313
Fe(%)	2,8	2,7	3,1
Mn(ug/g)	515	468	413
Cd(ug/g)	0,34	0,24	0,18
Hg(ug/g)	0,1	0,06	0,05

Suite du tableau →

Suite du tableau 13: *Normalisation des teneurs en cadmium et mercure par rapport au COP et à la médiane.*

	RDT	PA	VWG
Cd/COP	0,34	0,24	0,23
Cd*Méd	4,76	2,64	3,06
Hg/COP	0,1	0,06	0,06
Hg*Méd	1,4	0,66	0,85

Les sédiments de tous les sites sont perturbés sur une épaisseur de 15 cm dans la Rade des Trousses et le Pertuis d'Antioche, et de 5 cm dans la vasière Ouest-Gironde. L'épaisseur de la zone de bioturbation déterminée est en accord avec les résultats de Jouanneau *et al* (1989). Il est à noter que dans la Rade des Trousses, à une cinquantaine de mètres près, d'après les profils de porosité et les données radio-isotopiques, l'intensité de cette perturbation est différente et doit être le résultat d'une activité bioturbatrice plus importante dans le site RDT2. La perturbation des dépôts mise en évidence aura une influence directe sur les processus chimiques se déroulant dans la colonne sédimentaire et sur l'importance des flux d'éléments dissous des sédiments vers la colonne d'eau.

II.2.2- Distribution et évolution des teneurs en métaux particulaires des sédiments carottés

Du fait de la granulométrie moyenne des sédiments et de l'influence des apports continentaux, les concentrations moyennes en cadmium, mercure et manganèse (Tab 13) sont les plus élevées dans la Rade des Trousses et les plus faibles dans la vasière Ouest-Gironde. Le fer fait exception, pouvant être associés aux apports girondins, les pourcentages moyens sont les plus élevés dans la vasière Ouest-Gironde. Dans la Rade des Trousses et le Pertuis d'Antioche, les teneurs en fer sont du même ordre. La normalisation des concentrations moyennes en cadmium et mercure par rapport à la médiane et aux pourcentages en COP (Tab 13) montre que dans la vasière Ouest-Gironde sédimente du matériel dont les teneurs en mercure et cadmium sont relativement élevées par rapport à leur granulométrie et leur teneur en COP. Ces teneurs élevées serait le résultat de l'origine "girondine" des dépôts de la vasière.

Pour l'ensemble des sites carottés, les variations majeures des concentrations en métaux sont contrôlées par la granulométrie des sédiments, le pourcentage en COP, la teneur en carbonates. Les fortes teneurs sont associées aux niveaux les plus fins et les plus riches en

Tableau 14 : *Matrices de corrélation des variables mesurées dans la phase particulaire des sédiments carottés (seuls les coefficients dont la valeur absolue est supérieure à 0.5 sont représentés).*

Rade des Trousses 1

	Médiane	$CaCO_3$	Sr	COP	Mn	Fe	Cd
Hg							
Cd							
Fe					0,87		
Mn							
COP		−0,52	−0,68				
Sr		0,69					
$CaCO_3$							

Rade des Trousses 2

	Médiane	$CaCO_3$	Sr	COP	Mn	Fe	Cd
Hg	−0,63	−0,59	0,56		0,64	0,56	0,67
Cd		−0,65			0,54	0,68	
Fe	−0,66			0,68	0,77		
Mn	−0,74			0,72			
COP	−0,66						
Sr							
$CaCO_3$	0,50						

Suite du tableau →

Suite du tableau 14

Pertuis d'Antioche

	Médiane	$CaCO_3$	Sr	COP	Mn	Fe	Cd
Hg	−0,63			0,60	0,63	0,71	
Cd							
Fe	−0,83	−0,62	−0,80	0,91	0,90		
Mn	−0,66	−0,82	−0,78	0,88			
COP	−0,77	−0,70	−0,87				
Sr	0,67	0,84					
$CaCO_3$							

Vasière Ouest–Gironde 1

	Médiane	$CaCO_3$	Sr	COP	Mn	Fe	Cd
Hg	−0,80			0,62		0,87	
Cd							
Fe	−0,70	−0,59		0,65			
Mn							
COP	−0,72						
Sr							
$CaCO_3$							

Vasière Ouest–Gironde 2

	Médiane	$CaCO_3$	Sr	COP	Mn	Fe	Cd
Hg	−0,55					0,77	0,59
Cd					0,68	0,67	
Fe	−0,61			0,57			
Mn		0,82					
COP							
Sr							
$CaCO_3$							

COP, alors que les concentrations élevées en carbonates diminuent les teneurs en métaux. Mais, les coefficients de corrélation des teneurs en métaux avec les différentes variables (Tab 14), pour chaque site, montrent que des paramètres autres que les caractéristiques des sédiments gouvernent les concentrations en métaux particulaires. De plus, pour deux carottes issues d'un même site (RDT1 et 2. VWG1 et 2) les corrélations métal–variable peuvent être très différentes et ne peuvent être expliquées par des variations de la nature des apports au sédiment.

Néanmoins, ces données indiquent que les concentrations en mercure particulaire sont, mis à part pour RDT1, corrélées aux facteurs qui contrôlent les capacités d'adsorption des particules (médiane, COP, fer, manganèse) et pour lesquels cet élément à beaucoup d'affinité. Le cadmium par contre ne montre pas de corrélation avec ces différentes variables. Ce fait a aussi été mis en évidence précédemment (cf chapitre I) pour les sédiments de surface de la baie de Marennes et pourrait être expliqué par le fait que le cadmium dans les sédiments serait associé à une fraction qui n'est prise en compte par aucune des variables mesurées. Ces résultats sont le reflet du comportement géochimique différent, dans la colonne d'eau et dans les sédiments, de ces deux éléments. Le mercure intègre la colonne sédimentaire associé, par des phénomènes d'adsorption ou de complexation, à la matière organique particulaire ou à des oxydes et hydroxydes de manganèse et de fer. Le cadmium arrive à l'interface associée à une phase différente et qui pourrait être issue de son recyclage par le phytoplancton dans la colonne d'eau (restes organiques, pelotes fécales).

La différence entre les profils de cadmium et de mercure dans la phase solide, observée pour la plupart des carottes, peut être en partie expliquée par les variations temporelles des flux au sédiment de ces deux éléments. Dans la baie de Marennes, une étude précédente (Gonzalez *et al*, 1991a) montre qu'au début des années 70, l'accroissement des activités industrielles dans la région a augmenté les flux au sédiment de ces deux métaux. En ce qui concerne le cadmium, cette augmentation s'est poursuivie jusqu'à nos jours, tandis que pour le mercure, les flux ont diminué de façon notable au début des années 80.

Dans le Pertuis d'Antioche (Fig 20), la diminution très nette des teneurs en cadmium particulaire dans les dix derniers centimètres carottés, malgré une granulométrie plus fine des sédiments, pourrait être le résultat d'une période d'apports de cadmium au sédiment plus faibles ou la conséquence de réactions diagénétiques, comme la mise en solution du cadmium particulaire en profondeur. D'autres indices mettent en évidence le rôle des réactions diagénétiques dans la distribution des métaux dans la colonne sédimentaire: les enrichissements à l'interface en fer et manganèse pour RDT1 (Fig 18), en manganèse pour VWG1 et 2 (Fig 21); l'augmentation en profondeur des teneurs en soufre particulaire résultant

de la précipitation de sulfures avec lesquels le cadmium et le mercure peuvent coprécipiter. De plus, les profils des différents éléments dosés dans les eaux interstitielles témoignent de réactions liées à la diagenèse.

Ces différents résultats montrent que si dans l'ensemble ce sont les caractéristiques sédimentologiques et géochimiques des particules déposées qui contrôlent les variations majeures des teneurs en éléments métalliques, les profils sont aussi, pour un site donné, la résultante d'autres phénomènes comme les variations temporelles des flux au sédiment et les processus diagénétiques. En zone littorale, du fait de la variabilité spatiale et temporelle des apports d'origine continentale, de l'influence des activités humaines et des forts apports de matière organique, dont la dégradation est le principal agent des réactions diagénétiques, c'est l'ensemble des ces différents facteurs qui régit la distribution des métaux traces dans la colonne sédimentaire. De plus, dans ces milieux, la bioturbation et l'hydrodynamique mélangent ou érodent les dépôts, rendant plus complexe l'interprétation des profils sédimentaires, pour lesquels le parallèle profondeur–temps ne sera pas toujours possible à faire.

II.2.3– Facteurs contrôlant les processus diagénétiques et la chimie des eaux interstitielles

Les différents éléments dosés dans les eaux interstitielles fournissent des informations sur les conditions chimiques régnant dans la colonne sédimentaire et les réactions qui s'y produisent. Ces données servent de base à l'interprétation des processus diagénétiques dont la clé est la dégradation de la matière organique au cours de son enfouissement.

Effet du flux de matière organique au sédiment, de la température et des concentrations en oxygène à l'interface

Le gradient d'augmentation des teneurs en phosphates en fonction de la profondeur est le plus élevé dans les carottes RDT1 et 2 (Fig 22) et le plus faible dans la vasière Ouest–Gironde (Fig 25). Cette évolution reflète la plus grande quantité de matière organique qui se dépose dans la baie de Marennes par rapport à la vasière Ouest–Gironde et au Pertuis d'Antioche. Pour le même site en été (Fig 23), dans les trois premiers centimètres les teneurs en phosphates, ainsi que leur gradient d'augmentation, sont plus élevées qu'en hiver (RDT1 et

2). Ce résultat met en évidence l'influence de la température sur la dégradation de la matière organique par les bactéries. La température de l'eau mesurée prés du fond était de 10°C en hiver et de 20°C en été.

Les faibles concentrations en phosphates mesurées dans les eaux interstitielles à proximité de l'interface pour tous les sites peuvent être attribuées au fait qu'en zone oxique PO_4^{3-} peut s'adsorber sur des minéraux argileux (Weaver et Wampler, 1972), sur des oxydes de fer, former des minéraux authigènes comme l'apatite (Ca5(PO4)3(OH,F)) et la vivianite (Fe3(PO4)2.8H2O). Ces niveaux sont de l'ordre de 2 cm pour RDT1 et 2 (Fig 22) et la vasière Ouest–Gironde (Fig 25), alors qu'ils ne sont que de l'ordre de 1 cm pour RDTA, B, C, D (Fig 23) et le Pertuis d'Antioche (Fig 24). Ils sont en accord avec l'épaisseur des zones de nitrification des différents sites carottés. L'épaisseur de ces zones indique la profondeur de pénétration de l'oxygène dans les sédiments, qui est fonction du pourcentage en O_2 dans l'eau de fond, des taux de dégradation aérobie de la matière organique et de l'intensité des phénomènes de perturbation biologique ou physique. En hiver (Fig 22), pour les deux carottes prélevées, cette épaisseur est de 2 cm tandis qu'en été, au même endroit (Fig 23) et dans le Pertuis d'Antioche (Fig 24), elle est de l'ordre de 1 cm. Cette différence est expliquée, tout comme pour les phosphates, par l'accroissement de la température en été (20°C), qui augmente l'activité bactérienne, diminuant ainsi plus rapidement les teneurs en O_2 dans les sédiments. Pour la Vasière Ouest–Gironde (Fig 25), la zone de nitrification est aussi de l'ordre de 1 cm. Ici, la température des eaux (12°C) ne peut expliquer cette épaisseur moindre qui doit être le résultat d'un pourcentage en O_2 des eaux de fond plus faible.

Les teneurs moyennes en nitrates, plus élevées dans les sédiments du Pertuis d'Antioche par rapport à celles mesurées dans les carottes RDT1 et 2 mettent aussi en évidence le rôle de la température sur l'activité nitrifiante. Mais, les concentrations moyennes sont maximales dans les sédiments de la vasière Ouest–Gironde où la température des eaux de fond n'est que de 12°C. Ces teneurs élevées seraient le résultat des très fortes concentrations en nitrates des eaux de fond de ce site (Tab 10).

Effet de la bioturbation

La différence entre les concentrations en nitrates mesurées dans les carottes RDT1 et 2 (Fig 22) ne peut être expliquée ni par une différence de quantité ou de qualité de la matière organique qui se dépose, ni par des différences de température ou de pourcentage en oxygène des eaux de fond. RDT2 se caractérise, mis à part le pic de NO_3^- vers 2 cm par la grande

homogénéité des concentrations tout au long de la carotte. Cette homogénéisation peut être le résultat du taux de bioturbation des sédiments qui est plus élevée dans ce site. Une des conséquences de ce mécanisme est le mélange des eaux interstitielles des niveaux inférieurs, appauvries en $NO3^-$, avec celles de la zone de nitrification. Le même processus est mis en évidence par les différences de concentrations moyennes en fer, manganèse cadmium et mercure des eaux interstitielles observées pour les carottes RDT1 et 2 (Fig 22). De plus, cette différence d'intensité de la bioturbation entre les deux sites se marque aussi par une profondeur de pénétration de l'oxygène plus élevée pour RDT2 comme l'indique l'absence de réduction du fer dans les deux premiers centimètres carottés.

Les pics en nitrates constatés, à différentes profondeurs, pour tous les sites carottés peuvent être liés soit à des apports ponctuels d'O_2 ou de $NO3^-$ amenés de la colonne d'eau par l'intermédiaire de l'activité biologique (tubes de vers par exemple), soit à des niveaux où la quantité et la qualité de matière organique a conduit à un état de dénitrification moins avancé.

Formation de minéraux authigènes

La formation de minéraux authigènes dans les sédiments, à partir d'éléments des eaux interstitielles, est mise en évidence par la diminution avec la profondeur des concentrations en fer et manganèse dans les eaux interstitielles et l'augmentation des teneurs en soufre observée pour toutes les carottes, laquelle est l'indice de la précipitation, en milieu anoxique, de sulfures produits par la réduction des sulfates. Ces sulfures peuvent précipiter avec le manganèse et le fer pour former des minéraux comme MnS, FeS, ou FeS_2 qui est le sulfure le plus abondant des sédiments anoxiques (Goldhaber et Kaplan, 1974; Berner, 1984). Dans le cas du manganèse, ce serait plutôt la précipitation de $MnCO_3$ qui contrôlerait sa concentration (Morgan, 1967). D'après El Ghobary (1983), les calculs du degré de saturation en $MnCO_3$ des eaux interstitielles de carottes provenant de la baie de Marennes et de la vasière Ouest-Gironde confirment cette hypothèse. Les travaux de El Ghobary (1983) indiquent que dans la vasière Ouest-Gironde, les fortes concentrations en fer rencontrées dans les eaux interstitielles des niveaux profonds sont plus élevées que celles qui résulteraient d'un équilibre avec des sulfures précipités (FeS, FeS_2). Ces teneurs élevées de fer dissous pourraient être attribuées à la formation de complexes avec des agents dont les capacités complexantes, vis-à-vis des métaux traces, sont très fortes: disulfures, polysulfures (Gardner, 1974; Jacobs et Emerson, 1982; Emerson, 1983) ou composés organiques (Rashid et Leonard, 1973). Dans ce site, ces phénomènes de solubilisation en profondeur ne se produisent pas pour le manganèse

dont les concentrations diminuent régulièrement avec la profondeur du fait de la précipitation sous forme de carbonates.

Effet de l'hydrodynamique

Les quatre carottes effectuées au cours d'un cycle de marée indiquent une grande variabilité, dans le premier centimètre, des teneurs des différents éléments dosés dans les eaux interstitielles (Fig 23). Ces variations ne peuvent être expliquées par des différences d'ordre sédimentologique, les principales caractéristiques de la phase particulaire (Fig 14) ne variant pas de façon significative pour les quatre profils. Dans le site étudié (Rade des Trousses), les profondeurs moyennes sont faibles (de l'ordre de 10 m) et l'hydrodynamique pourrait avoir un effet non négligeable sur les échanges à l'interface. Les évolutions des concentrations des différents éléments dosés dans les eaux interstitielles des premiers centimètres carottés pourraient être le résultat de l'effet des courants de marée.

Booij (1989) a étudié le rôle de l'hydrodynamique, en terme de vitesse de circulation de l'eau au-dessus du sédiment, sur les flux d'oxygène à l'interface. Ces travaux montrent que quand la vitesse de circulation augmente, la profondeur de pénétration de l'oxygène dans les sédiments et sa concentration à l'interface sont plus élevées. Les évolutions des concentrations des différents éléments dosés dans les eaux interstitielles pourraient être expliquées, en partie, par ces variations des teneurs en oxygène qui modifient les conditions redox dans les sédiments superficiels. Les mécanismes qui pourraient en être responsables seraient, du fait de l'augmentation de la vitesse des courants: la diminution de la microcouche benthique et l'augmentation de la circulation de l'eau dans les pores et les terriers. De plus, pour des vitesses du courant élevées, les sédiments peuvent être érodès. La libération des eaux interstitielles lors des périodes d'érosion pourra augmenter de façon notable les flux de cadmium et de mercure sous forme dissoute vers la colonne d'eau.

Les enregistrements en continu de la vitesse du courant, effectués lors des carottages sur un cycle de marée (Fig 27), montrent que les carottes RDTA et C ont été prélevées lors des étales de pleine et de basse mer. Ces carottes sont représentatives des conditions physico-chimiques à l'interface, après une période de dépôt et avant une période (représentée par la carotte RDTD) au cours de laquelle la vitesse qui augmente près du fond pourrait induire une oxydation des niveaux de surface et une diminution du taux de déposition.

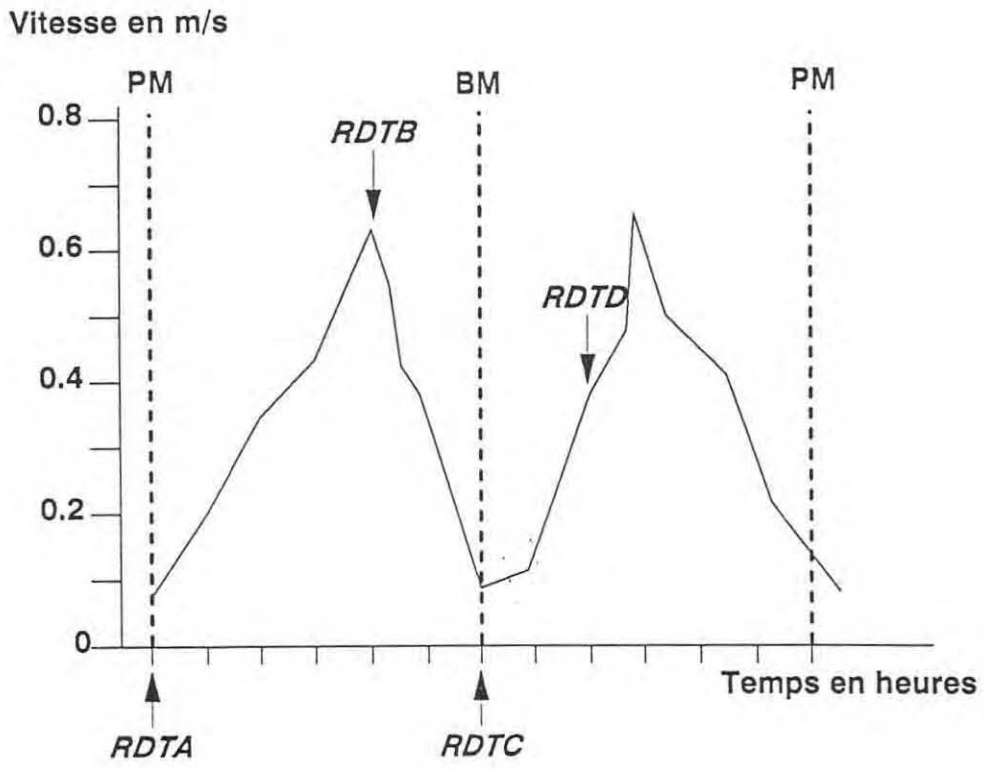


Fig 27: Vitesse des courants dans la Rade des Trousses lors des carottages (coefficient de marée: 72).

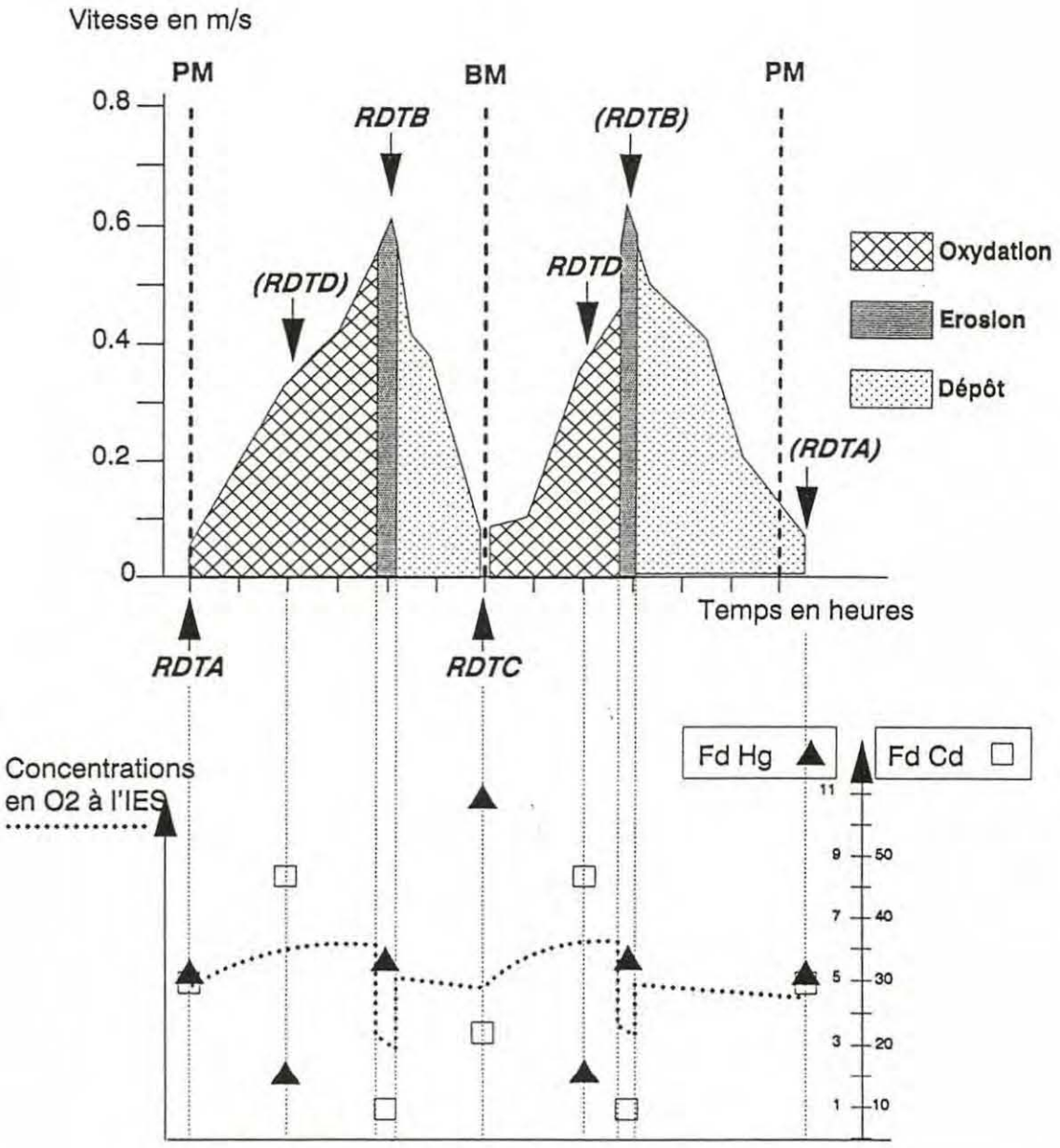


Fig 28: Schématisation des principaux processus, liés à l'hydrodynamique, qui affectent la composition des eaux interstitielles et les flux de matière à l'interface eau-sédiments (Fd: flux diffusif en ng/cm2.an).

Figure 29: *Evolution des concentrations en <u>manganèse</u> dans les eaux interstitielles au cours d'un cycle de marée (ox: oxydation; E: érosion; D: dépôt). "RDT A, B, C, D": carottes prélevées dans la Rade des Trousses au cours d'un cycle de marée (cf fig 28).*

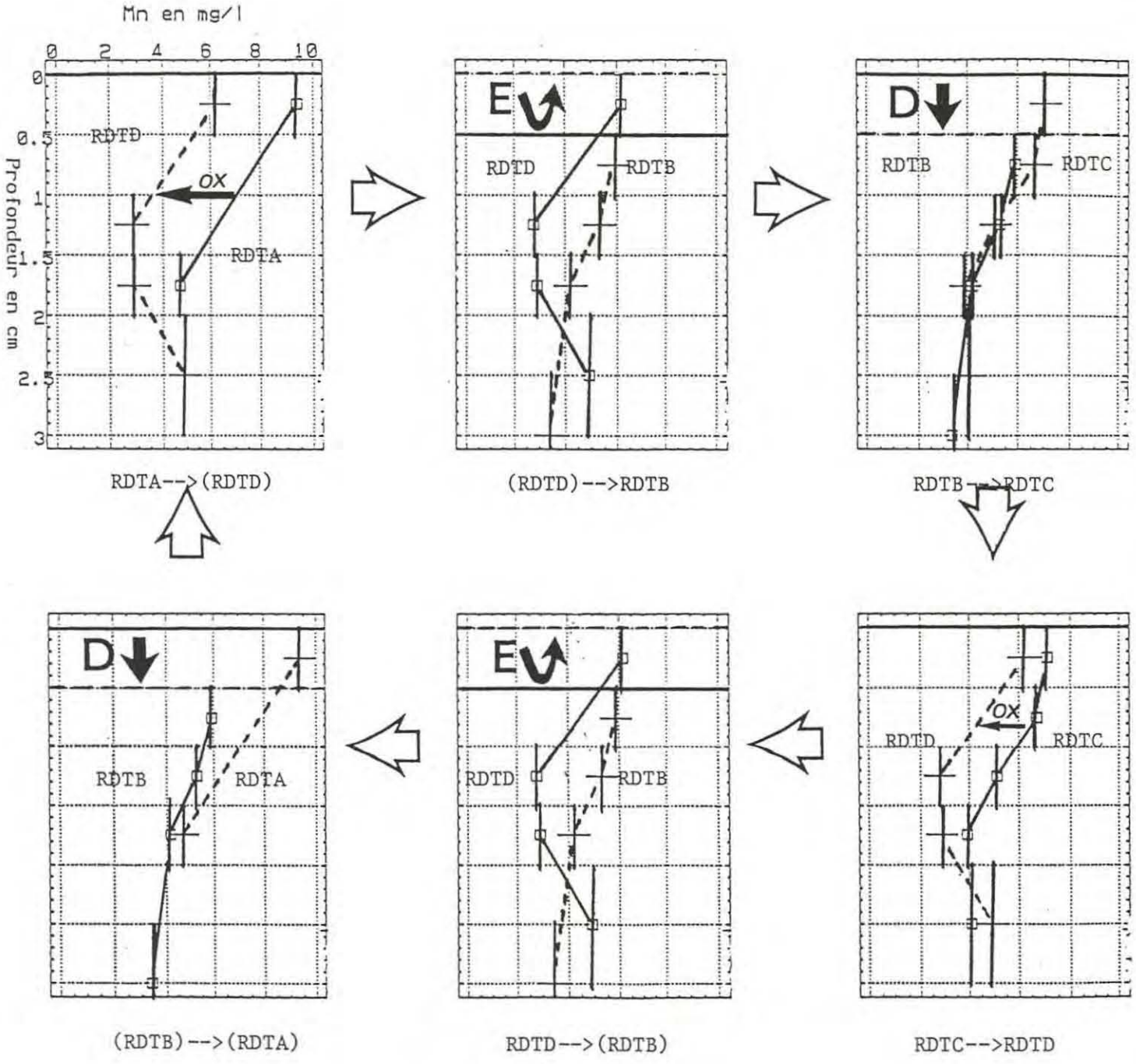


Figure 30: *Evolution des concentrations en <u>fer</u> dans les eaux interstitielles au cours d'un cycle de marée (ox: oxydation; E: érosion; D: dépôt). "RDT A, B, C, D": carottes prélevées dans la Rade des Trousses au cours d'un cycle de marée (cf fig 28).*

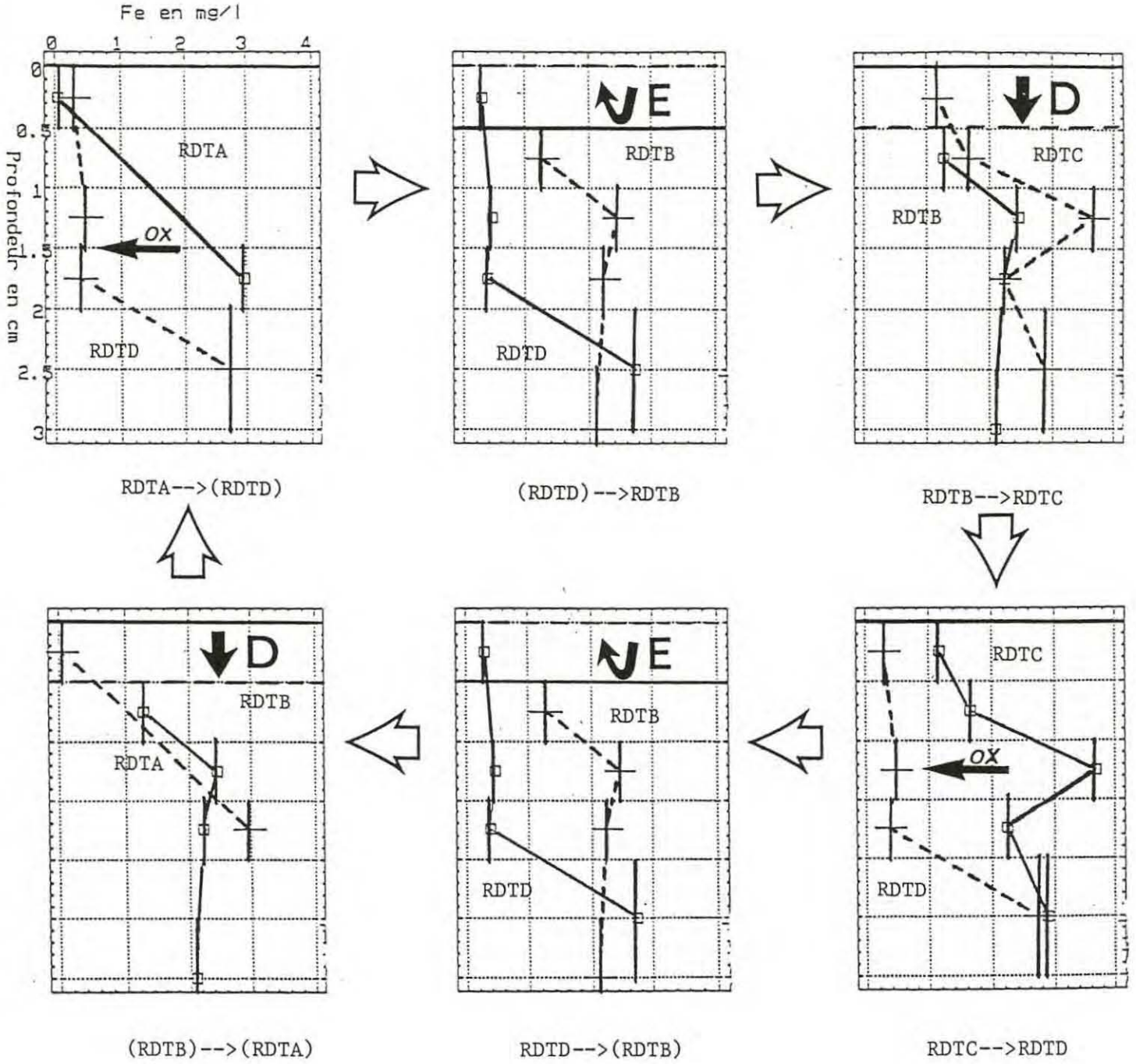


Figure 31: *Evolution des concentrations en <u>mercure</u> dans les eaux interstitielles au cours d'un cycle de marée (E: érosion; D: dépôt). "RDT A, B, C, D": carottes prélevées dans la Rade des Trousses au cours d'un cycle de marée (cf fig 28).*

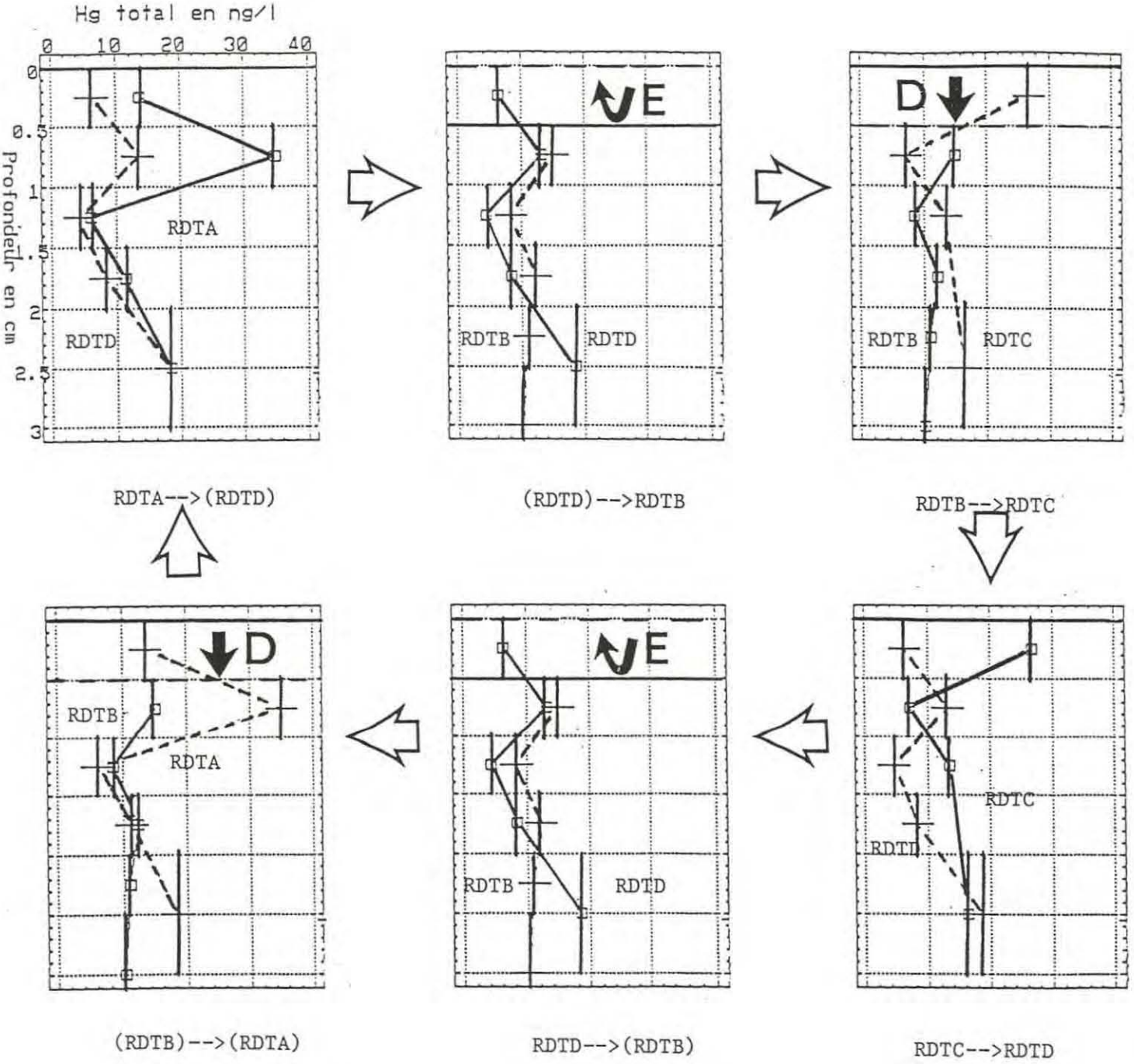
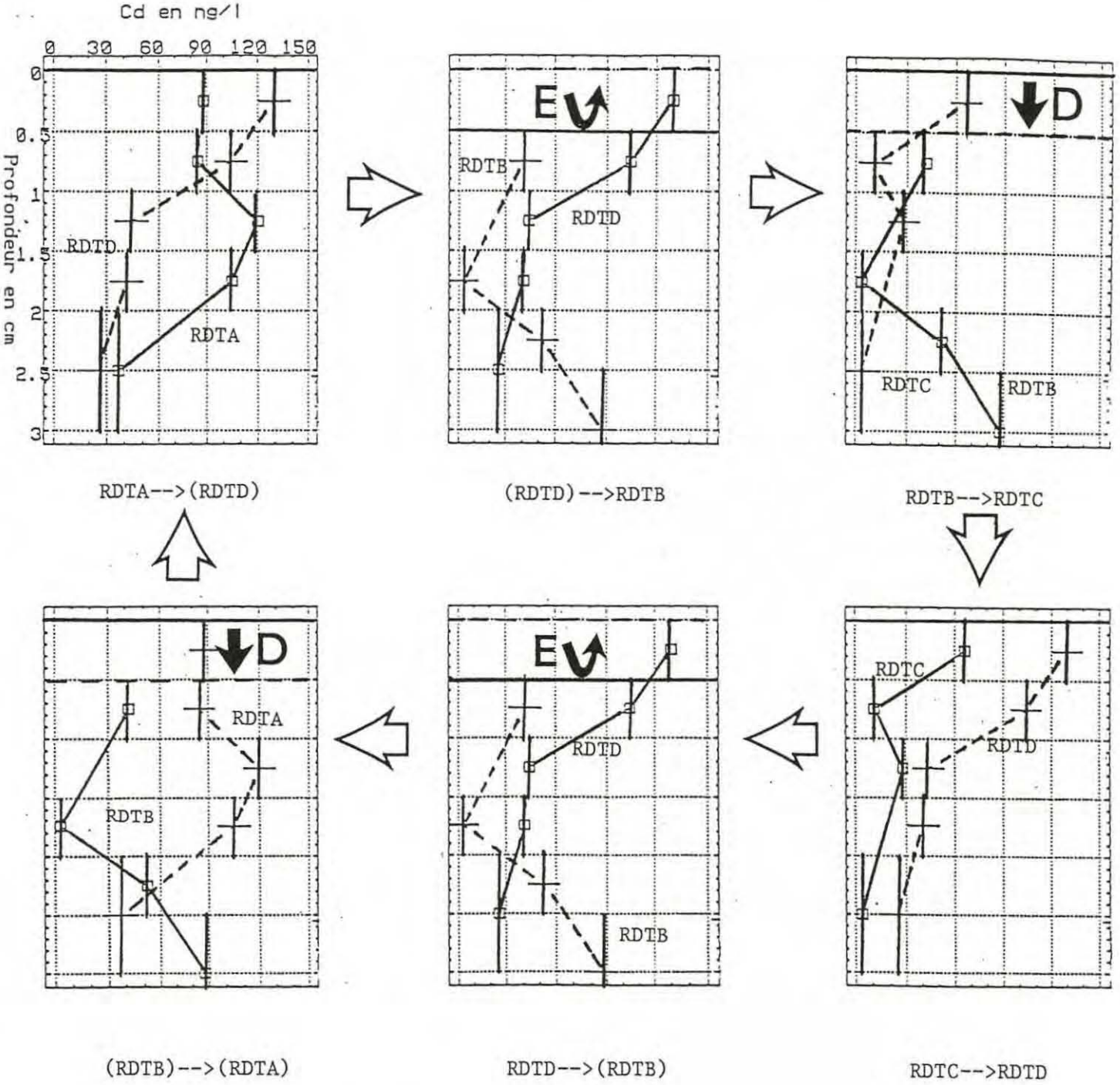


Figure 32: *Evolution des concentrations en cadmium dans les eaux interstitielles au cours d'un cycle de marée (E: érosion; D: dépôt). "RDT A, B, C, D": carottes prélevées dans la Rade des Trousses au cours d'un cycle de marée (cf fig 28).*



L'augmentation du courant pourrait conduire jusqu'à l'érosion des sédiments superficiels dont la carotte RDTB serait représentative. L'érosion des sédiments est une fonction de la vitesse des courants et des caractéristiques rhéologiques et sédimentologiques des dépôts. Dans la Rade des Trousses, d'après les teneurs en eau des sédiments, leur densité et leur porosité, il est possible de calculer la vitesse nécessaire, à un mètre du fond, pour éroder ces dépôts de type cohésif. La vitesse calculée, de l'ordre de 1 m/s, est supérieure aux vitesses maximales mesurées lors des carottages (Fig 27). Cette évaluation ne tient pas compte des effets de la houle et du vent qui pourraient augmenter de façon notable l'érosion des sédiments, mais indique que les périodes d'érosion doivent être très courtes, associées aux vitesses maximales que l'on rencontre vers la mi-marée montante et descendante.

D'après ces données nous pouvons schématiser les principaux processus, liés aux variations de la vitesse du courant au niveau du fond, qui affectent les flux de matière et les concentrations en oxygène à l'interface (Fig 28). Afin de valider ces hypothèses, les profils du fer et du manganèse dans les eaux interstitielles, du fait de la sensibilité de ces éléments aux conditions redox, peuvent être utilisés comme indicateurs des principaux processus qui ont été distingués. Chaque profil, représentatif d'une période donnée (oxydation, érosion ou dépôt), est mis en parallèle avec celui qui représente la période suivante dans le cycle de marée (Fig 29 et 30). Les périodes oxydation (de RDTA à RDTD et de RDTC à RDTD) se marquent bien par une diminution des teneurs en manganèse et fer dans les eaux interstitielles.

En ce qui concerne les périodes de sédimentation (de RDTB à RDTC et de RDTB à RDTA), le meilleur ajustement (écart minimal) entre les profils est obtenu en considérant un dépôt de l'ordre de 0,5 cm. A l'échelle d'un cycle de marée, le bilan érosion-dépôt peut être considéré comme nul. Ainsi, la hauteur de sédiment érodé lors de chacune des deux périodes d'érosion (de RDTD à RDTB) doit être de l'ordre de 0,5 cm. Il est à noter que ces périodes d'érosion se marquent par une augmentation des concentrations en fer et manganèse ce qui indique la présence à l'interface de niveaux plus réducteurs causée par l'érosion du premier demi-centimètre plus oxydé (Fig 29 et 30).

Le mercure (Fig 31) a le même comportement que le fer et le manganèse, ses teneurs dans les eaux interstitielles diminuent lors des périodes d'oxydation. Le cadmium (Fig 32) montre un comportement inverse, dans le premier centimètre les concentrations augmentent lors des périodes d'oxydation. Ces données montrent que les variations des conditions redox dans les sédiments superficiels contrôlent en partie les concentrations du cadmium et du mercure à l'interface, ce qui se traduira par des variations des flux diffusifs du sédiment vers la

colonne d'eau. Les différences dans les flux diffusifs calculés à partir des carottes qui ont été prélevées au cours d'un cycle de marée (Fig 26) peuvent être expliquées par ces processus.

La représentation des flux diffusifs qui ont été calculés (Fig 28) met en évidence le lien qui existe entre les flux et les variations des conditions redox à l'interface, schématisées ici par les concentrations en oxygène. Les flux diffusifs de cadmium suivent la même évolution que les concentrations en oxygène, ils sont minimaux lors des érosions, tandis que les flux de mercure suivent une évolution inverse. Ces évolutions traduisent la relation entre la phase géochimique à laquelle ces deux éléments sont associés quand ils intègrent la colonne sédimentaire, et leur comportement vis-à-vis des conditions redox. Le mercure est lié à une fraction qui est solubilisée quand les conditions deviennent réductrices et qui précipite lors des périodes d'oxydation (oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse), tandis que le cadmium est associé à une fraction qui est solubilisée lors des phases d'oxydation (matière organique).

Les données obtenues montrent qu'il faudra tenir compte de ces processus, liés à l'hydrodynamique, dans le bilan des échanges à l'interface, car ces processus font varier les flux diffusifs au cours d'un cycle de marée, et lors les périodes d'érosion, il induisent un flux non négligeable de cadmium et de mercure sous forme dissoute. La hauteur de sédiment érodé est de l'ordre de 2 cm par jour et la hauteur déposée est du même ordre, mais d'après les concentrations en cadmium et mercure dans les eaux de fond (Tab 10) le flux de la colonne d'eau vers les sédiments induit par ce mécanisme est négligeable par rapport à celui résultant de l'érosion.

II.2.4- Evolution des conditions redox dans les différents environnements étudiés

Les profils des phosphates et des nitrates dans les eaux interstitielles des différents sites carottés permettent d'évaluer l'épaisseur des zones dans lesquelles la diagenèse se fait dans des conditions oxiques (Fig 33).

Les profils des sulfates dans les carottes de la vasière Ouest-Gironde et de la baie de Marennes (El Ghobary, 1983) montrent que les profondeurs à partir desquelles les sulfates sont réduits correspondent aux limites des zones de bioturbation mises en évidence. Cette correspondance permet de déterminer les profondeurs jusqu'auxquelles la diagenèse se fait dans des conditions suboxiques (Fig 33). D'autre part, cette relation montre l'importance de ces processus de perturbation qui augmentent les échanges de solutés entre le compartiment sédimentaire et la colonne d'eau, ainsi que la profondeur de pénétration dans les sédiments des

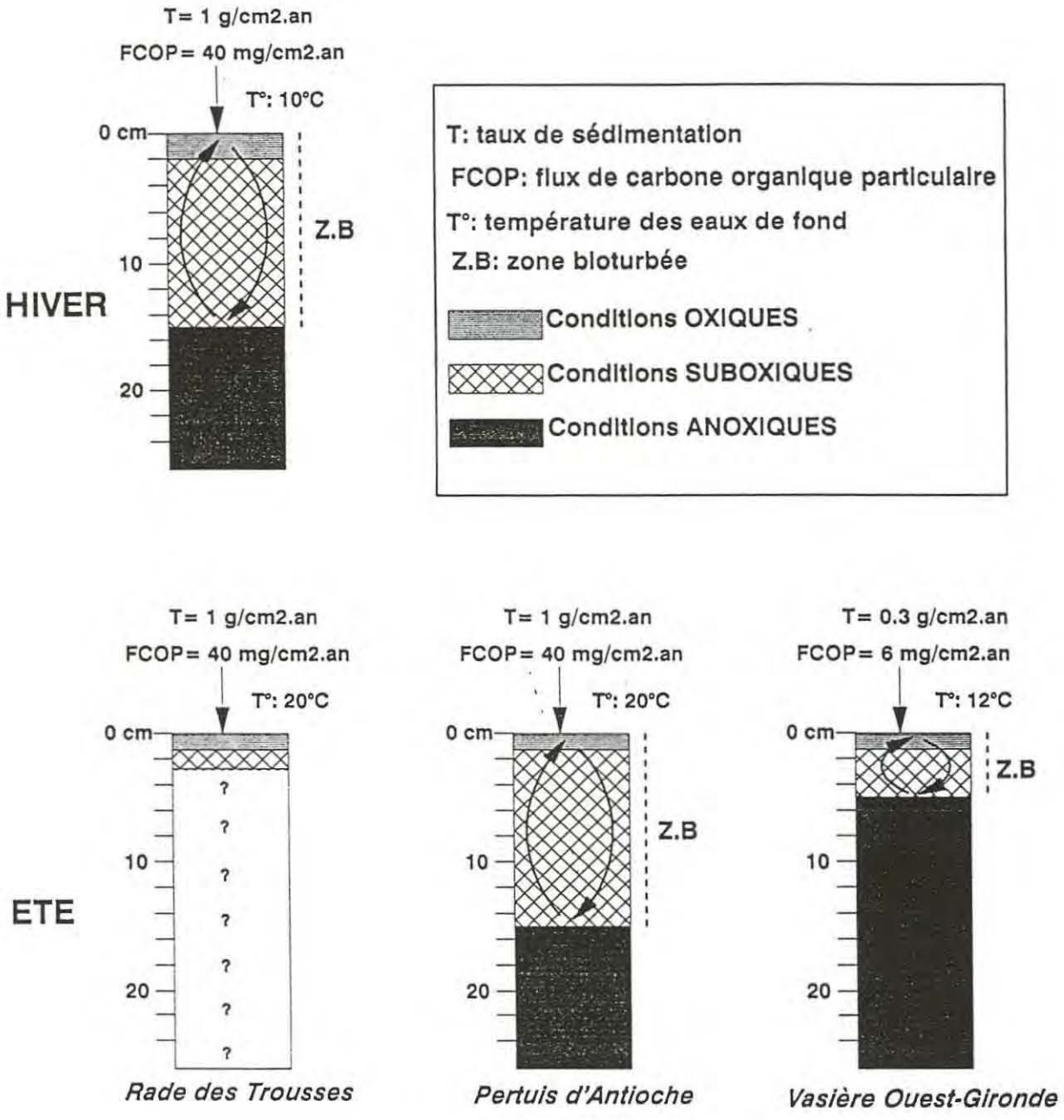


Figure 33: Principales caractéristiques des milieux étudiés et conditions de dépôt.

différents composés présents dans les eaux de fond. Ils aboutissent au maintien de conditions chimiques particulières, ici de conditions suboxiques (Froelich *et al*, 1979), à des niveaux plus profonds.

Sous ces zones, dont l'épaisseur est variable en fonction des sites, la diagenèse se fait dans des conditions anoxiques avec production de sulfures dans les eaux interstitielles. D'après les gradients de diminution des concentrations en sulfates en fonction de la profondeur (El Ghobary, 1983), dans la vasière Ouest-Gironde les conditions deviennent très anoxiques plus rapidement que dans la baie de Marennes. Ce maintien de conditions plus réductrices par rapport aux autres sites pourrait être expliqué par une perturbation plus faible des sédiments. Ces conditions plus réductrices se marquent par la formation de composés dissous du soufre plutôt que de sulfures précipités. Ces caractéristiques sont mises en évidence par les profils de soufre particulaire (Fig 16) qui présentent le gradient d'augmentation en fonction de la profondeur le plus faible de tous les sites étudiés. Dans ce site, les fortes concentrations en fer dans les eaux interstitielles seraient le résultat de la formation de complexes très stables avec les espèces du soufre formées dans ces milieux.

Ces résultats permettent de caractériser les différents sites étudiés en fonction de leurs principales caractéristiques: taux de sédimentation, flux de carbone organique de la colonne d'eau vers les sédiments, température des eaux de fond, bioturbation et conditions redox (Fig 33).

Les différents composés dosés dans les eaux interstitielles montrent que, pour un élément donné et quel que soit le site, les profils présentent une allure similaire. Ce constat indique que dans tous les sites étudiés la séquence des réactions diagénétiques est la même. Seules varient, d'une carotte à une autre, les teneurs moyennes d'un composé donné et les profondeurs auxquelles se produisent les différentes réactions. Ces différences sont le résultat de la variation spatiale et temporelle des facteurs qui contrôlent en grande partie les réactions diagénétiques. Les résultats précédents montrent l'influence: de la quantité de matière organique qui se dépose et d'oxydants présents dans la colonne d'eau, de la température des eaux, de la profondeur de pénétration de l'oxygène dans les sédiments, de l'épaisseur de l'horizon perturbé et de l'intensité de cette perturbation. Les données indiquent aussi que l'on ne retrouve pas la séquence de réactions présentée par Froelich *et al* (1979). Ici, les différentes réactions diagénétiques (réduction d'O2, nitrification, réduction des oxyhydroxydes de Mn et Fe) se produisent simultanément. La réduction de oxydes de manganèse, qui précède celle des nitrates, peut être expliquée par la nature minéralogique d'une partie des composés du manganèse arrivant à l'interface. Par exemple, la birnessite (une des formes cristallographiques des oxydes de manganèse) est un agent oxydant plus énergique que les

nitrates et il sera utilisé pour la réduction de la matière organique avant les nitrates (Froelich *et al*, 1979). D'autre part, la bioturbation, par la présence d'organismes et de terriers, induit des variations latérales de la qualité et de la quantité de matière organique ainsi que des conditions chimiques (microenvironements). Ces variations vont se traduire par de forts gradients latéraux de la composition des eaux interstitielles qui seront lissés par l'échantillonnage. Une autre conséquence importante du mélange de la couche perturbé avec les eaux de fond est le maintien de fortes teneurs en sulfates à des profondeurs élevées. Dans cette couche, dont l'épaisseur est variable en fonction des sites, la diagenèse se fait dans des conditions suboxiques, en dessous la production de sulfures indique des conditions anoxiques.

II.2.5- Comportement diagénétique du cadmium et du mercure

Le cadmium

Dans la Rade des Trousses (Fig 22 et 23) et le Pertuis d'Antioche (Fig 24), les profils de cadmium dans les eaux interstitielles montrent que cet élément est solubilisé dès l'interface, en zone oxique. La solubilisation du cadmium se fait dans les cinq premiers millimètres de la colonne sédimentaire. Pour différents milieux (côtiers et océaniques), les profils de cadmium dans les eaux interstitielles qui ont été publiés montrent les mêmes caractéristiques (Klinkhammer *et al*, 1982; Gaillard *et al*, 1986; Gobeil *et al*, 1987; McCorkle et Klinkhammer, 1991). Ce comportement résulterait du fait que cet élément intègre les sédiments associé, en grande partie, à une fraction organique très labile qui est dégradée, dans les niveaux où les concentrations en oxygène sont maximales. L'association du cadmium avec cette fraction serait le résultat du recyclage de cet élément par le phytoplancton. Cette relation avec le cycle du carbone a été mise en évidence précédemment dans les eaux de la baie de Marennes-Oléron (Chapitre I), mais elle a été aussi démontrée dans les eaux interstitielles par d'autres travaux (Klinkhammer *et al*, 1982; McCorkle et Klinkhammer, 1991). Dans la baie de Marennes et le pertuis d'Antioche, le cadmium n'est pas, ou peu, associé aux composés oxydès du fer et du manganèse qui arrivent à l'interface car il n'y a aucune correspondance entre les horizons où ces deux éléments sont réduits et ceux où les concentrations en cadmium sont maximales. En zone littorale, cette mobilisation du cadmium, liée à la dégradation aérobie de la matière organique dans les sédiments, est plus intense du fait qu'il arrive de fortes quantités de carbone organique à l'interface, et que cette fraction organique est d'autant plus "fraîche" que son temps de résidence dans la colonne d'eau est plus court. D'autre part, les teneurs en oxygène des eaux de fond auront une grande importance sur la remobilisation du cadmium

associé à la phase biogène. D'après deux carottes effectuées dans des zones qui différent par les teneurs en oxygène des eaux de fond (McCorkle et Klinkhammer, 1991), la solubilisation du cadmium à l'interface est d'autant plus intense que les teneurs en oxygène des eaux de fond sont élevées. Une autre variable importante est la température des eaux de fond dont dépendra l'intensité de l'activité bactérienne.

L'allure générale des profils de la Rade des Trousses et du Pertuis d'Antioche indique une diminution des concentrations avec la profondeur. Cette diminution résulte de la précipitation de sulfures de fer avec lesquels le cadmium peut coprécipiter (Elderfield *et al*, 1979) et/ou de la formation de CdS (Jacobs et Emerson, 1982). Ces résultats sont en accord avec le comportement géochimique du cadmium qui faisant partie des métaux de classe B forme des sulfures insolubles quand les conditions deviennent anoxiques.

Par contre, les sédiments de la vasière Ouest–Gironde se caractérisent par des teneurs en cadmium dans les eaux interstitielles qui sont très élevées en profondeur. Dans ce site, ce comportement a déjà été mis en évidence pour le fer (El Ghobary, 1983) et n'est pas observée pour le manganèse et le mercure. Cette différence par rapport aux autres sites pourrait être le résultat des conditions qui deviennent anoxiques très rapidement comme l'indiquent les profils des sulfates (El Ghobary, 1983). Différents travaux ont mis en évidence des concentrations élevées en métaux traces dans des eaux interstitielles anaérobies. Ces concentrations sont supérieures à celles qui correspondraient à leur produit de solubilité avec les sulfures (Brooks *et al*, 1968; Presley *et al*, 1972; Duchart et al, 1973; Linberg et Harriss, 1974; Elderfield et Hepworth, 1975; Lu et Chen, 1977; Emerson *et al*, 1983). Elles pourraient être le résultat de la formation, en milieu très réducteur, de complexes stables avec des espèces réduites du soufre (Emerson *et al*, 1983) ou avec des composés organiques dissous (Rashid et Leonard, 1973). En ce qui concerne le cadmium, ces résultats sont en accord avec son comportement. Cet élément est l'un des métaux les plus solubles dans les eaux marines riches en sulfures libres (Dyrssen, 1985) où il peut former des complexes avec: des sulfures de type HS^- (Lyons et Fitzgerald, 1983; Lu et Chen, 1977), des bisulfures (Davies–Colley *et al*, 1985), des polysulfures (Boulègue, 1977; Gobeil *et al*, 1987; Jacobs et Emerson, 1982), des thiosulfates (Boulègue, 1983) ou des composés organiques du soufre (Boulègue *et al*, 1982). D'autres résultats montrent la possibilité pour le cadmium de former des complexes stables avec la matière organique dissoute (Abdullah et Reusch–Berg, 1981; Batley et Giles, 1980; Gobeil *et al*, 1987; Lyons et Fitzgerald, 1983). Dans ce site, les concentrations en cadmium plus élevées en profondeur par rapport à l'interface pourrait être expliquées par la production en profondeur de cadmium dissous qui résulterait de la solubilisation des composés du fer dans les niveaux très réducteurs. Dans la vasière Ouest–Gironde, une partie du cadmium particulaire arriverait à l'interface associée à des oxydes et hydroxydes de fer d'origine continentale. Les dépôts de

la vasière sont constitués essentiellement de matériel détritique issu de la Gironde, tandis que dans la baie de Marennes, la fraction biogène représenterait la majorité des apports au sédiments. Cette différence résulterait de la forte productivité des eaux de la baie, liée aux apports importants en sels nutritifs de la Charente, et au fait que la majorité du matériel détritique apporté par cet estuaire sédimente en son débouché (Gonzalez *et al*, 1991a).

L'allure générale des profils de cadmium est perturbée, pour tous les sites, par des augmentations ponctuelles des concentrations en cadmium à différentes profondeurs. Pratiquement tous les pics en nitrates décrits précédemment correspondent à ces niveaux où les concentrations en cadmium sont élevées. Dans ces niveaux, la bioturbation ou la présence de matière organique en quantité ou de qualité différente, se traduit par des zones à caractère oxique en milieu réducteur et dans lesquelles le cadmium dissous pourrait être associé à des chlorures ou à de la matière organique dissoute (Lyons et Fitzgerald, 1983; Lu et Chen, 1977). Dans les horizons où les concentrations élevées en cadmium ne sont pas corrélées à un pic en nitrates, les teneurs en cadmium seraient contrôlées par la formation de complexes avec des composés du soufre.

Le mercure

Les différents profils de mercure dans les eaux interstitielles (Fig 22, 23, 24, 25) indiquent que cet élément est solubilisé dès l'interface mais, qu'à la différence du cadmium, cette solubilisation se poursuit jusqu'à des niveaux plus profonds. Ce comportement pourrait être le résultat de l'association du mercure avec les oxydes de fer et de manganèse réduits dans les premiers centimètres, et à une fraction de la matière organique qui, par rapport au cadmium, serait "moins labile". Cette hypothèse serait en accord avec les résultats du premier chapitre données qui montrent que le cadmium et le mercure ne sont pas, dans la fraction particulaire, associés à la même phase organique

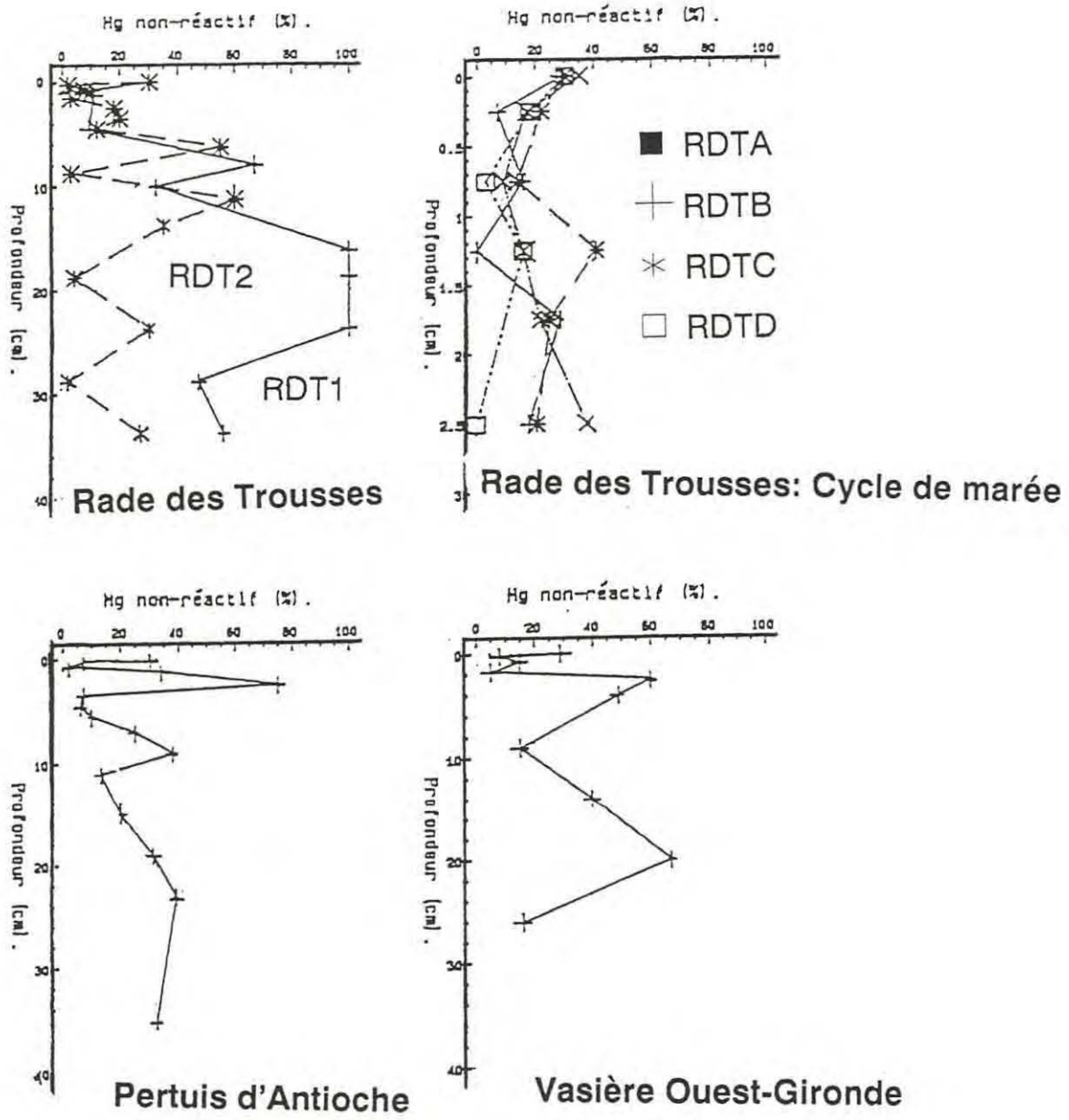
Le profil de la vasière Ouest–Gironde (Fig 25) indique une augmentation des teneurs en mercure dans les trois premiers centimètres suivie d'une diminution rapide en fonction de la profondeur, alors que dans le cas du cadmium les concentrations restent élevées. Ces résultats montrent que le mercure, en zone anoxique, ne présente pas des phénomènes de solubilisation aussi importants que ceux qui ont été observés pour le cadmium. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'ensemble des profils qui indiquent que mis à part deux niveaux des carottes RDT1 et 2. cet élément se caractérise par une diminution plus régulière des

concentrations en fonction de la profondeur, compatible avec la formation de sulfure de mercure insoluble.

Pratiquement tous les pics de mercure dissous observés en profondeur sont corrélés aux horizons où les concentrations en cadmium sont élevées et qui ne sont pas associées aux pics en nitrates. Donc, cette augmentation des teneurs en mercure dans certains niveaux profonds semble résulter des mêmes mécanismes que ceux qui sont responsables des fortes concentrations en cadmium dans des niveaux anaérobies: formation de complexes avec des composés du soufre ou avec de la matière organique dissoute. Différents travaux sur la spéciation du mercure dissous ont montré, comme pour le cadmium, la possibilité de formation de complexes stables avec des ligands organiques (Fitzgerald et Lyons, 1973; Lindberg et Harriss, 1974; Mantoura *et al*, 1978; Cossa *et al*, 1988). Dans les eaux marines anoxiques, la formation de complexes avec les polysulfures constituerait des espèces dissoutes plus stables que celles formées avec des produits de dégradation de la matière organique (Gardner, 1974). Mais, dans les sites étudiés, le mercure se caractérise par une diminution assez nette des concentrations dans les horizons réducteurs, notamment dans la vasière Ouest-Gironde. Ainsi, c'est plutôt la formation de complexes, ou de composés covalents, avec la matière organique que la formation de complexes avec des composés du soufre, qui serait responsable des concentrations élevées en mercure rencontrées dans ces niveaux.

Une des caractéristiques principales du mercure, à la différence du cadmium, est la possibilité de former des composés méthylés: le monométhylmercure (MMHg), relativement stable en solution, et le diméthylmercure (DMHg) qui est un composé volatil. Le mercure réactif dosé est constitué d'ions libres, de complexes inorganiques comme les chlorocomplexes, d'associations organiques labiles ou de mercure élémentaire (Hg(0)). La différence entre les concentrations en mercure réactif et total représente les composés stables dans lesquels le mercure est fortement lié (DMHg, MMHg, complexes avec de la matière organique dissoute, complexes avec des composés du soufre de type polysulfures par exemple). Dans l'ensemble (Fig 34), cette différence est pratiquement nulle à proximité de l'interface et élevée dans les zones suboxiques précédemment définies, ainsi que pour certains niveaux anoxiques. Les eaux interstitielles oxiques se caractérisent par l'absence de formes non réactives. Dans ces eaux, la non méthylation serait expliquée par l'absence des bactéries méthylantes qui sont anaérobies strictes et/ou par des processus de déméthylation conduits par des bactéries aérobies (Wood *et al*, 1968). La déméthylation bactérienne est toujours suivie d'une réduction du mercure qui aboutit à la formation de Hg(0), forme volatile qui sera ainsi éliminée de la colonne sédimentaire.

Figure 34: *Pourcentage en mercure non réactif dissous dans les eaux interstitielles.*



Pour tous les sites, l'évolution des pourcentages en mercure non réactif dans les premiers centimètres est la même. Par rapport à l'eau de fond, où les pourcentages sont de l'ordre de 30%, quels que soient le site et la saison, les pourcentages en mercure non réactif diminuent jusqu'à des teneurs de l'ordre de 10% (Fig 34). Sous ces horizons, en zone suboxique, les pics en mercure non réactif (vers 8 cm pour RDT1, vers 6 et 12 cm pour RDT2, vers 2 et 9 cm pour PA et vers 3 cm pour VWG2) correspondent aux zones où le taux de méthylation pourrait être maximal. Dans ces niveaux les pourcentages en mercure non réactif sont de l'ordre de 60%. En zone anoxique, pour certains niveaux les pourcentages de mercure non réactif sont élevés. Ils sont maximum dans les sites où les conditions sont les plus réductrices: pour RDT1 du fait des forts apports de matière organique, ainsi que d'un plus faible taux de mélange des sédiments avec les eaux de fond (par rapport à RDT2); et pour VWG2. Dans ces niveaux le mercure dissous serait essentiellement sous forme de complexes stables (associé à des composés du soufre ou à de la matière organique), les formes méthylées n'étant pas favorisées du fait qu'en zone anoxique, d'une part les fortes concentrations en H_2S inhibent la méthylation à cause de la formation de HgS (Fagerstrom et Jernelov, 1971) et d'autre part le MMHg peut réagir avec les sulfures pour former du DMHg qui s'échappe des sédiments (Craig et Bartlett, 1978).

En résumé, nous pouvons proposer le schéma suivant:

- Le cadmium intègre la colonne sédimentaire associé à une fraction organique très labile qui est dégradée, en zone oxique, dans les premiers millimètres des sédiments.

- Le mercure arrive à l'interface lié à une phase organique et à une fraction oxydée (oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse) qui sont solubilisées dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire. Les gradients de concentration induits par ces réactions conduisent à la migration par diffusion du cadmium et du mercure sous forme dissoute vers la colonne d'eau et vers les niveaux profonds réduits.

En profondeur, l'allure générale des profils montre que les concentrations en cadmium et mercure dissous ne sont pas contrôlées uniquement par la diffusion, mais qu'il existe en plus un processus d'enlèvement (précipitation, adsorption) dû à la formation de sulfures. Dans ces niveaux profonds, des variations locales du milieu (conditions plus réductrices ou oxiques) se marquent par des phénomènes de solubilisation non négligeables. A la différence du mercure, le cadmium voit sa solubilité augmenter avec les concentrations en sulfures totaux, ce qui se traduit par la formation de complexes solubles et stables avec des composés du

soufre quand les conditions sont très réductrices (vasière Ouest–Gironde ou ponctuellement pour certains niveaux des carottes de la baie de Marennes et du pertuis d'Antioche)

Dans les sédiments, le mercure est déméthylé en zone oxique et méthylé en zone suboxique. Quand les conditions deviennent anoxiques il peut former des complexes stables avec des composés du soufre ou avec de la matière organique, mais les différents profils montrent qu'en profondeur c'est la précipitation de sulfures qui contrôle essentiellement les concentrations de cet élément.

II.2.6– Facteurs contrôlant les flux de cadmium et de mercure des sédiments vers la colonne d'eau

Les flux diffusifs calculés pour les différents sites au cours de différentes périodes permettent de faire quelques remarques (Fig 26). Dans la baie de Marennes, aussi bien pour le mercure que pour le cadmium, les flux issus des sédiments sont en moyenne plus élevés en été. Différents facteurs expliquent ces résultats:

– la température des eaux de fond qui passe de 10 °C en hiver à 20 °C en été, augmentant ainsi les coefficients de diffusion des métaux, mais ce réchauffement a surtout pour conséquence d'accroître l'activité métabolique des bactéries qui dégradent la matière organique;

– de plus grands apports de matière organique "fraîche" au sédiment, induits par la plus grande productivité primaire dans la colonne d'eau.

Les deux carottes prélevées à une cinquantaine de mètres l'une de l'autre (RDT1 et 2) montrent qu'il existe une grande variabilité spatiale des échanges à l'interface induite par la différence dans l'intensité de la bioturbation mise en évidence pour ces deux sites.

Pour la même période (été), on constate une diminution des flux diffusifs de la baie à la vasière Ouest–Gironde. Cette décroissance s'explique par une diminution de la température des eaux de fond (20 °C pour la baie de Marennes et le pertuis d'Antioche, 12 °C pour la vasière Ouest–Gironde) et une diminution des apports de matière organique au sédiment conjointement aux métaux qui y sont associés.

Les carottages effectués sur un cycle de marée indiquent qu'il existe aussi une grande variabilité temporelle (à l'échelle de quelques heures) des flux à l'interface induite par l'évolution des conditions redox et les périodes d'érosion. La remise en suspension a un effet non négligeable sur les flux à l'interface. Ces érosions libèrent des quantités d'eaux interstitielles enrichies en cadmium et mercure. Connaissant les hauteurs de sédiment érodées (de l'ordre de 2 cm par jour), les concentrations en cadmium et mercure dans les eaux interstitielles des horizons remis en suspension, qui d'après les figures 31 et 32 sont de 130 ng/l pour le cadmium et 6 ng/l pour le mercure total, nous pouvons calculer les flux résultant de ces épisodes érosifs:

- 76 ng/cm2.an pour le cadmium;

- 3,5 ng/cm2.an pour le mercure.

Ces résultats ne sont qu'une approximation car ils supposent que les taux d'érosion et les concentrations dans les eaux interstitielles de niveaux érodès ne varient pas au cours de l'année. Mais ils mettent en évidence que les flux liés à ces processus ne sont pas négligeables par rapport aux flux résultant de la diffusion moléculaire, notamment pour le cadmium du fait que cet élément, à la différence du mercure, voit ses concentrations augmenter dans les eaux interstitielles au cours des périodes d'oxydation qui précédent les phases d'érosion (Fig 32).

Tableau 15 : ***Coefficients de corrélation entre les différents flux diffusifs calculés (les chiffres entre parenthèses correspondent au seuil de probabilité).***

	Cd	**HgT**	**Nitrates**	**Phosphates**	**Fe**
Mn	0,23	0,34	−0,04	−0,11	0,16
	(0,60)	(0,45)	(0,93)	(0,82)	(0,74)
Fe	−0,24	0,78	−0,25	0,45	
	(0,60)	(0,04)	(0,58)	(0,31)	
Phosphates	0,14	0,62	−0,13		
	(0,73)	(0,10)	(0,74)		
Nitrates	0,94	−0,30			
	(0,00)	(0,53)			
HgT	0,02				
	(0,97)				

Le calcul des coefficients de corrélation entre les flux diffusifs calculés pour les différents composés dosés dans les eaux interstitielles (Tab 15) met en évidence les relations qui existent les flux diffusifs du fer et du mercure, et entre les flux de nitrates et de cadmium. Ces relations confirment l'association du mercure au cycle du fer. En ce qui concerne le cadmium, la relation avec les flux de nitrates serait le résultat de la dégradation de la matière organique par les bactéries aérobies et à laquelle le cadmium est associé.

II.2.7– Effet de la perturbation des sédiments sur les flux de cadmium et de mercure vers la colonne d'eau

Les flux diffusifs qui ont été calculés sont des flux minimaux car ils ne tiennent compte que de la diffusion moléculaire. Dans les sédiments superficiels, surtout en zone littorale, l'activité des organismes benthiques conjuguée à l'hydrodynamique va conduire à un mélange, dans la zone "perturbée," des particules et des eaux interstitielles. Ces mécanismes vont augmenter les flux à l'interface eau–sédiment. Il faudra en tenir compte pour obtenir une estimation plus réaliste des flux à l'interface et pour connaître la contribution réelle des sédiments dans le cycle biogéochimique des éléments.

Une quantification plus précise des flux vers la colonne d'eau nécessite l'évaluation du coefficient de transport Dt (cf 1ère Partie III.2.5) qui est la somme des coefficients paramétrisant tous les mécanismes de transport pouvant être traités comme des phénomènes diffusifs (diffusion moléculaire, bioturbation, irrigation, mélange dû à l'hydrodynamique).

Evaluation du coefficient de perturbation (Dt): présentation du modèle

A partir des profils de la distribution d'un élément dans les eaux interstitielles il est possible d'évaluer Dt en utilisant un modèle en boîtes (Fig 35). Les données utilisées par le modèle et le schéma de calcul sont représentés dans le tableau 16.

Chaque horizon pour lequel on dispose d'une mesure de cadmium ou de mercure dans les eaux interstitielles constitue une boîte "dissous" à laquelle correspond une boîte "particulaire". Les compartiments "dissous" se caractérisent par leur hauteur (x(i)), égale à l'épaisseur des niveaux échantillonnés, et par la concentration en cadmium ou en mercure mesurée dans les eaux interstitielles (Cd(i)). Dans tous les niveaux situés sous les zones de

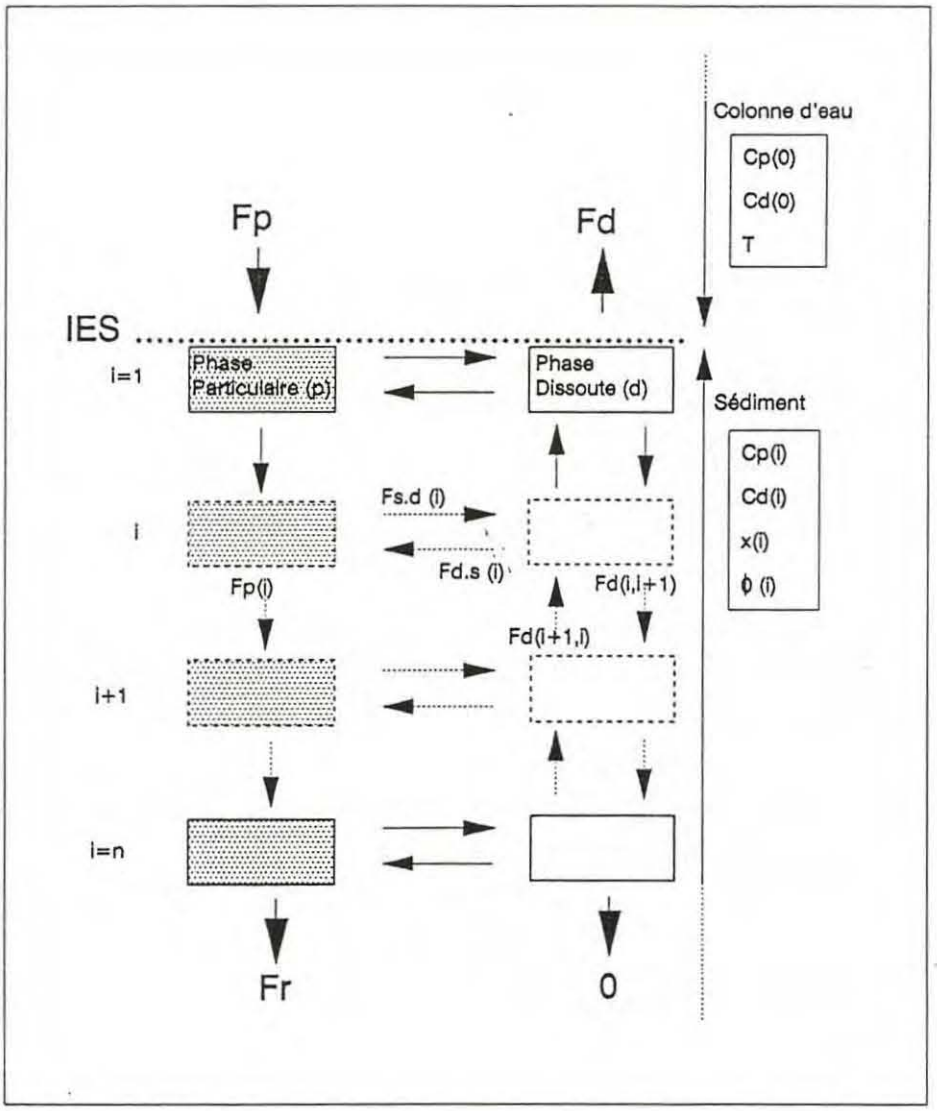


Fig 35: Représentation schématique du modèle utilisé (cf texte et tab 16).

Tableau 16 : *Données utilisées par le modèle et schéma de calcul.*

Symboles	Unités	
Cd(0)	ng/l	concentration sous forme dissoute dans l'eau de fond
Cd(i)	ng/l	concentration dans les eaux interstitielles
Cp(0)	ng/g	concentration sous forme particulaire dans la colonne d'eau
Cp(i)	ng/g	concentration dans les particules de la boîte i
Ds	cm^2/s	coefficient de diffusion moléculaire dans les sédiments
Dt	cm^2/s	coefficient de diffusion total
Φ		porosité
T	$g/cm^2.an$	taux de sédimentation

ENTRÉE DES VARIABLES: Nombre de boîtes (i= 1 à n), épaisseur de la zone perturbée (Zp), T, Cp(0), Cd(0), Φ(i), Cp(i), Cd(i), Ds, Dt.

↓

CALCUL DE: Fd(i), Fs.d ou Fd.s(i), Fp(i), Cpc(i)

↓

CALCUL DES ECARTS ENTRE Cp(i) ET Cpc(i): Nouveau Dt ?

bioturbation précédemment définies, le coefficient de transfert utilisé pour le calcul des flux verticaux (Fd) entre chaque boîte "dissous" est le coefficient de diffusion moléculaire (Ds) qui a été utilisé pour calculer les flux diffusifs à l'interface (Tab 11). C'est dans les boîtes situées dans la zone perturbée que seront testées les différentes valeurs de Dt. Dans ces horizons, Dt est pris constant en fonction de la profondeur.

Pour chaque valeur de Dt testée, on calcule les flux (Fd(i,i+1) et Fd(i+1,i)) entre chaque boîte "dissoute", à partir des gradients de concentration et en utilisant la première loi de Fick. La dernière boîte "dissous" (n) correspond au niveau à partir duquel on considère que les concentrations deviennent asymptotiques , donc à la limite inférieure de cette boîte il n'y a ni flux dissous sortant, ni flux entrant. Le flux résiduel issu de la dernière boîte particulaire (Fr) représente le flux des particules dont la concentration en cadmium ou mercure ne sera plus modifiée par la diagenèse précoce.

Pour conserver un bilan de masse égal à zéro dans chaque compartiment "dissous", les flux diffusifs verticaux sont compensés par un flux horizontal qui correspond à une réaction d'échange dissous–particulaire (Fs.d ou Fd.s). Ces flux horizontaux permettent de calculer pour chaque compartiment particulaire, en partant de la première boîte pour laquelle on connaît le flux entrant (Fp), le flux sortant (Fp(i)). En négligeant la compaction et en considérant que les flux entre chaque boîte "particulaire" sont de type advectif, égaux au flux induit par la sédimentation, on peut calculer la concentration en métal des particules qui sortent de chaque boîte "particulaire", d'après le flux sortant (Fp(i)) et le taux de sédimentation (T). Cette concentration particulaire calculée (Cpc) correspond à la teneur en métal qu'aurait une particule, à une profondeur donnée, si elle n'avait subit au cours de son enfouissement que des transformations d'origine diagénétique en régime stationnaire.

Les concentrations particulaires calculées (Cpc) sont comparées à celles qui ont été mesurées dans les mêmes horizons (Cp(i)). Différentes valeurs de Dt sont testées jusqu'à ce que l'écart entre les valeurs calculées et mesurées soit le plus petit possible. Ces ajustements ont été effectués à partir du cadmium ou du mercure, en fonction de l'allure générale des profils interstitiels et du nombre de niveaux utilisables. Mais pour les deux éléments c'est le même coefficient qui sera utilisé pour calculer les profils particulaires.

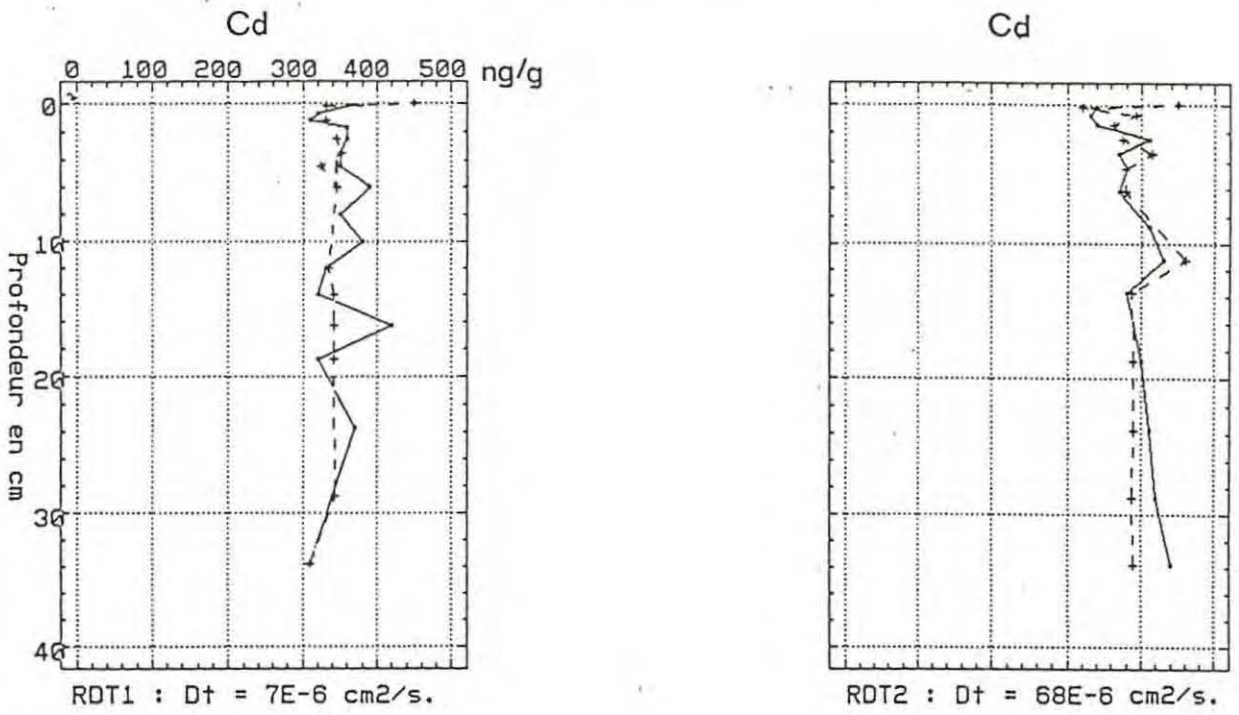
Résultats du modèle

Les résultats du modèle n'ont pas pour but d'effectuer une quantification précise de l'intensité des différents processus (coefficient de diffusion, flux diffusifs..). Les objectifs sont de déterminer quels sont les facteurs qui contrôlent ces processus, leur influence sur la dynamique du cadmium et du mercure dans les sédiments, et d'effectuer une évaluation plus réaliste du rôle des sédiments dans le cycle biogéochimique de ces deux éléments.

La comparaison des profils particulaires mesurés avec ceux qui ont été calculés (Fig 36, 37, 38, 39) montre que dans l'ensemble le modèle reproduit assez bien les variations de concentration dans la phase particulaire, ce qui indique qu'elles sont en partie dues à des processus d'origine diagénétique. Mais, les profils calculés ne décrivent pas les variations importantes que l'on rencontre ponctuellement dans certains niveaux carottés (par exemple: pour RDT1, le pic de cadmium vers 16 cm et l'augmentation des teneurs en mercure dans les vingt derniers centimètres), du fait que le modèle est stationnaire et que ces variations sont en grande partie le résultat des différences au cours du temps des flux particulaires vers les sédiments, alors que dans le modèle les apports aux sédiments (Fp) sont considérés constants. L'écart maximal qui a été rencontré pour un niveau donné, entre les concentrations mesurées et calculées, est de l'ordre de 0,1 ug/g pour le cadmium et de 0,07 ug/g pour le mercure.

Les nouveaux coefficients de diffusion (Dt) qui ont été obtenus grâce au modèle (Fig 40, 41) confirment les résultats précédents, notamment en ce qui concerne la très grande différence de perturbation entre les deux sites de la Rade des Trousses (RDT1 et 2). Les valeurs de Dt pour les quatres carottes prélevées au cours d'un cycle de marée varient au cours du temps, mais les écarts ne sont pas très importants et pourraient être aussi expliqués par le manque de données pour ces carottes. Il faut cependant noter que le coefficient le plus élevé a été obtenu pour la carotte prélevée au cours de la période où la vitesse du courant près du fond était maximale (RDTB). Pour la même période de l'année (été), l'intensité de la bioturbation est du même ordre dans la baie de Marennes et le pertuis d'Antioche. C'est dans les sédiments de la vasière Ouest-Gironde que la perturbation est la plus faible, la valeur de Dt, qui n'est que deux fois plus élevée que le coefficient de diffusion moléculaire, pourrait être expliquée par la profondeur du site, la faible température des eaux et un flux de matière organique vers les sédiments peu important par rapport au autres sites. L'ensemble de ces facteurs contribuerait au maintien d'une activité benthique réduite et à une faible influence de l'hydrodynamique.

Figure 36: *Comparaison des profils particulaires de cadmium et de mercure mesurés (en traits pleins) avec les profils modélisés (en tirets) pour la valeur de Dt qui donne le meilleur ajustement. Carottes prélevées dans la Rade des Trousses: "RDT1 et RDT2".*



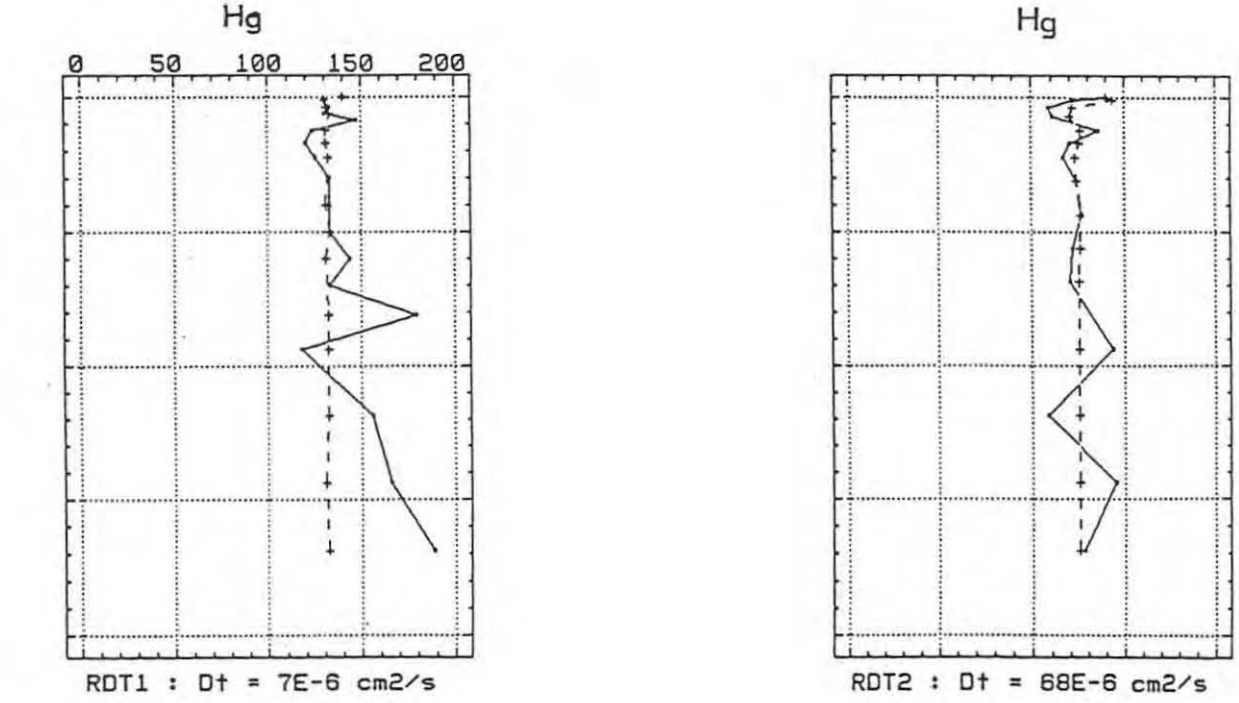


Figure 37: *Comparaison des profils particulaires de cadmium mesurés (en traits pleins) avec les profils modélisés (en tirets) pour la valeur de Dt qui donne le meilleur ajustement. Carottes prélevées dans la Rade des Trousses au cours d'un cycle de marée: "RDT A, B, C, D".*

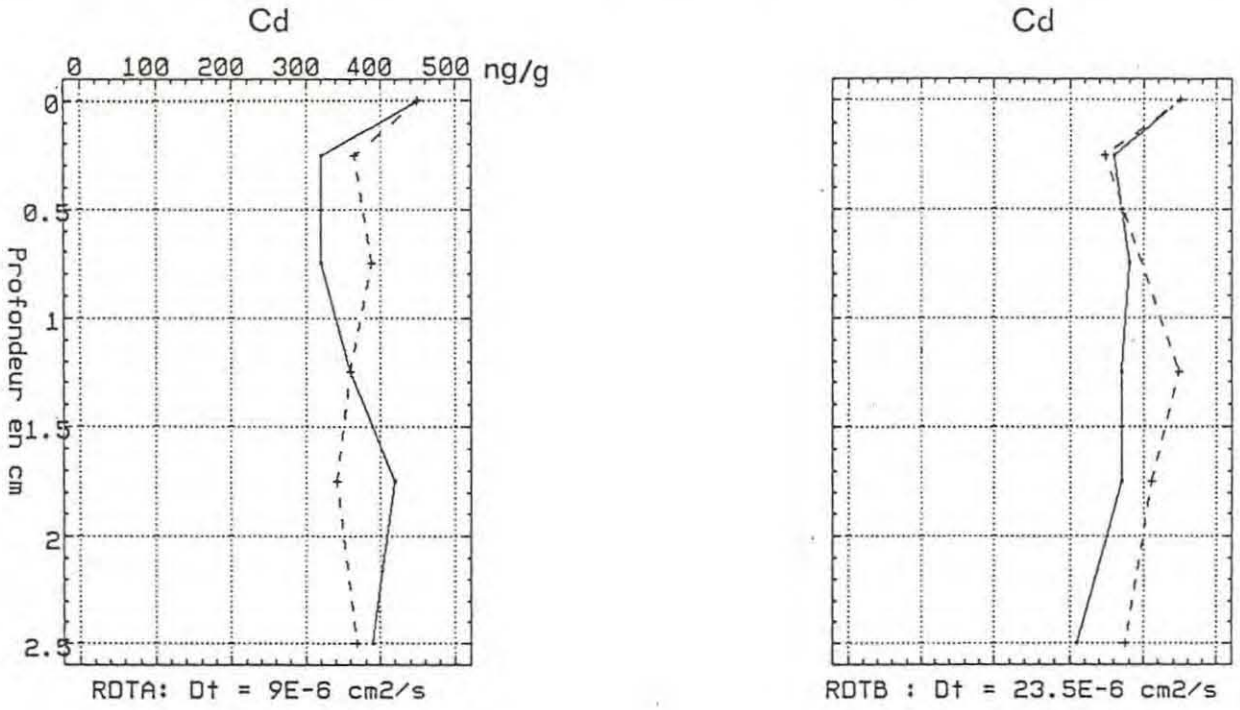


Figure 38: *Comparaison des profils particulaires de mercure mesurés (en traits pleins) avec les profils modélisés (en tirets) pour la valeur de Dt qui donne le meilleur ajustement. Carottes prélevées dans la Rade des Trousses au cours d'un cycle de marée: "RDT A, B, C, D".*

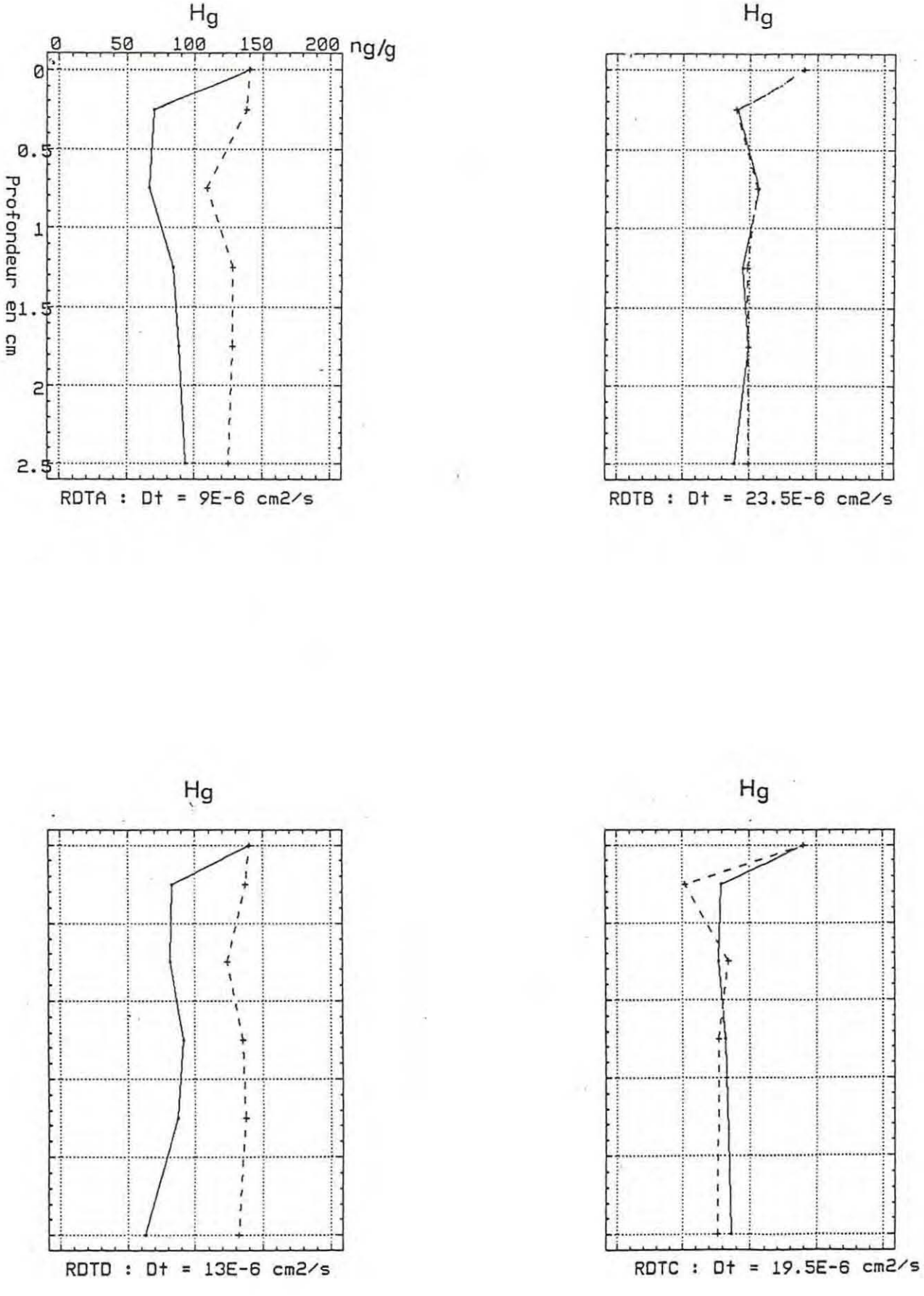
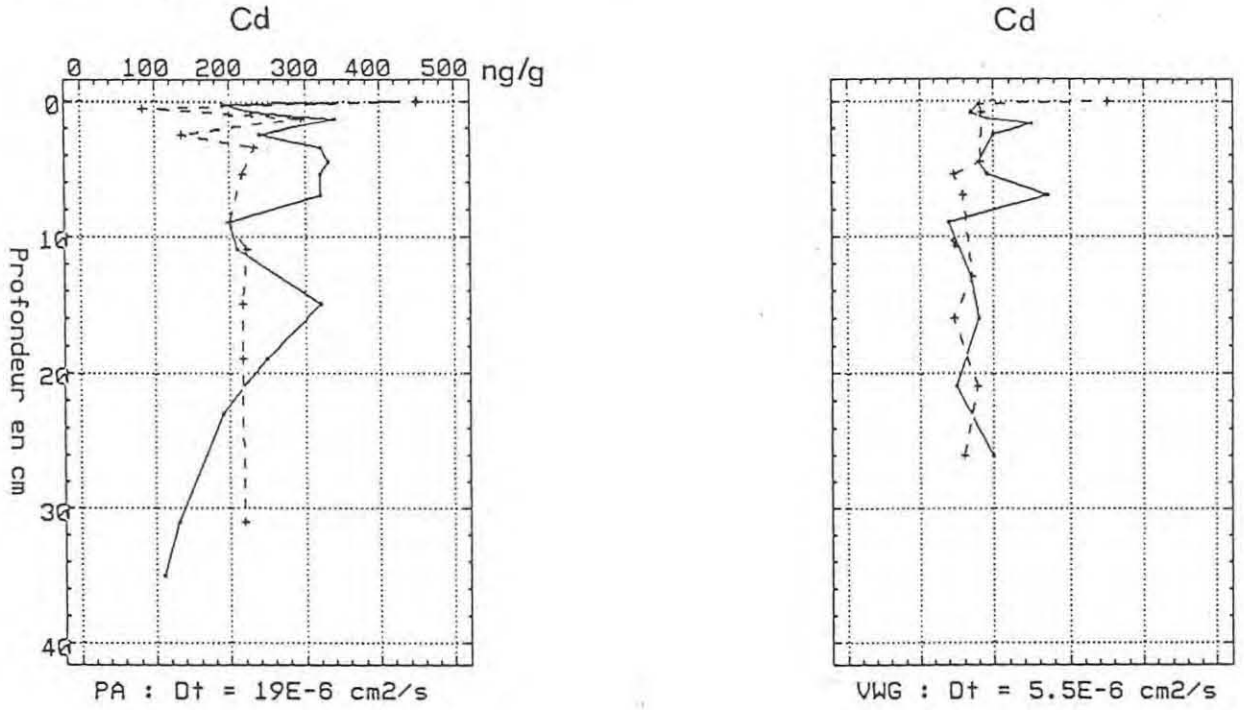
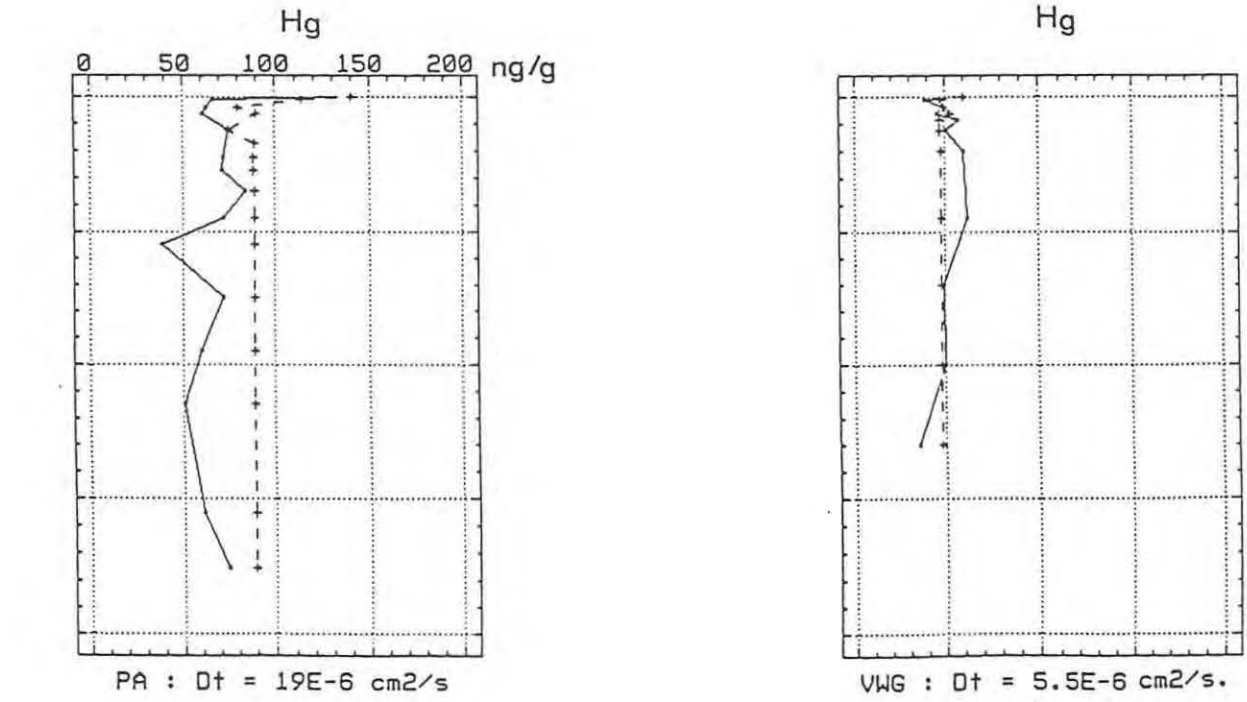


Figure 39: *Comparaison des profils particulaires de cadmium et de mercure mesurés (en traits pleins) avec les profils modélisés (en tirets) pour la valeur de Dt qui donne le meilleur ajustement. Carottes prélevées dans le Pertuis d'Antioche "PA" et la vasière Ouest-Gironde "VWG".*





Grâce à l'estimation de Dt, de nouvelles valeurs des flux de cadmium et de mercure vers la colonne d'eau ont été calculées (Fig 42). Ces flux sont beaucoup plus élevés que ceux qui ont été calculés en tenant compte uniquement de la diffusion moléculaire. Les variations d'un site à un autre restent du même ordre, sauf dans le cas du cadmium pour lequel les nouveaux flux calculés sont maintenant maximaux dans le pertuis d'Antioche. Les flux de cadmium et de mercure vers la colonne d'eau peuvent être jusqu'à trente fois plus élevées (RDT2) si l'on tient compte de l'ensemble des phénomènes diffusifs qui affectent le transfert des composés dissous.

Le modèle a permis d'évaluer l'épaisseur des zones situées sous l'interface, où se produit l'essentiel de la solubilisation du cadmium et du mercure (Zs). Ces zones correspondent aux horizons où les flux horizontaux se font de la phase particulaire vers la phase dissoute (Fs.d). Dans ces horizons le taux de solubilisation (K0), qui correspond à la somme des flux horizontaux (Fs.d) intégrée sur l'épaisseur de Zs, a pu être calculé pour le cadmium et mercure (Fig 40, 41). Les taux de solubilisation sont beaucoup plus importants pour le cadmium, ce qui se traduit par des pourcentages de "recyclage" qui sont en moyenne plus élevés que pour le mercure (Fig 40, 41). Il est à noter que dans le Pertuis d'Antioche et la vasière Ouest-Gironde, la moitié du cadmium qui intègre les sédiments repart vers la colonne d'eau sous forme dissoute. Dans la baie de Marennes, le recyclage est moins efficace, sauf pour la carotte RDTD qui correspond à une période où la pénétration de l'oxygène et ses concentrations à l'interface sont maximales. Ces différences pourraient résulter d'une plus grande "stabilité" de ces sites, où du fait des plus grandes profondeurs, l'effet des courants de marée au niveau du fond est faible et n'induit pas, comme dans la Rade des Trousses, de fortes variations des concentrations en cadmium dissous à l'interface. Ce sont ces variations qui augmentent ou diminuent les flux de façon notable sur des périodes de temps très courtes (cf II.2.3).

Malgré le nombre relativement faible de résultats, il apparaît qu'il existe une bonne relation entre le taux de solubilisation et les flux vers la colonne d'eau, et qu'il n'y a pas de lien entre les coefficients de diffusion et les valeurs de K0, aussi bien pour le mercure que pour le cadmium.

Les différents profils de cadmium et de mercure dans les eaux interstitielles indiquent que l'évolution des concentrations en profondeur est contrôlée par des processus diffusifs et un mécanisme d'enlèvement, qui correspond à une réaction de passage de la phase dissoute vers la phase particulaire (adsorption ou coprécipitation) qui peut être approchée par une réaction du premier ordre. En prenant pour hypothèses que l'on est en régime stationnaire, que

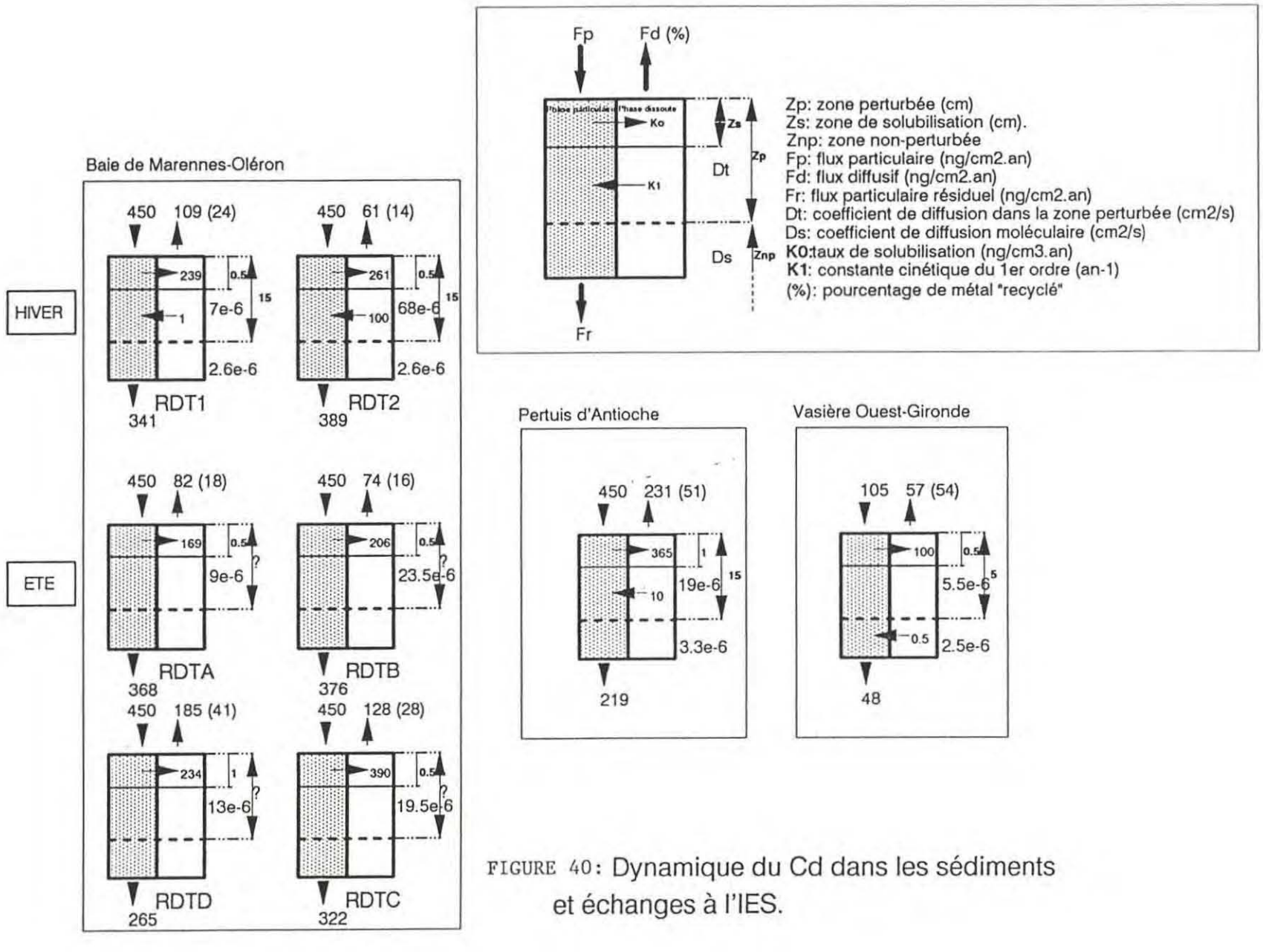


FIGURE 40: Dynamique du Cd dans les sédiments et échanges à l'IES.

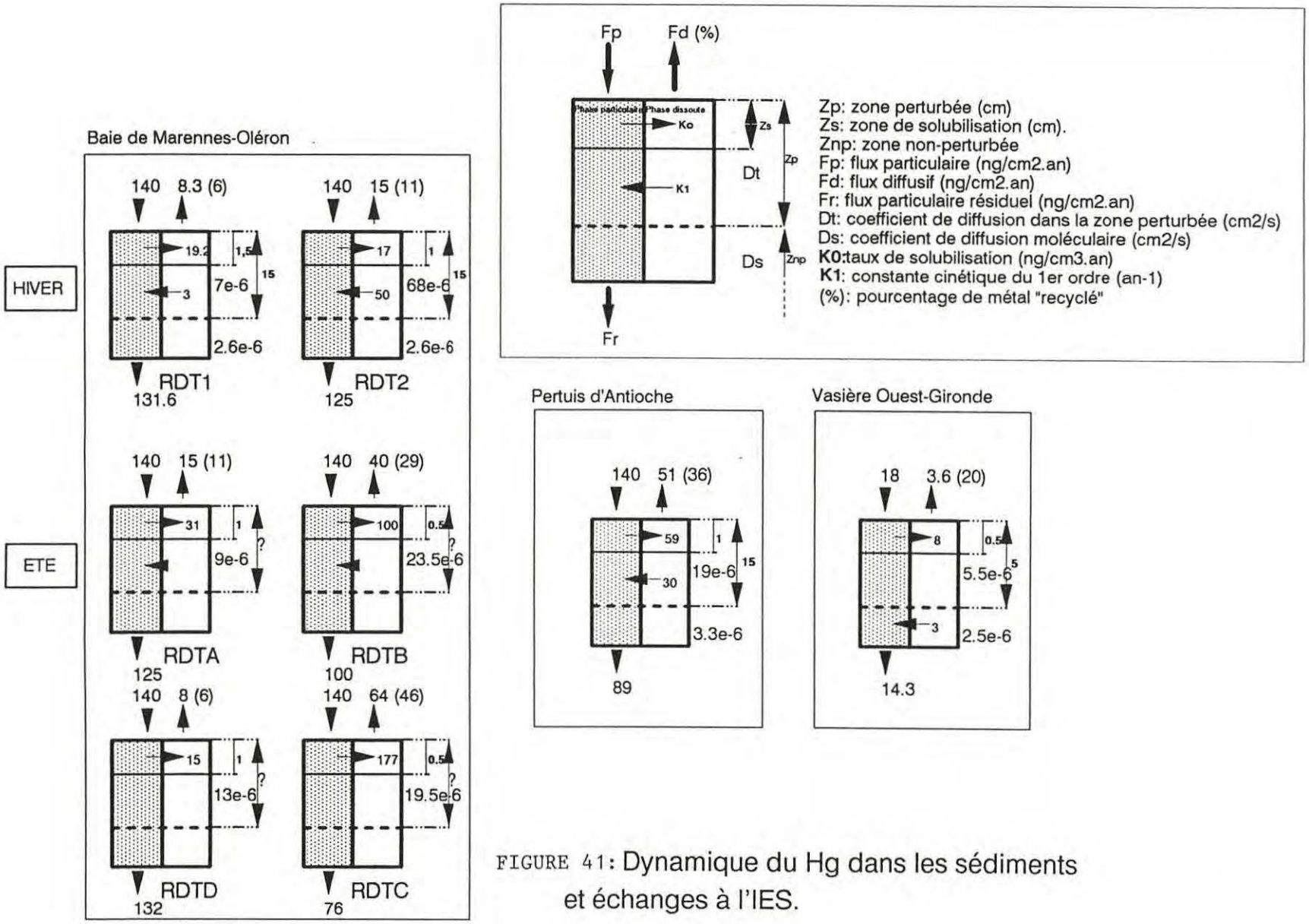


FIGURE 41: Dynamique du Hg dans les sédiments et échanges à l'IES.

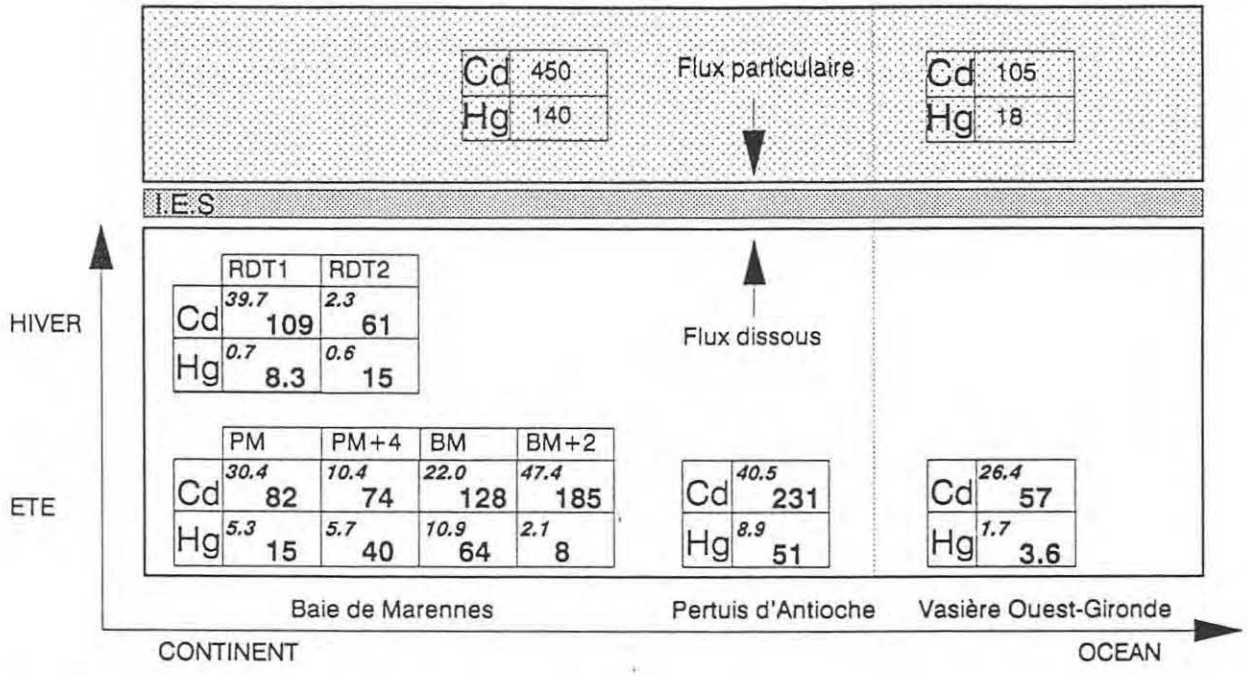


Fig 42: Comparaison des flux diffusifs calculés en tenant compte uniquement de la diffusion moléculaire (chiffres en italiques) et des flux diffusifs calculés à partir de Dt (les flux sont exprimés en ng/cm2.an).

les flux advectifs des composés dissous induits par la sédimentation sont négligeables, et que le terme diffusif est constant dans la couche de sédiment considérée, l'équation générale de la diagenèse (Berner, 1980) se réduit à:

$$D\, d^2C/dx^2 - K1C = 0$$

La résolution analytique de cette équation permet de calculer les variations, en fonction de la profondeur, des concentrations en cadmium ou mercure dans les eaux interstitielles en connaissant pour la zone dans laquelle se fait la réaction "d'enlèvement" (déterminée graphiquement):

– son épaisseur;

– les concentrations aux limites supérieures et inférieures;

– le coefficient de diffusion, qui a été calculé pour chaque site par le modèle précédent;

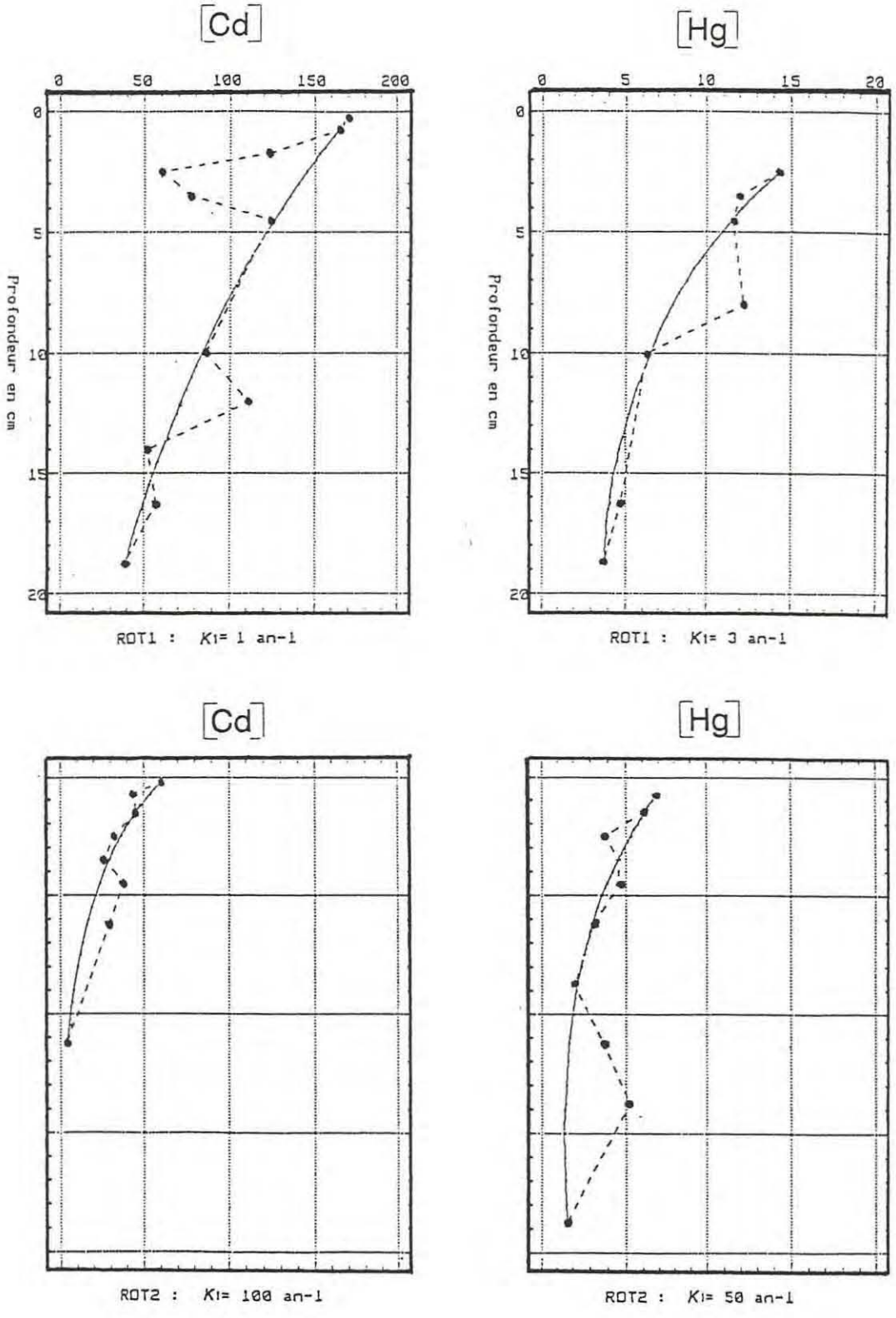
– la constante cinétique de la réaction d'ordre 1 (K1).

En testant différentes valeurs de K1 et en comparant les concentrations de cadmium ou de mercure ainsi obtenues à celles qui ont été mesurées, nous pouvons déterminer quelle est la valeur de la constante cinétique qui reproduit le mieux les variations de concentration dans les eaux interstitielles. A titre d'exemple, dans la figure 43 sont représentés les meilleurs ajustements qui ont été obtenus, en fonction de K1, pour le cadmium et le mercure dans les sites RDT1 et 2.

Les constantes cinétiques n'ont pas été calculées pour les carottes prélevées au cours d'un cycle de marée du fait de la faible profondeur des carottes. Dans le cas du cadmium dans les sédiments de la vasière Ouest–Gironde, la partie du profil de cadmium dans les eaux interstitielles qui semble indiquer une diminution des concentrations en fonction de la profondeur est prise entre 5,5 et 21 cm. Cette partie se situant sous la zone de bioturbation, c'est le coefficient de diffusion moléculaire qui a été utilisé dans le modèle.

L'ensemble des constantes calculées (Fig 40 et 41) indique une grande variabilité d'un site à un autre. K1 est toujours de deux à trois fois plus élevé pour le cadmium que pour le mercure, sauf dans la vasière Ouest–Gironde. Cette exception résulte du fait que dans ce site, le cadmium est plus stable sous forme soluble du fait des conditions très réductrices, été mises

Figure 43: *Concentrations en cadmium et mercure mesurées dans les eaux interstitielles (en tirets) et concentrations calculées en fonction de K1 (trait plein). Les concentrations sont exprimées en ng/l.*



en évidence précédemment. Les constantes cinétiques évaluées pour le cadmium sont du même ordre que celles qui ont été calculées dans d'autres sites (Gobeil *et al*, 1987).

II.2.8– Bilan des apports de cadmium et de mercure issus des sédiments

Baie de Marennes–Oléron

En considérant que les différentes carottes prélevées dans la Rade des Trousses sont représentatives de la zone subtidale de la baie de Marennes–Oléron, dont la surface est de l'ordre de 50 km^2, et en utilisant les flux de cadmium et de mercure vers la colonne d'eau calculés en tenant compte de l'ensemble des processus diffusifs et des périodes d'érosion, nous pouvons faire une évaluation des apports issus des sédiments subtidaux de la baie.

Pour le **cadmium**, en prenant les flux diffusifs calculés dans la Rade des Trousses (avec Dt), compris entre 61 et 185 $ng/cm^2.an$, et le flux dû à l'érosion (de l'ordre de 76 $ng/cm^2.an$), la somme de ces flux conduit, pour l'ensemble de la zone subtidale, à des apports de cadmium dissous vers la colonne d'eau qui sont compris entre **68 et 130 kg/an**. Ces apports sont loin d'être négligeables si on les compare aux de cadmium dissous issus de l'estuaire de la Charente estimés à 300 kg/an (Boutier, communication personnelle).

Pour le **mercure**, la même évaluation, avec des flux diffusifs compris entre 8 et 64 $ng/cm^2.an$ et un flux dû à l'érosion de 3,5 $ng/cm^2.an$, conduit à un apport qui varie entre **6 et 34 kg/an**.

A ces apports il faudrait ajouter les apports issus des sédiments du Pertuis d'Antioche qui, situés à proximité de la baie, doivent être une source de cadmium et de mercure dissous non négligeable. Mais, la représentativité spatiale du site étudié et la variabilité des flux dans le temps restant à préciser, l'évaluation de ces apports ne peut être faite.

Vasière Ouest-Gironde

D'après la surface de la vasière (de 420 km^2) et les flux diffusifs calculés (Fig 42), de l'ordre de 57 $ng/cm^2.an$ pour le cadmium et de 3,6 $ng/cm^2.an$ pour le mercure, nous pouvons estimer les apports dissous issus des sédiments:

- **239 kg/an** pour le **cadmium**;

- **15 kg/an** pour le **mercure**.

Ces apports sont négligeables si on les compare à ceux qui sont issus de la Gironde, estimés à 20,7 tonnes de cadmium dissous par an (Boutier *et al*, 1989).

L'estimation des apports dissous de cadmium et de mercure issus des sédiments ne tient pas compte de la variabilité temporelle des flux vers la colonne d'eau pouvant exister dans ce site. Mais, dans la vasière Ouest-Gironde les faibles variations annuelles de la température des eaux de fond ne doivent pas induire de différences notables de la cinétique des différents processus liés à la diagenèse précoce, lesquels pourraient conduire à des variations des flux de cadmium et de mercure vers la colonne d'eau. Par contre, il doit exister des variations importantes de la nature et de la quantité des apports de matière vers les sédiments. Ces variations résulteraient des périodes de fortes expulsions de matériel girondin (hiver-printemps) et des périodes de faibles expulsions associées à une forte productivité primaire dans la colonne d'eau (automne-été). La première situation se marquerait par des flux particulaires vers les sédiments élevés, essentiellement constitués de matériel d'origine continentale, tandis que la deuxième situation se traduirait par des flux vers les sédiments plus faibles, constitués essentiellement de matériel biogène marin. L'existence de ces situations extrêmes pourrait avoir une grande importance sur les variations annuelles des flux de cadmium et de mercure vers la colonne d'eau, car comme nous l'avons vu précédemment, le comportement diagénétique de ces deux métaux est lié à la nature des phases géochimiques avec lesquelles ils intègrent la colonne sédimentaire, ainsi qu'à l'évolution des conditions redox dans les sédiments, en grande partie contrôlée par la quantité et à la qualité de la matière organique qui se dépose. De plus, l'estimation a été réalisée en considérant que le site étudié est représentatif de l'ensemble de la vasière. Des travaux (Jouanneau *et al*, 1989) ont montré, qu'au sein de la vasière, les conditions de dépôt sont variables et que l'on peut distinguer deux zones:

- une zone interne, dans laquelle la sédimentation fine actuelle est saisonnière et où les dépôts ne sont pas conservés;

- une zone centrale et externe (entre −40 et −75 m), dans laquelle la sédimentation est continue.

Ces variations pourraient se traduire par des échanges de cadmium et de mercure à l'interface très différents, et leur influence reste à déterminer.

II.3- Conclusion

Les différences dans les propriétés chimiques du cadmium et du mercure se traduisent par des différences dans le comportement et la distribution de ces deux métaux lors de la diagenèse précoce. L'ensemble des résultats montre que dans les environnements subtidaux étudiés, les comportements diagénétiques du cadmium et du mercure différent entre eux, mais ils varient assez peu d'un site à un autre. Ils résultent des associations géochimiques de ces éléments avec la matière particulaire qui sédimente et aux variations des conditions redox régnant dans la colonne sédimentaire, liées en grande partie à la dégradation de la matière organique. Les variations spatiales et temporelles de la partition dissous−particulaire et de la dynamique de ces éléments dans les sédiments sont induites par les variations des principaux facteurs qui contrôlent la nature et la vitesse des réactions diagénétiques: les conditions hydrodynamiques, l'activité métabolique dans les sédiments (fortement liée à la température), la nature et la quantité des apports à l'interface (notamment les flux de matière organique) et l'intensité de la bioturbation. Ce sont ces mêmes facteurs qui contrôlent l'importance des flux vers la colonne d'eau.

Dans un premier temps, les flux de cadmium et de mercure ont été calculés en tenant compte uniquement de la diffusion moléculaire. Les résultats montrent que ces flux sont négligeables par rapport aux sources de cadmium et de mercure sous forme dissoute que sont les estuaires de la Gironde et de la Charente. La prise en compte des différents processus qui affectent les échanges à l'interface eau−sédiments (érosion, bioturbation..) permet de faire un bilan plus réaliste du rôle des sédiments dans le cycle biogéochimique des métaux et de leur importance en tant que source de cadmium et de mercure pour l'environnement. Les résultats indiquent que dans les sédiments, en fonction des sites, jusqu'à 50% du cadmium ou du mercure intégrant la colonne sédimentaire peut repartir vers la colonne d'eau sous forme dissoute. D'autre part, le rôle des sédiments comme source non négligeable de cadmium et de

mercure dissous pour la colonne d'eau a été mis en évidence dans la baie de Marennes-Oléron.

Les réactions diagénétiques mises en évidence ont aussi une influence sur les profils particulaires des deux métaux traces étudiés. Ainsi, dans l'interprétation de ces profils il faudra non seulement tenir compte des variations spatio-temporelles des flux particulaires vers les sédiments, mais aussi des transformations liées à la diagenèse précoce et qui comme le montrent ces résultats peuvent être très importantes en zone littorale.

Le rôle des sédiments dans le cycle biogéochimique des métaux traces doit passer par une quantification précise des différents processus biologiques, chimiques ou physiques se déroulant dans la colonne sédimentaire et qui contrôlent les échanges à l'interface. Ces estimations sont d'autant plus difficiles en zone littorale dont l'une des principales caractéristiques est la grande variabilité, aussi bien spatiale que temporelle, des phénomènes. Les différents résultats ont mis en évidence la non-stationnarité, à différentes échelles de temps, des différents processus qui contrôlent le comportement diagénétique du cadmium et du mercure, ainsi que les flux à l'interface eau-sédiments. Les variations sont de l'ordre de:

- la dizaine d'années: variations des flux particulaires de métaux et de matière organique;

- l'année: variations saisonnières de la température des eaux de fond, de l'activité benthique, de la quantité et de la qualité de matière organique qui sédimente (périodes de bloom);

- la journée: cycles oxydation/érosion/dépôt liés aux courants de marée.

CHAPITRE III:
ROLE DES SEDIMENTS INTERTIDAUX DANS LE CYCLE BIOGEOCHIMIQUE DU CADMIUM ET DU MERCURE DANS LA BAIE DE MARENNES-OLERON

La baie de Marennes-Oléron présente un domaine intertidal de 100 Km^2 dont 40% est couvert par des parcs à huîtres. Les sites étudiés dans ce chapitre sont représentatifs de la partie non ostreicole de la baie, ils sont situés en dehors des zone de biodéposition. Par rapport aux zones subtidales, les aires intertidales se caractérisent par des conditions hydrodynamiques, des processus physico-chimiques et biologiques très différents. La diagenèse précoce a été étudiée en zone intertidale afin de déterminer si ces différences ont une influence sur le comportement cadmium et du mercure. Cette étude devrait aussi permettre d'apprécier quels sont les principaux mécanismes responsables des flux à l'interface dans ces zones et d'évaluer le rôle des sédiments intertidaux en tant que source de cadmium et de mercure dissous pour la colonne d'eau.

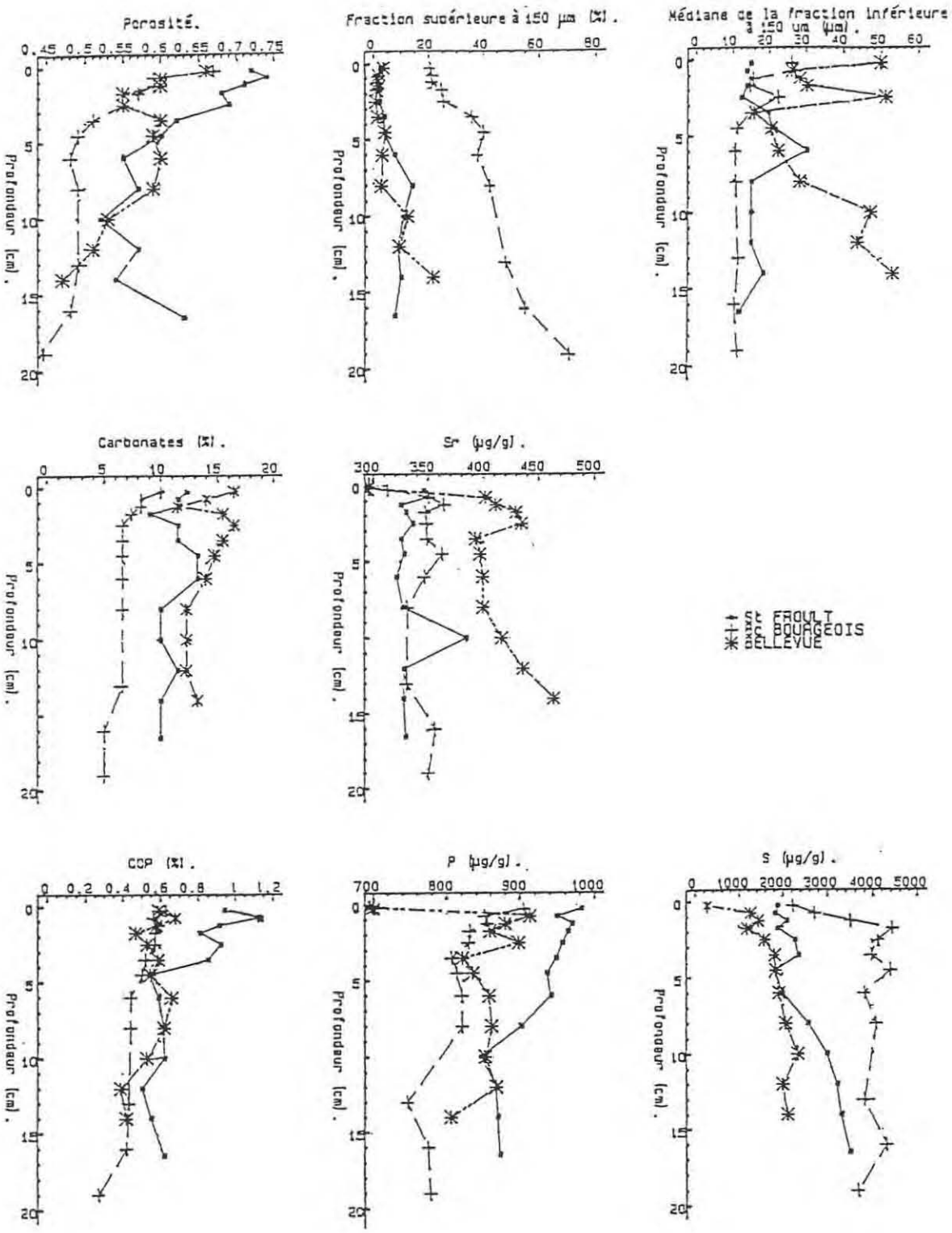
Des carottes ont été prélevées dans trois sites intertidaux de la baie de Marennes-Oléron qui présentent des différences dans la nature et l'origine des dépôts, lesquelles pourraient aussi avoir une influence sur le comportement du cadmium et du mercure dans les sédiments (Fig 12):

- **Bellevue**: Ce site est localisé dans la partie Ouest de la baie. Il est directement soumis aux apports d'origine marine qui pénètrent dans la baie par le Pertuis d'Antioche. Une carotte a été prélevée entre des bouchots.

- **St-Froult**: Ce site est directement soumis aux apports continentaux issus de l'estuaire de la Charente. Le carottage a été effectué en dehors de toute zone ostréicole.

- Le **Banc-Bourgeois**: Ce site est localisé dans la partie Sud de la baie, au débouché de la Seudre. Une carotte y a été prélevée à proximité d'un parc à huîtres.

Figure 44: *Principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques des sédiments intertidaux (St-Froult (1); Banc Bourgeois (+); Bellevue (*)).*



III.1- Résultats

III.1.1- Principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques des sites étudiés

Les profils des principales caractéristiques sédimentologiques sont représentés par la figure 44, et les moyennes des différentes variables mesurées sont présentées dans le tableau 17.

Tableau 17: ***Moyennes des principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques des sédiments carottés (BLV: Bellevue, SFR: St-Froult, BBG: Banc-Bourgeois).***

	BLV	**SFR**	**BBG**
Médiane (< 150 μm)	35	16	15
Φ	0,57	0,63	0,53
SiO_2 (%)	52	50	55
$CaCO_3$ (%)	14	11	7
Sr (μg/g)	388	335	346
COP (%)	0,55	0,74	0,49
Phosphore (μg/g)	835	923	819
Soufre (μg/g)	1646	2430	3743

Carotte "Bellevue":

Le grain médian de la fraction inférieure à 150 μm dans cette carotte varie fortement avec la profondeur; il est compris entre 20 et 30 μm. Le pourcentage de la fraction tamisée supérieure à 150 μm ne dépasse pas 20 %. Il est maximal dans les cinq derniers centimètres.

La porosité est comprise entre 0,65 et 0,45. Le profil de porosité indique une diminution avec la profondeur. Le pourcentage en carbonates est de l'ordre de 14 % et les teneurs en strontium sont de l'ordre de 388 μg/g. Les pourcentages en COP sont de l'ordre de 0,55. Les teneurs en phosphore qui passent de 700 à 900 μg/g dans le premier centimètre, sont de l'ordre de 835 ug/g dans l'ensemble de la carotte. Les teneurs en soufre augmentent avec la profondeur, passant de 200 à 2000 μg/g.

Carotte "St-Froult":

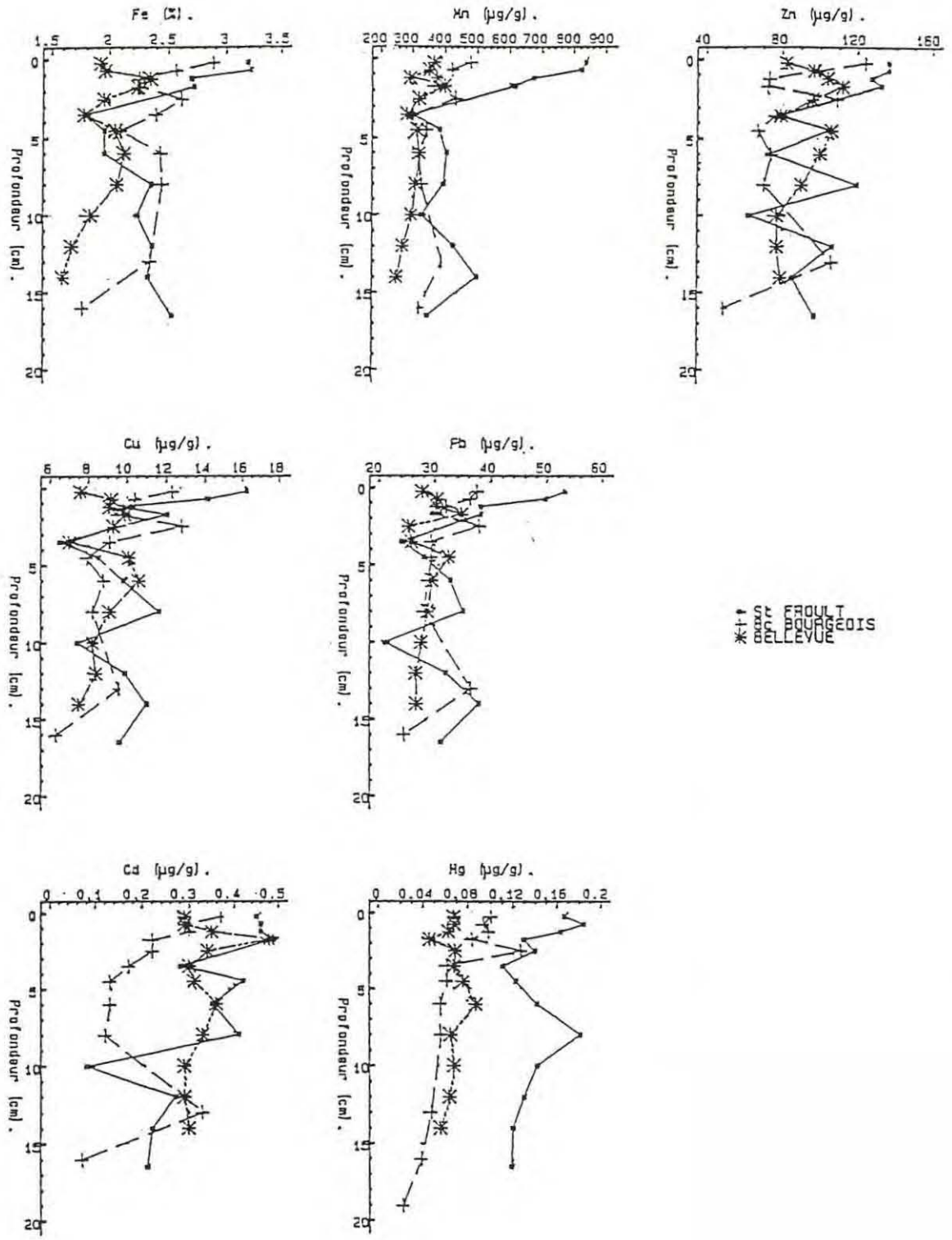
La médiane de la fraction inférieure à 150 μm est de l'ordre 16 μm. Mis à part un niveau vers 6 cm, la médiane varie peu avec la profondeur. Le pourcentage de la fraction supérieure à 150 μm reste de l'ordre de 10 %. La porosité diminue régulièrement entre 0 et 10 cm, elle passe de 0,7 à 0,5. Dans les sept derniers centimètres elle augmente jusqu'à 0,65. Le pourcentage en carbonates est compris entre 9 et 13 %. Il est maximal dans les niveaux où la médiane est la plus élevée (entre 4 et 6 cm). Les teneurs moyennes en strontium sont de 335 μg/g. C'est dans ce site que les teneurs moyennes en COP (0,74 %) et en phosphore (923 μg/g) sont les plus élevées. Les teneurs en soufre sont de l'ordre de 2430 μg/g et augmentent avec la profondeur.

Carotte "Banc-Bourgeois":

Dans cette carotte, la médiane de la fraction inférieure à 150 μm est la plus faible (15 μm) et reste pratiquement constante avec la profondeur. Dans ces sédiments, le pourcentage de fraction supérieure à 150 μm est le plus élevé; il augmente avec la profondeur, passant de 20 à 70 %. Les pourcentages de carbonates sont faibles; ils diminuent avec la profondeur passant de 10 à 5 %. Cette évolution inverse des teneurs en carbonates par rapport à celle des pourcentages de la fraction la plus grossière indique que cette fraction doit être constituée essentiellement de matériel détritique non biogène. Les pourcentages en COP sont de l'ordre de 0,49 % et les teneurs en phosphore sont de l'ordre de 819 μg/g. Les teneurs en soufre augmentent avec la profondeur et c'est dans cette carotte qu'elles sont les plus élevées.

Dans les trois carottes, les teneurs en silice (Tab 17) sont de l'ordre de 50 %. Elles sont maximales (55 %) au Banc-Bourgeois, malgré un faible grain médian de la fraction inférieure

Figure 45: *Teneurs en métaux particulaires (St–Froult (1); Banc Bourgeois (+); Bellevue (*)).*



à 150 μm, mais ce site se caractérise par le pourcentage de la fraction supérieure 150 μm le plus élevé.

III.1.2- Métaux particulaires (Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Hg)

Les profils verticaux des métaux particulaires et les teneurs moyennes dans les sédiments carottés sont présentés respectivement par la figure 45 et le tableau 18.

Tableau 18: *Moyennes des teneurs en éléments métalliques particulaires dans les différents sites étudiés (BLV: Bellevue, SFR: St-Froult, BBG: Banc-Bourgeois). Toutes les teneurs sont exprimées en µg/g, sauf pour le fer et l'aluminium qui sont exprimés en %.*

	BLV	SFR	BBG
Al	4,7	5,1	4,9
Fe	2	2,4	2,4
Mn	313	500	369
Zn	92	104	83
Cu	9	10	10
Pb	29	35	32
Cd	0,33	0,34	0,21
Hg	0,07	0,14	0,07

Pour tous les sites, les teneurs des différents éléments métalliques sont en moyenne plus élevées dans les parties supérieures des carottes. Cette tendance pourrait être expliquée, en partie, par l'augmentation du pourcentage de la fraction supérieure à 150 μm que l'on peut remarquer pour toutes les carottes et notamment pour la carotte "Banc-Bourgeois". Les variations importantes des concentrations en métaux, rencontrées ponctuellement pour toutes les carottes, ne sont pas explicables par la granulométrie ou d'autres caractéristiques sédimentologiques, notamment pour les carottes "St-Froult" et "Banc-Bourgeois" où l'ensemble des caractéristiques sédimentologiques (Fig 44) varie assez peu en fonction de la profondeur. Il est à noter pour ces deux carottes, un enrichissement en éléments métalliques

dans le premier centimètre. Cet enrichissement est le plus net pour la carotte "St-Froult". La carotte "Bellevue" ne montre pas le même phénomène, ce qui pourrait être expliqué par la granulométrie élevée des sédiments dans les deux premiers centimètres, ou par la formation d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse en zone oxique (Fig 44).

Les teneurs moyennes (Tab 18) indiquent que c'est dans la carotte prélevée au débouché de la Charente (St-Froult) que les concentrations en métaux particulaires sont les plus élevées. Cette tendance est très nette pour le manganèse, qui corrélé aux plus fortes teneurs en COP et phosphore, ainsi qu'à la granulométrie la plus fine, est l'indice des apports continentaux issus de la Charente. Il est à noter que les concentrations en cadmium particulaire varient assez peu d'un site à un autre. Elles sont comprises entre 0,21 et 0,33 μg/g, et sont du même ordre pour les sites "St-Froult" et "Bellevue". Dans le cas du mercure, les teneurs sont deux fois plus élevées dans la carotte "St-Froult".

Les corrélations du cadmium et du mercure particulaire avec les différentes variables sédimentologiques ont été étudiées pour les différents sites (Tab 19). La médiane de la fraction inférieure à 150 μm n'est pas représentative de la granulométrie moyenne des sédiments car, notamment dans le cas de la carotte "Banc-Bourgeois," le grain médian de la fraction inférieure à 150 μm est le plus faible pour les sédiments dont le pourcentage d'éléments supérieurs à 150 μm est le plus élevé (Fig 44). Ceci se marque pour cette carotte par une corrélation positive de la médiane de la fraction inférieure à 150 μm avec les différents métaux dosés et le COP (Tab 19), cette corrélation étant un artefact.

Pour les trois carottes, les corrélations entre la silice et l'aluminium, ainsi que les corrélations de ces deux éléments avec le COP et les différents métaux (Tab 19), montrent que le pourcentage en silice et les teneurs en aluminium peuvent être utilisées comme indicateurs de la granulométrie des sédiments. Dans la carotte "St-Froult" (Tab 19), les corrélations du cadmium et du mercure avec le COP et le manganèse confirment l'origine continentale de ces deux métaux (cf Chapt I). Les corrélations du mercure avec l'aluminium et la silice montrent que cet élément est en partie lié à une phase détritique argileuse, phase avec laquelle le cadmium ne montre pas de relation. Dans le site "Bellevue" (Tab 19), le mercure est associé à une phase argileuse et organique fine représentée par l'aluminium et le COP, tandis que le cadmium est associé à des composés du fer et du manganèse. Dans la carotte "Banc-Bourgeois" (Tab 19), le cadmium et le mercure semblent associés aux mêmes phases particulaires, se qui se marque, à la différence des autres sites, par une corrélation entre ces deux métaux. Cependant, le mercure montre surtout une corrélation nette avec la matière organique particulaire, tandis que le cadmium est bien corrélé au manganèse.

Tableau 19: *Matrices de corrélation des principales variables mesurées dans les sédiments carottés avec le cadmium et le mercure particulaire (seuls sont indiqués les coefficients de corrélation dont la valeur absolue est supérieure à 0,5).*

Carotte "St-Froult"

	Médiane (<150µm)	SiO_2	Al	Sr	COP	Fe	Mn	Cd
Hg		−0,71	0,54		0,54	0,64	0,63	
Cd					0,55		0,67	
Mn		−0,66	0,85		0,76	0,90		
Fe	−0,62	−0,75	0,93		0,68			
COP		−0,83	0,72					
Sr								
Al		−0,75						
SiO_2								

Carotte "Bellevue"

	Médiane (<150µm)	SiO_2	Al	Sr	COP	Fe	Mn	Cd
Hg			0,50		0,58			
Cd						0,66	0,74	
Mn						0,64		
Fe	−0,50	−0,55	0,75					
COP	−0,65	−0,66	0,52	−0,82				
Sr	0,86	0,76	−0,50					
Al		−0,55						
SiO_2	0,64							

Carotte "Banc-Bourgeois"

	Médiane (<150µm)	SiO_2	Al	Sr	COP	Fe	Mn	Cd
Hg	0,80		0,50		0,87	0,62	0,75	0,55
Cd	0,66		0,50		0,64	0,63	0,81	
Mn	0,84		0,50		0,69	0,67		
Fe	0,72			−0,66	0,56			
COP	0,79	−0,54	0,66					
Sr		−0,55						
Al	0,66	−0,59						
SiO_2								

Tableau 20: *Matrices de corrélation des métaux particulaires mesurés dans les différents sites (seuls sont indiqués les coefficients de corrélation dont la valeur absolue est supérieure à 0,5).*

Carotte "St-Froult"

	Al	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd
Hg	0,54	0,64	0,63	0,59	0,64	0,63	0,50
Cd			0,67	0,83	0,58	0,65	
Pb	0,85	0,87	0,93	0,79	0,96		
Cu	0,82	0,86	0,85	0,76			
Zn	0,61	0,79	0,80				
Mn	0,85	0,90					
Fe	0,93						

Carotte "Bellevue"

	Al	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd
Hg	0,50						
Cd		0,66	0,58	0,72	0,56	0,65	
Pb		0,70	0,62	0,81	0,66		
Cu	0,75	0,70		0,84			
Zn	0,68	0,86	0,58				
Mn		0,57					
Fe	0,75						

Carotte "Banc-Bourgeois"

	Al	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd
Hg	0,50	0,62	0,75	0,60	0,88	0,71	0,55
Cd	0,50	0,63	0,81	0,81	0,75	0,86	
Pb		0,76	0,90	0,95	0,90		
Cu		0,84	0,85	0,88			
Zn		0,85	0,88				
Mn	0,50	0,67					
Fe							

Malgré une granulométrie plus élevée et des pourcentages en COP plus faibles, les teneurs moyennes en cadmium dans les sédiments des carottes "St-Froult" et "Bellevue" sont du même ordre que dans les sédiments de la Rade des Trousses (Tab 13). En ce qui concerne le mercure particulaire, il n'y a que pour la carotte "St-Froult" (Tab 18) que les concentrations sont comparables aux sédiments de la Rade des Trousses (Tab 13). Les concentrations normalisées (Tab 21) montrent que les apports en cadmium au sédiment sont du même ordre dans les sites "St-Froult" et "Banc-Bourgeois", tandis que pour le mercure c'est pour "St-Froult" qu'ils sont les plus importants. Les résultats indiquent qu'en zone intertidale il existe deux sources de cadmium particulaire: la Charente, dont le matériel se dépose principalement dans la partie Est de la baie, et une source extérieure, probablement "girondine", dont les dépôts se font dans la partie Ouest de la baie (Fig 12). Ces données sont en accord avec les résultats présentés dans le premier chapitre. Pour le mercure, la Charente semble être apparemment la seule source importante.

Tableau 21: ***Teneurs moyennes de cadmium et de mercure particulaire normalisées par rapport au pourcentage en silice, à l'aluminium particulaire et au carbone organique particulaire (BLV: Bellevue, SFR: St-Froult, BBG: Banc-Bourgeois).***

	BLV	**SFR**	**BBG**
Cd*SiO2	17,2	17	11,5
Cd/Al	0,07	0,07	0,04
Cd/COP	0,6	0,5	0,4
Hg*SiO2	3,6	7	3,8
Hg/Al	0,02	0,03	0,01
Hg/COP	0,13	0,19	0,14

III.1.3– Chimie des eaux interstitielles (N, P, Si, Mn, Fe)

Les nitrates (Fig 46, 47, 48)

Les profils des nitrates dans les eaux interstitielles indiquent que dans les carottes "St–Froult" et "Bellevue" l'épaisseur de la zone de nitrification est de l'ordre de 2 cm, tandis que son épaisseur est de 1,5 cm pour la carotte ""Banc–Bourgeois"". Sous la zone de nitrification, les concentrations moyennes sont plus faibles, mais il existe des niveaux où les concentrations augmentent (vers 14 cm pour "St–Froult", entre 4,5 et 8 cm pour "Banc–Bourgeois") et des niveaux où les concentrations diminuent de façon importante (entre 4,5 et 8 cm pour "Bellevue"). Dans la carotte "Banc–Bourgeois", les concentrations entre 4,5 et 8 cm sont supérieures à celles du pic de nitrification situé à 1,5 cm sous l'interface. Les concentrations moyennes en nitrates sont les plus élevées dans les sédiments de la carotte "Bellevue" et les plus faibles dans ceux de la carotte "St–Froult".

Les phosphates (Fig 46, 47, 48)

Pour toutes les carottes, les concentrations moyennes sont minimales dans les zones de nitrification précédemment définies. Sous ces horizons, l'allure générale des profils met en évidence une augmentation des teneurs avec la profondeur, sauf dans la cas de la carotte "Bellevue" pour laquelle, sous un horizon où les concentrations sont maximales vers 5 cm.

Le silicium (Fig 46, 47, 48)

Les profils de cet élément dans les eaux interstitielles sont contrôlés par la dissolution de la silice biogène au cours de son enfouissement et par les mécanismes de transport. Contrairement au autres composés, le silicium n'est pas sensible aux variations des conditions redox dans les sédiments.

Figure 46: *Carotte "St-Froult". Chimie des eaux interstitielles.*

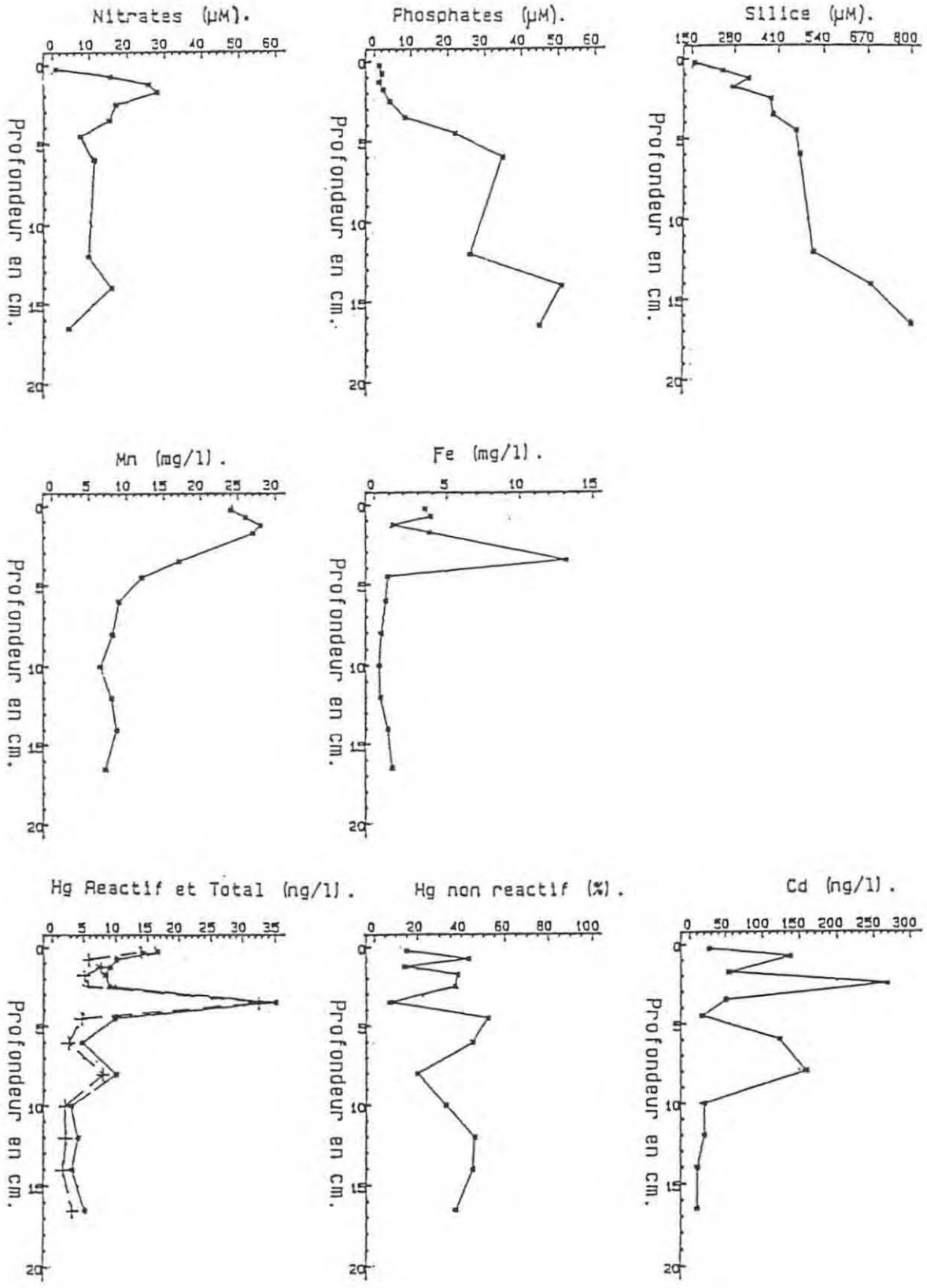


Figure 47: *Carotte "Bellevue". Chimie des eaux interstitielles.*

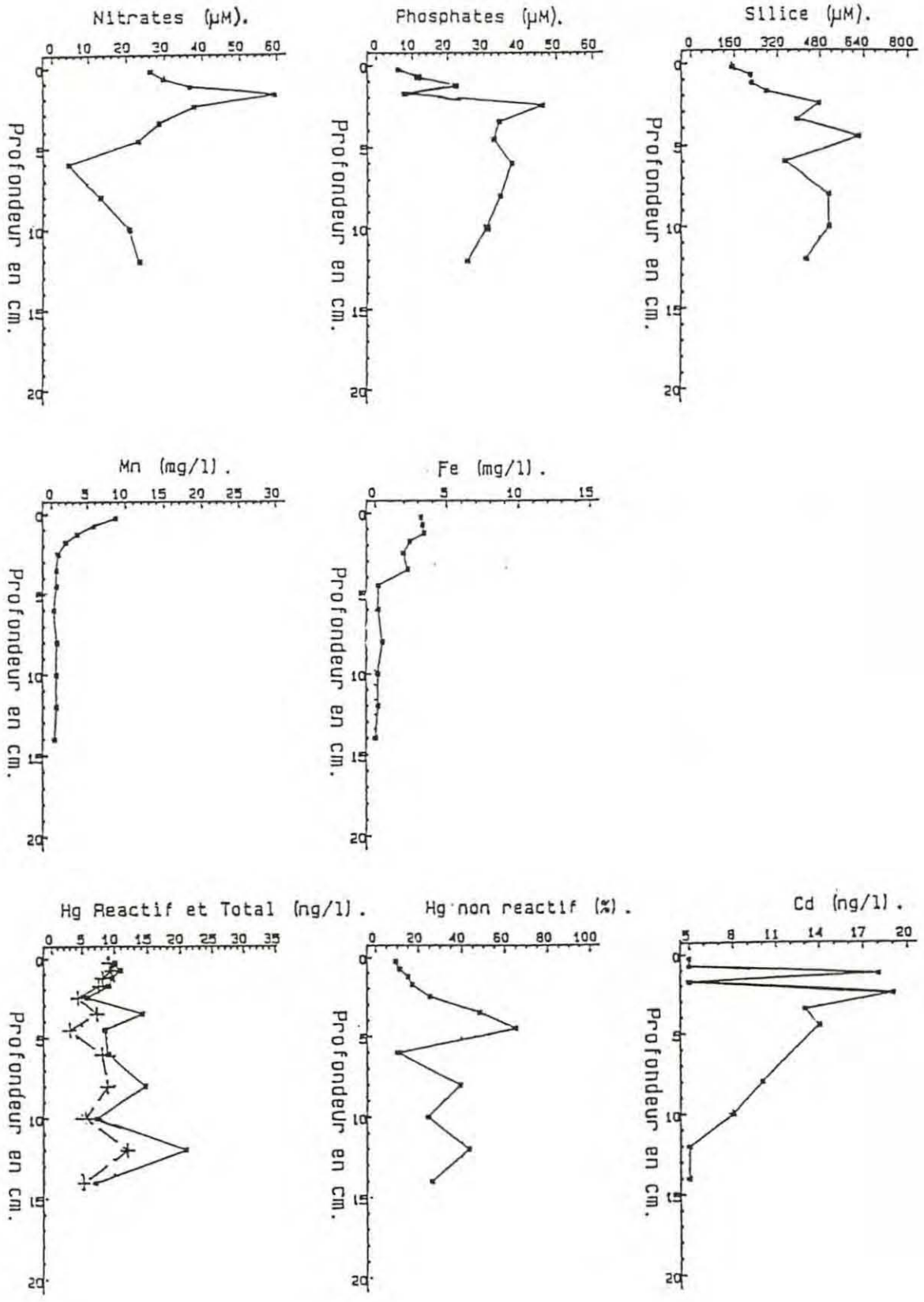
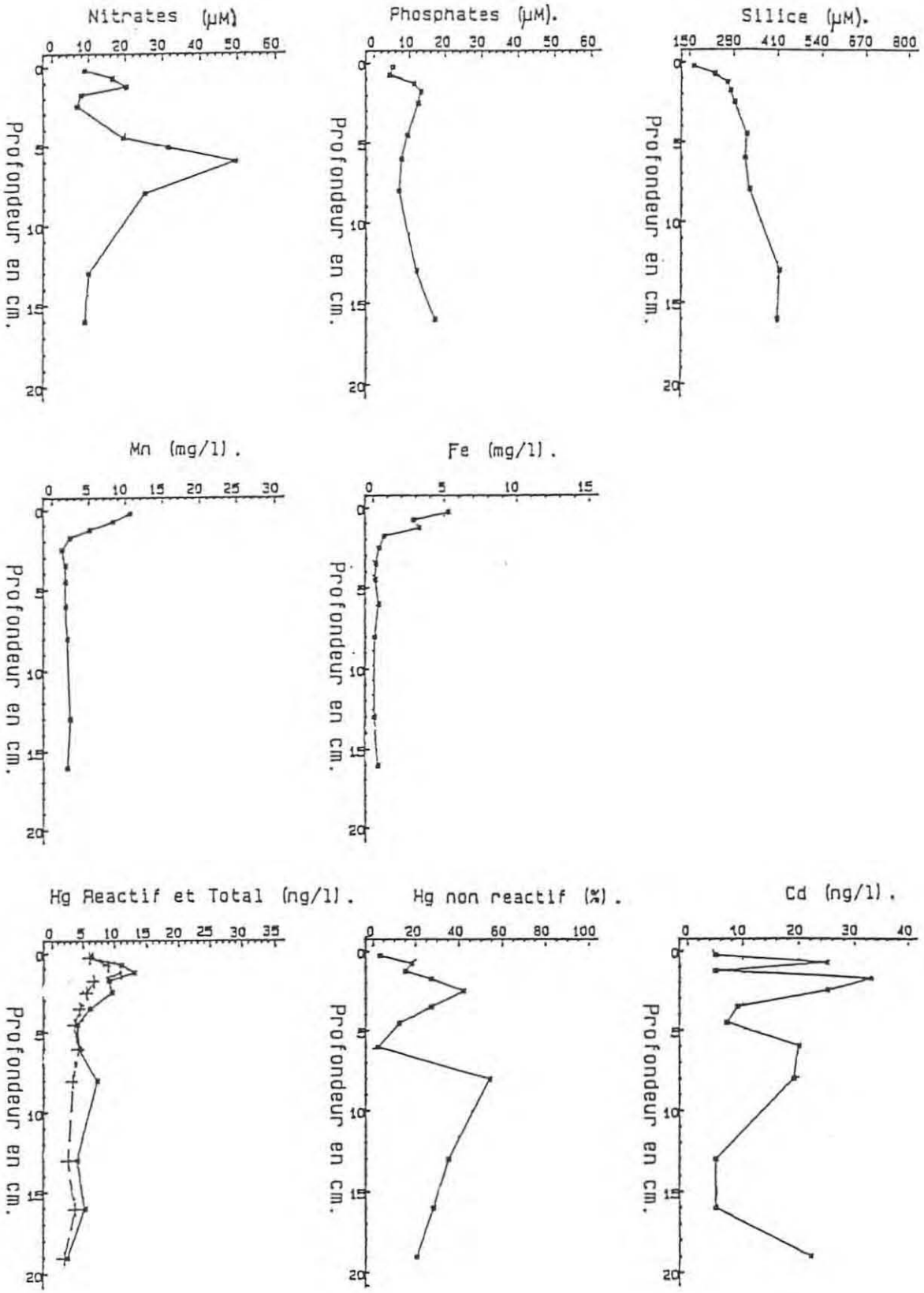


Figure 48: *Carotte "Banc-Bourgeois". Chimie des eaux interstitielles.*



Pour les différentes carottes, les profils présentent une allure très proche des profils de phosphore correspondants. L'augmentation des concentrations en fonction de la profondeur reflète la dissolution de la silice biogène au cours de son enfouissement. C'est pour la carotte "St–Froult" que les teneurs moyennes en silicium dans les eaux interstitielles sont les plus élevées et c'est pour la carotte "Banc–Bourgeois" qu'elles sont les plus faibles.

Le manganèse et le fer (Fig 46, 47, 48)

Les carottes "Bellevue" et "Banc–Bourgeois" présentent des profils de manganèse et de fer similaires. Les concentrations moyennes en manganèse dans ces deux sites, ainsi que celles en fer, sont du même ordre. Les teneurs de ces deux métaux diminuent dans l'horizon qui correspond approximativement à la zone de nitrification. Le profil de fer de la carotte "Bellevue" s'individualise par une légère augmentation des concentrations vers 3,5 cm. En profondeur, aussi bien pour le manganèse que le fer, les concentrations ne varient pratiquement pas.

Par rapport à ces deux carottes, la carotte "St–Froult" se caractérise par des teneurs en fer et manganèse qui en moyenne sont plus élevées et par des profils très différents, notamment dans les premiers centimètres. Le manganèse est solubilisée dans la zone de nitrification et précipite en profondeur jusqu'à des valeurs asymptotiques de l'ordre 7 mg/l. Les concentrations en fer varient peu dans la zone de nitrification, il est surtout mis en solution sous cette zone et jusqu'à 3,5 cm. En profondeur, les concentrations en fer diminuent très rapidement et restent pratiquement constantes dans les dix derniers centimètres.

III.1.4– Le cadmium et le mercure dans les eaux interstitielles

Le cadmium (Fig 46, 47, 48)

Dans les trois sites, les profils de cadmium dans les eaux interstitielles sont similaires. Ces profils se caractérisent par deux pics, dont un situé sous l'interface, pratiquement au milieu de la zone de nitrification; l'autre plus important situé sous la zone de nitrification. En profondeur, les teneurs en cadmium diminuent jusqu'à des valeurs comprises entre 5 et 10

ng/l, mais les différentes carottes présentent des horizons où le cadmium est fortement solubilisé (entre 5 et 10 cm pour "St-Froult" et "Banc-Bourgeois"; dans les cinq derniers centimètres de la carotte "Banc-Bourgeois").

Les concentrations moyennes, de l'ordre de 75 ng/l, sont beaucoup plus élevées dans les sédiments de la carotte "St-Froult" par rapport aux carottes "Banc-Bourgeois" et "Bellevue", où les teneurs moyennes sont respectivement de l'ordre de 15 et 10 ng/l. Par rapport aux carottes prélevées dans la Rade des Trousses (Fig 22, 23) les concentrations de cadmium dans les eaux interstitielles sont:

- à l'exception de la carotte "St-Froult", plus élevées en zone subtidale;

- à l'interface eau-sédiment, très inférieures dans les trois sites intertidaux.

Le mercure (Fig 46, 47, 48)

Les concentrations moyennes en mercure réactif et total dans les eaux interstitielles montrent peu de différences entre les trois sites étudiés. Dans les carottes "St-Froult" et "Bellevue" les concentrations moyennes en mercure total sont de l'ordre de 10 ng/l, tandis que dans la carotte "Banc-Bourgeois" elles sont de l'ordre de 7 ng/l. A la différence du cadmium, ces concentrations moyennes sont proches de celles mesurées dans les carottes prélevées en zone subtidale (Fig 22, 23), et à l'interface, les concentrations sont tout à fait comparables. Les pourcentages en mercure non réactif sont du même ordre dans les trois sites, compris entre 20 et 60 % dans les parties médianes des carottes et entre 5 et 40 % dans les premiers centimètres carottés. Cependant, la carotte "St-Froult" s'individualise par des pourcentages en mercure non réactif plus élevés, en moyenne, et très variables dans les deux premiers centimètres, alors que dans les autres sites les pourcentages diminuent régulièrement dans cet horizon.

Les profils verticaux sont caractérisés par:

- une diminution des concentrations en mercure réactif et total dans les zones de nitrification, pour les carottes "St-Froult" et "Bellevue", tandis qu'elles augmentent dans la carotte "Banc-Bourgeois";

– un pic de mercure situé sous les zones de nitrification (très marqué pour "St–Froult" et moins important pour "Banc–Bourgeois"). Pour toutes les carottes, ce pic se situe sous le deuxième pic de cadmium mis en évidence précédemment.

III.2–Discussion

III.2.1– Caractérisation des milieux étudiés

Les principales caractéristiques sédimentologiques et géochimiques des sédiments carottés (Fig 44, Tab 17 et 18) montrent que c'est dans la zone intertidale Est (St–Froult) que se dépose le matériel le plus fin, le plus riche en matière organique et en métaux. Les fortes teneurs en COP, phosphore et manganèse montrent l'origine continentale de ces dépôts, déjà mise en évidence dans le premier chapitre. Dans les sites "Bellevue" et "Banc–Bourgeois" se déposent des sédiments plus grossiers dont les teneurs en COP sont faibles. La carotte "Bellevue" s'individualise par les plus faibles teneurs en métaux, à l'exception du cadmium et du zinc (Tab 18). Dans tous les sites, les teneurs en soufre augmentent avec la profondeur mettant ainsi en évidence la précipitation de sulfures. Par rapport aux différentes carottes prélevées en zone subtidale, il est à noter que dans tous les sites, les dépôts présentent une granulométrie plus élevée et des pourcentages en COP plus faibles.

Lors de l'échantillonnage, il a été noté la présence d'organismes (coques, scrobiculaires, tubes de vers à l'interface) sur toute la longueur des carottes, quel que soit le site .

D'après les taux de sédimentation calculés dans les zones intertidales de St–Froult (Fig 17) et au débouché de la Charente (Gonzalez *et al*, 1991a), les vitesses de déposition sont comprises entre 0,5 et 4,5 cm/an. Ces vitesses sont du même ordre que celles qui ont été déterminées par Gouleau (1987) pour différentes vasières littorales atlantiques, dont la baie de Marennes (de 1 à 3 cm/an). Sornin (1981) a calculé des vitesses de sédimentation qui sont de l'ordre de 5 cm/an sous les tables à huîtres de la baie de Marennes, et de l'ordre de 1 cm/an en dehors des tables, en zone intertidale.

III.2.2- Evolution des conditions redox dans les sédiments des sites étudiés et principales réactions diagénétiques

Dans les sites intertidaux étudiés, la dégradation de la matière organique au cours de son enfouissement est mise en évidence par les gradients de diminution, en fonction de la profondeur, des teneurs en COP et en phosphore particulaire, ainsi que par l'augmentation des concentrations en phosphates et en silicium dans les eaux interstitielles.

Pour tous les sites étudiés, d'après l'épaisseur de la zone de nitrification de surface, la diagenèse se fait dans des conditions oxiques dans les premiers centimètres (de 1,5 à 2 cm suivant les sites). Sous la zone de nitrification de surface, mis à part quelques niveaux ponctuels qui pourraient être associés à des terriers, l'absence de nitrification témoigne de l'absence d'oxygène dans les sédiments. Les gradients du soufre en fonction de la profondeur, associés à la diminution des teneurs en fer et manganèse dans les eaux interstitielles sont l'indice de la précipitation de sulfures métalliques. La carotte "St-Froult" s'individualise par le gradient d'augmentation des teneurs en soufre, en fonction de la profondeur, le plus élevé (Fig 44). Ce gradient pourrait résulter des plus forts pourcentages en COP du matériel qui se dépose dans cette zone et d'un taux de sédimentation plus élevé. Ces flux de matière organique plus élevés pourraient conduire à des conditions plus réductrices dans le site "St-Froult". Cette hypothèse est en accord avec la position de ce site, directement soumis aux apports de la Charente.

Nous ne disposons pas pour ces carottes de mesures de sulfates dans les eaux interstitielles, mais les travaux de El Ghobary (1983) montrent que pour deux carottes prélevées dans la baie de Marennes, dans les zones intertidales Est et Ouest (à proximité de St-Froult et sur le site Bellevue), les concentrations en sulfates dans les eaux interstitielles restent élevées dans les trente premiers centimètres. Cependant, l'auteur indique que malgré ces concentrations élevées, il existe dans ces sites une réduction importante des sulfates qui est mise en évidence par les profils du soufre particulaire. Selon l'auteur, la réduction importante des sulfates est masquée par leur renouvellement dû à la perturbation des sédiments et, dans la partie Est de la baie, par l'arrivée d'eau douce d'infiltration, riche en sulfates, provenant de l'île d'Oléron. Il faut aussi considérer que dans les zones intertidales le cycle des émersions et des immersions affecte de façon importante la chimie du soufre, et pourra avoir une incidence sur le comportement des métaux. Lors de périodes d'émersion, la formation de polysulfures organiques et inorganiques sera dominante, tandis que lors des immersions, la réduction des sulfates sera le processus dominant (Boulègue *et al*, 1982).

Les profils de fer et de manganèse dans les eaux interstitielles montrent que les teneurs de ces deux métaux diminuent dès l'interface pour les carottes "Banc–Bourgeois" et "Bellevue", l'essentiel de la diminution se faisant dans la zone oxique précédemment définie (Fig 47 et 48). Dans ces deux sites, cette diminution s'accompagne d'un très fort gradient d'augmentation des teneurs en soufre particulaire dans les deux premiers centimètres (Fig 44). Ces données pourraient être le résultat de la précipitation de sulfures métalliques en zone oxique. Pour le site "Bellevue", d'autres indices semblent indiquer la coexistence de ces processus antagonistes dans les deux premiers centimètres: le gradient des nitrates, dont l'allure concave montre qu'il existe aussi un processus de dénitrification et le pic des phosphates qui n'est pas typique des zones oxiques (cf 1ère partie: II.2.3). La coexistence de réactions typiques des milieux aérobies et anaérobies pourrait être expliquée par la présence de microenvironnements réducteurs en milieu oxique. Les travaux de Canfield (1989) sur le cycle du fer ont mis en évidence l'existence de microenvironnements dans les sédiments marins:

– dans les uns, les sulfures produits par la sulfato–réduction réagissent avec les oxydes de fer pour former localement des sulfures insolubles;

– dans les autres, le fer réduit est solubilisé par l'activité bactérienne liée à la dégradation de la matière organique.

Au contraire, pour le site "St–Froult" les profils de fer et de manganèse dans les eaux interstitielles présentent une allure "classique", de même type que celle qui a été rencontrée en zone subtidale. Dans les deux premiers centimètres de ce site, l'absence de gradient d'augmentation du soufre particulaire et les fortes concentrations en fer et manganèse particulaire rencontrées indiquent la précipitation d'oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse. Par contre, d'après les gradients du soufre, dans le site "St–Froult" la précipitation de sulfures semble plus importante sous la zone oxique, par rapport aux deux autres sites.

III.2.3– Dynamique du cadmium et du mercure dans les sédiments intertidaux

Le cadmium (Fig 46, 47, 48)

Les profils de cadmium dans les eaux interstitielles des différentes carottes prélevées en zone intertidale se caractérisent par leur grande similitude. Les seules différences sont les

concentrations moyennes, plus élevées dans le site St-Froult, et les niveaux de solubilisation rencontrés en profondeur pour les carottes "St-Froult" et "Banc-Bourgeois". Ces profils sont très différents de ceux qui ont été déterminés en zone subtidale (cf Chapt II), notamment dans les premiers centimètres.

Le premier pic de cadmium, situé pour tous les sites au milieu de la zone oxique, n'est expliqué par aucun des paramètres qui ont été mesurés. A l'interface, les concentrations sont très faibles par rapport à celles qui ont été mesurées dans les sites subtidaux étudiés précédemment. Pour les sites "Banc-Bourgeois" et "Bellevue", ces concentrations (de l'ordre de 5 ng/l) sont très inférieures à celles qui ont été dosées dans les eaux de fond de la baie de Marennes (16 ng/l), pour la même saison (été). Il n'y a que pour "St-Froult" qu'elles sont supérieures (25 ng/l) à la concentration en cadmium dissous des eaux de fond. Ces résultats impliquent que, mis à part pour la partie Est de la baie (St-Froult), lors de l'immersion des estrans au cours du flot il n'y aura pas de flux diffusif de cadmium vers la colonne d'eau.

Deux processus pourraient expliquer les faibles concentrations de cadmium dissous mesurées à l'interface:

- la précipitation du cadmium avec des oxyhydroxydes de manganèse et de fer dans le site "St-Froult" ou avec des sulfures métalliques dans les sites "Banc-Bourgeois" et "Bellevue";

- l'activité du phytobenthos à l'interface eau-sédiments. Les travaux de Gouleau (1987) indiquent que dans les vasières émergentes atlantiques, quelques minutes après l'émersion, apparaît une couche brune constituée essentiellement de diatomées. Ces diatomées utilisent la silice dissoute produite à l'interface, et c'est la dissolution des frustules au cours de leur enfouissement qui explique l'allure des profils de silicium. La prolifération de diatomées à l'interface sédiment-air pourrait conduire à l'utilisation biologique du cadmium des eaux interstitielles conjointement à celle du silicium. L'utilisation du cadmium par des diatomées marines a déjà été démontrée (Price et Morel, 1990).

C'est probablement ce dernier processus qui doit être responsable de l'appauvrissement en cadmium dissous mesuré à l'interface, car le mercure, qui est étroitement lié à la dynamique du fer et du manganèse dans les sédiments et qui précipite avec les sulfures, ne montre pas ce type de comportement.

Le comportement du cadmium dans les zones intertidales étudiées se traduit par l'existence de deux mécanismes antagonistes en zone oxique. D'une part, la solubilisation du

cadmium lors de la dégradation aérobie de la matière organique, qui se marque pour tous les sites par un pic en cadmium dissous vers 1 cm, et d'autre part, l'assimilation biologique du cadmium produit à l'interface. Le bilan de ces deux mécanismes pourrait expliquer les profils observés dans les deux premiers centimètres carottés.

Les concentrations de cadmium dissous plus élevées dans l'ensemble des sédiments de la carotte "St-Froult" seraient dues à la plus grande quantité de matière organique qui sédimente et à un taux de dégradation de la matière organique en zone oxique qui semble plus important dans ce site. Les données obtenues en zone subtidale ont montré que le cadmium, par rapport aux autres métaux étudiés (Hg, Fe, Mn), forme plus facilement des complexes solubles quand les conditions sont très réductrices. Ainsi, le maintien de concentrations de cadmium élevées en profondeur peut être attribué au fait que dans ce site, les flux de matière organique sont plus élevées, ce qui conduit à des conditions plus réductrices. Cette hypothèse est renforcée par le gradient d'augmentation du soufre particulaire dans la carotte "St-Froult" (Fig 44), qui sous l'horizon oxique, est le plus élevé par rapport aux autres sites, mettant ainsi en évidence un taux de précipitation des sulfures plus important.

Le deuxième pic de cadmium dans les eaux interstitielles situé, pour toutes les carottes, sous la limite entre la zone aérobie et la zone anaérobie pourrait correspondre à un niveau de solubilisation du cadmium associé à une fraction de la matière organique moins labile. C'est dans cet horizon que la mise en solution du cadmium est maximale. Il est à noter que ce processus n'a pas été observé dans les zones subtidales étudiées et qu'aucun des autres métaux dosés dans les eaux interstitielles (Fe, Mn, Hg) ne présente ce comportement. Sous ce pic, l'allure générale des profils indique une précipitation du cadmium en fonction de la profondeur, qui est très nette dans le site "Bellevue" (Fig 47). Comme dans les sédiments subtidaux (cf chapt II), les augmentations ponctuelles des concentrations de cadmium en profondeur sont liées à des variations locales des conditions redox: conditions oxiques, marquées par des pics de nitrates (entre 6 et 8 cm pour la carotte "Banc-Bourgeois") ou conditions plus réductrices (à partir de 16 cm pour la carotte "Banc-Bourgeois"; entre 6 et 8 cm pour la carotte "St-Froult").

Le mercure (Fig 46, 47, 48)

Mis à part pour le site "Banc-Bourgeois", le comportement du mercure dans les premiers centimètres carottés est associé à celui du fer dissous. Cette relation se poursuit sous la limite entre la zone oxique et la zone anaérobie. Sous cette limite, il existe des niveaux où le

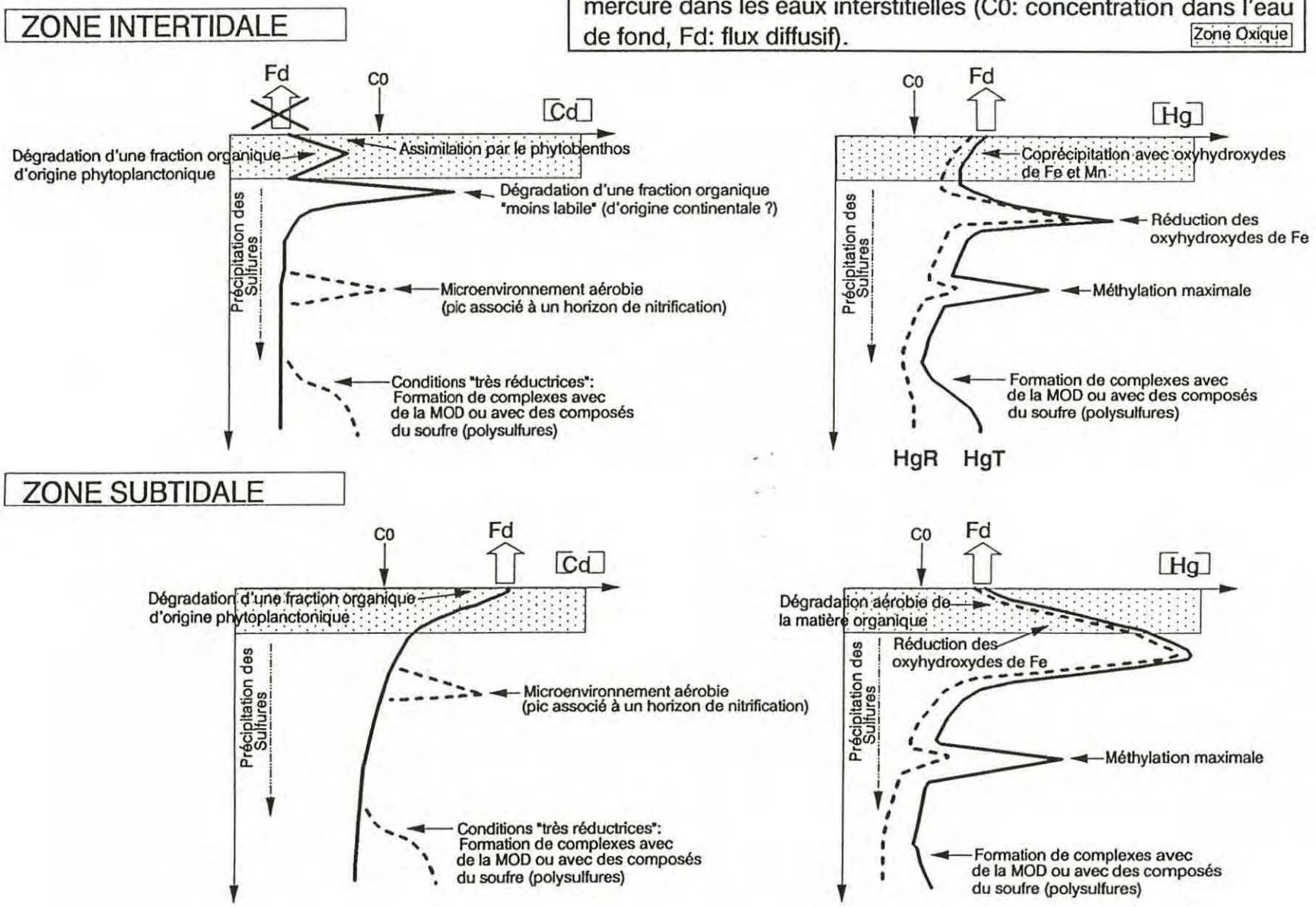
mercure est solubilisé (vers 3,5 cm pour "St-Froult" et "Bellevue"), tous ces pics correspondent à des horizons où les concentrations du fer dans les eaux interstitielles augmentent, ce qui est très net pour la carotte "St-Froult". Il est à noter que ces niveaux se situent sous les pics de cadmium dissous décrits précédemment.

A la différence du cadmium, les concentrations en mercure (réactif et total) à l'interface sont plus élevées que celles qui ont été mesurées dans les eaux de fond de la baie, au cours de la même saison (0,69 ng/l pour le mercure réactif et 1 ng/l pour le mercure total). Ainsi, lors de l'immersion des estrans au cours du flot, la différence de concentration entre les eaux interstitielles et l'eau de fond induira un flux diffusif de mercure vers la colonne d'eau.

En profondeur, à l'exception de la carotte "Bellevue", l'allure générale des profils indique une diminution des concentrations en mercure dissous qui peut être attribuée à la formation de sulfures insolubles. Dans le site "Bellevue", les concentrations en mercure réactif et total varient fortement. Ces pics de mercure sont uniquement associés à des niveaux où les pourcentages en mercure non réactif sont élevés et pourraient correspondre à des zones de méthylation élevée. Il en est de même, dans le site "Banc-Bourgeois", pour le pic de mercure situé vers 8 cm. Par contre, pour la carotte "St-Froult", le niveau de solubilisation situé vers 8 cm est associé à un horizon où le pourcentage en mercure non réactif est minimal et où les concentrations en cadmium sont élevées. Le manque de données en ce qui concerne les teneurs en nitrates dans cet horizon ne permet pas d'apporter d'explications sur les processus responsables de ces phénomènes.

L'évolution des pourcentages en mercure non réactif indique (Fig 46, 47, 48), qu'à part pour "St-Froult", les pourcentages sont minimaux dans les premiers centimètres où le mercure dissous doit se trouver essentiellement sous forme réactive (chlorocomplexes, complexes organiques labiles, Hg(0)). Dans le site "St-Froult", du fait des forts taux de minéralisation de la matière organique mis en évidence précédemment, les forts pourcentages en mercure non réactif, rencontrés en zone oxique, pourraient être expliqués par la formation de complexes organiques stables dans cet horizon. En profondeur, tous les profils montrent la même évolution. Sous la limite entre la zone aérobie et anaérobie, ainsi qu'à des profondeurs plus importantes se situent des niveaux, à des profondeurs variables suivant les sites, où les pourcentages en mercure non réactif sont élevés. D'après les résultats obtenus en zone subtidale, les horizons les moins profonds pourraient correspondre aux niveaux où la méthylation du mercure est maximale (zone suboxique), tandis qu'en profondeur, les maxima de mercure non réactif correspondraient à des horizons où le mercure dissous serait essentiellement sous forme de complexes stables, associé à des composés du soufre ou à de la matière organique.

Fig 49: Représentation schématique des profils de cadmium et de mercure dans les eaux interstitielles (C0: concentration dans l'eau de fond, Fd: flux diffusif).



Dans la figure 49 sont représentés schématiquement les profils "type" du cadmium et du mercure dans les eaux interstitielles, ainsi que l'interprétation des processus pouvant les expliquer. Les zones intertidales et subtidales étudiées se distinguent essentiellement par:

– les concentrations moyennes de cadmium dans les eaux interstitielles, plus élevées en zone subtidale;

– l'allure des profils de cadmium et de mercure dans les premiers centimètres.

Ces différences sont le résultat des processus dominants dans les milieux étudiés et des propriétés physico–chimiques du cadmium et du mercure qui se traduisent par la phase géochimique avec laquelle ils intègrent les sédiments et leur comportement au sein de la colonne sédimentaire. L'association du cadmium avec une fraction d'origine phytoplanctonique se marque par sa solubilisation rapide dans les premiers millimètres. Mais en zone intertidale, son utilisation à l'interface par le phytobenthos fait diminuer de façon notable les concentrations, et une partie du cadmium déposé serait aussi associée à une fraction organique moins labile issue du continent. La dynamique du mercure dans les sédiments est liée au cycle du fer et aux processus de méthylation. La dominance des réactions de sorption en milieu oxique est la seule différence notable entre le comportement du mercure en zone intertidale et en zone subtidale.

III.2.4– Flux de cadmium et de mercure à l'interface eau–sédiment

La présente estimation des flux à l'interface n'est représentative que des estrans de la baie de Marennes, en dehors de toute zone d'activité conchylicole. Les zones des parcs à huîtres et de bouchots s'individualisent par des caractéristiques qui n'ont pas été évaluées dans la présente étude. Ces caractéristiques auront une influence sur la diagenèse précoce, ainsi que sur les flux de cadmium et de mercure à l'interface eau–sédiments. Elles sont le résultat de la présence d'organismes filtreurs en quantité importante, et se traduiront par:

– des vitesses de sédimentation importantes, résultant de la biodéposition (de l'ordre de 5 cm/an sous les tables à huîtres de la baie de Marennes (Sornin, 1981));

– des teneurs élevées en matière organique, cadmium et mercure dans les fèces et pseudo–fèces qui se déposent.

Par rapport aux zones intertidales situées en dehors des parcs à huîtres, ces processus impliquent un flux élevé de cadmium et de mercure vers les sédiments, ainsi que des conditions diagénétiques différentes, pouvant se traduirer par des flux de cadmium et de mercure vers la colonne d'eau qui peuvent être très différents.

Les flux particulaires de la colonne d'eau vers les sédiments

D'après les profils de Pb-210 d'une carotte effectuée dans le site St-Froult, le taux de sédimentation estimé est de l'ordre de 0,8 g/cm^2.an (Fig 17). En considérant que ce taux de sédimentation est peu différent dans les autres sites intertidaux étudiés et d'après les concentrations en cadmium et mercure particulaire mesurées à l'interface, une estimation des flux actuels vers les sédiments peut être réalisée:

St-Froult: 360 ng/cm^2.an pour le cadmium et 140 ng/cm^2.an pour le mercure.

Bellevue: 228 ng/cm^2.an pour le cadmium et 56 ng/cm^2.an pour le mercure.

Banc-Bourgeois: 280 ng/cm^2.an pour le cadmium et 80 ng/cm^2.an pour le mercure.

Ces estimations montrent que les flux métalliques vers les sédiments sont les plus élevées sur la zone intertidale Est, tandis que l'estran Ouest se caractérise par les flux les plus faibles. Cette différence traduit l'influence des apports charentais sur la partie Est de la baie, tandis que dans la partie Ouest se dépose du matériel plus pauvre en éléments métalliques, dilué par des apports d'origine marine. Ces données sont en accord avec les résultats présentés dans le premier chapitre.

Par rapport aux flux calculés dans la partie subtidale de la baie (Fig 26), les flux de cadmium et de mercure sont plus faibles dans les zones intertidales étudiées, ce qui s'explique, en partie, par des taux de sédimentation plus faibles.

Les flux des sédiments vers la colonne d'eau

Le calcul des flux diffusifs lors des phases d'immersion (Tab 22) a été effectué en utilisant la première loi de Fick. Les gradients de concentration sont déterminés d'après les concentrations mesurées à l'interface et celles qui ont été mesurées dans la colonne d'eau au cours de la même période (16 ng/l pour le cadmium et 1 ng/l pour le mercure). Le coefficient de diffusion moléculaire du cadmium et du mercure (4,5E-6 cm^2/s) tient compte de la température et de la tortuosité des sédiments. En ce qui concerne le cadmium, les concentrations dans les eaux interstitielles à l'interface indiquent que c'est uniquement pour le site "St-Froult" qu'il aura un flux diffusif vers la colonne d'eau lors de l'immersion. Pour les autres sites, les gradients de concentrations induiront un flux de cadmium dissous dirigé vers les sédiments.

Tableau 22: ***Flux diffusifs calculés en tenant compte uniquement de la diffusion moléculaire (exprimés en ng/cm^2.an).***

	Cd	Hg
St-Froult	3,1	4,3
Bellevue		2,5
Banc-Bourgeois		1,5

Le flux diffusif de cadmium calculé pour le site St-Froult est plus faible que ceux qui ont été calculés dans la zone subtidale de la baie au cours de la même saison (de 10 à 47 ng/cm^2.an). Dans le cas du mercure, les flux sont légèrement inférieurs à ceux qui ont été déterminés en zone subtidale en été et sont bien plus élevés que ceux de la période hivernale (Fig 26). Ces flux ne représentent que quelques pour-cents par rapport aux flux particulaires calculés dans les trois sites intertidaux.

Il est difficile, à partir des données disponibles, de faire un bilan réaliste de l'importance des zones intertidales de la baie de Marennes en tant que source de cadmium et de mercure dissous. Dans ces sites, en plus des différents facteurs responsables des variations spatiales et temporelles des flux à l'interface, mises en évidence précédemment en zone subtidale, il existe des processus spécifiques aux zones découvrantes et liés à l'alternance des

périodes d'émersion et d'immersion. A l'interface, différents processus (coprécipitation, utilisation biologique, migration et redistribution des éléments dues à l'évaporation et à l'ascension capillaire) vont faire varier de façon notable et rapide les concentrations de cadmium et de mercure. Dans le cas du cadmium, les concentrations peuvent diminuer, au cours des périodes d'émersion, jusqu'à des valeurs qui sont inférieures aux concentrations des eaux qui recouvriront les estrans lors du flot. Il faut aussi considérer que dans ces zones les flux dissous vers la colonne d'eau ne se feront qu'au cours des périodes immersions (12 heures par jour). De plus, nous ne disposons pas de données sur le comportement diagénétique du cadmium et du mercure dans les zones des parcs à huîtres, ainsi que sur les flux à l'interface qui en résultent. Ces zones doivent avoir un rôle important du fait des forts taux de biodéposition et du fait de la surface importante qu'elles représentent dans la baie de Marennes-Oléron (de l'ordre de 40 km^2).

En ce qui concerne le cadmium, les résultats acquis montrent qu'en zone intertidale, l'ensemble des différents processus tend à diminuer les concentrations à l'interface, réduisant ainsi le rôle des sédiments en temps que source. Par contre, en ce qui concerne le mercure, les sédiments intertidaux pourraient constituer une source non négligeable. Les flux de mercure dûs à la diffusion moléculaire qui ont été calculés sont compris entre 1,5 et 4,3 $ng/cm^2.an$. En considérant qu'ils sont représentatifs d'une surface intertidale de l'ordre 60 km^2, qu'ils varient peu au cours de l'année et qu'ils sont responsables des échanges douze heures par jour, nous pouvons estimer l'apport en mercure dissous de la zone étudiée. Cet apport varie entre 0,5 et 1,3 kg/an.

Cette estimation ne tient pas compte de l'effet de la perturbation des sédiments, qui comme nous l'avons vu pour les zones subtidales, peut augmenter les flux vers la colonne d'eau d'un facteur compris entre 2 et 30. Si nous en tenons compte, l'**apport de mercure dissous** pourrait être compris entre **1 et 40 kg/an**. Ces valeurs sont du même ordre que celles qui ont été obtenues pour la zone subtidale (cf II.2.7).

En ce qui concerne l'influence des processus d'érosion sur les échanges à l'interface, les travaux de Gouleau (1987) sur les zones intertidales atlantiques montrent que ces milieux se caractérisent par une fixation quasi obligatoire des dépôts. Du fait de l'augmentation rapide de la cohésion et de la résistance à l'érosion de la pellicule fraîchement déposée lors du jusant, la remise en suspension sera très difficile lors du flot. Ainsi, l'érosion des sédiments intertidaux se fera essentiellement lors des grandes marées ou lors des tempêtes, sur des épaisseurs pouvant être importantes et qui restent à déterminer.

III.3– Conclusion

Dans les milieux intertidaux étudiés, tout comme en zone subtidale, la solubilisation du cadmium dans les sédiments est essentiellement associée à la dégradation aérobie de la matière organique. Mais par rapport aux zones subtidales, il existe deux différences notables en ce qui concerne cet élément. D'une part, l'assimilation du cadmium par le phytobenthos, qui prolifère à l'interface lors des émersions, pourrait être responsable de la diminution des concentrations du cadmium dissous produit en zone oxique. D'autre part, la solubilisation du cadmium, maximale à la limite entre l'horizon aérobie et anaérobie, pourrait indiquer que dans ces sites, le cadmium qui intègre la colonne sédimentaire est aussi associé à une fraction organique moins labile. En ce qui concerne le mercure, les résultats montrent que de la même façon que dans les sites subtidaux, la dynamique de cet élément est en grande partie liée au cycle du fer et probablement aux réactions de méthylation et de déméthylation.

Par rapport aux zones subtidales, aussi bien pour le mercure que pour le cadmium, d'autres processus spécifiques aux zones intertidales, liés à l'alternance des périodes d'émersion et immersion, pourraient avoir une influence sur l'évolution et la distribution du cadmium et du mercure dans les eaux interstitielles. Les travaux de Gouleau (1987) sur les vasières littorales atlantiques ont montré l'importance des mécanismes d'évaporation et d'ascension capillaire lors des périodes d'émersion. Ces processus contrôlent en grande partie la dynamique et les concentrations des éléments dans les eaux interstitielles, et compliquent l'interprétation des profils obtenus. Leur importance varie au cours de la journée (émersion diurne ou nocturne) et à l'échelle des saisons. D'autres processus spécifiques des estrans (variations rapides des conditions redox, évaporation et ascension capillaire, infiltration d'eau douce, activité du phytobenthos) liés aux périodes d'émersion rendent plus complexe l'interprétation du comportement diagénétique du cadmium et du mercure. Leur importance sur la dynamique de ces deux métaux dans les sédiments mérite leur prise en compte dans une étude plus détaillée.

Les zones intertidales ont un rôle très important sur le cycle biogéochimique du cadmium dans la baie. Les résultats obtenus indiquent que lors des émersions, les mécanismes antagonistes se déroulant à l'interface (solubilisation lors de la dégradation aérobie de la matière organique et assimilation biologique) aboutissent à des concentrations en cadmium dans les eaux interstitielles inférieures à celles des eaux qui couvriront les estrans lors du flot. Ainsi, les zones intertidales étudiées ne sont pas des sources de cadmium dissous pour les eaux de la baie de Marennes. Par contre, les estimations effectuées pour le mercure, en tenant compte des surfaces mises en jeu, indiquent que ces zones pourraient représenter une source

aussi importante que la zone subtidale de la baie. Le bilan des apports de cadmium et de mercure issus des sédiments intertidaux ne tient pas compte des zones conchylicoles où la biodéposition est considérable. Leur influence sur le cycle de ces deux métaux dans la baie de Marennes–Oléron reste à étudier.

CONCLUSIONS GENERALES

Les travaux présentés sont les premiers à avoir étudié, à partir des mêmes échantillons, le comportement diagénétique du cadmium et du mercure dans différents environnements côtiers. Les données acquises dans le cadre de cette étude ont permis:

– d'élaborer, pour le cadmium et le mercure, un modèle conceptuel de comportement diagénétique, en mettant en évidence les principaux facteurs qui le contrôlent;

– d'évaluer, par le calcul des flux à l'interface, le rôle des sédiments dans le cycle biogéochimique de ces deux éléments.

Ces données ont pu être obtenues grâce à l'utilisation de méthodes d'échantillonnage spécifiques et en adaptant les techniques actuellement les plus performantes pour le dosage des métaux traces dans l'eau de mer.

Les résultats montrent que le comportement du cadmium et du mercure lors de la diagenèse précoce est en grande partie lié à la nature géochimique de la fraction particulaire avec laquelle ces deux éléments intègrent la colonne sédimentaire. L'étude de la distribution du cadmium et du mercure dans la colonne d'eau de la baie de Marennes–Oléron et dans les sédiments, a mis en évidence l'association de ces métaux avec des phases particulaires différentes. La relation du cadmium avec le cycle des nutriments se traduit par le fait qu'une partie du cadmium particulaire intègre la colonne sédimentaire associé à une fraction organique très labile, probablement d'origine phytoplanctonique. Cette fraction est solubilisée, en zone oxique, dans les premiers millimètres sous l'interface eau–sédiments. Les capacités d'adsorption élevées du mercure et la stabilité de ses liaisons avec le carbone, font que cet élément parvient à l'interface associé à une fraction organique moins labile, ainsi qu'à des oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Ces phases sont solubilisées dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire, lors de la dégradation de la matière organique et lors de la réduction des composés du fer et du manganèse. Un flux de cadmium et de mercure dissous vers la colonne d'eau est la résultante de ces processus de solubilisation à l'interface.

Les données obtenues dans le cadre de notre étude permettent d'expliquer les résultats obtenus lors de travaux précédents. Les mesures des flux diffusifs de mercure vers la colonne d'eau montrent qu'ils sont maximaux pour des sédiments anoxiques, ou lors de périodes d'anoxie (Bothner *et al*, 1980; Lu *et al*, 1986), par rapport à des sédiments déposés en conditions oxiques (Gobeil et Cossa, 1984 et 1988). Ces différences sont le résultat de la relation du mercure avec le cycle du fer, mise en évidence par notre étude. L'association du cadmium à une fraction organique très labile explique sa solubilisation dans les premiers millimètres sous l'interface mise en évidence par des études précédentes (Klinkhammer *et al*, 1982; Gaillard *et al*, 1986; Gobeil *et al*, 1987; McCorkle et Klinkhammer, 1991).

Dans la colonne sédimentaire, le comportement diagénétique du cadmium et du mercure est contrôlé en grande partie par les variations des conditions redox liées à la dégradation de la matière organique. Dans tous les sites que nous avons étudiés, les différents éléments dosés dans les eaux interstitielles indiquent que la séquence des processus accompagnant la dégradation de la matière organique sont identiques. Les seules différences, d'un site à un autre, sont les concentrations des éléments dosés et les profondeurs auxquelles se déroulent les différentes réactions d'origine diagénétique. Dans les différents milieux étudiés, la diagenèse se fait dans des conditions oxiques dans les premiers centimètres (de 1 à 2 cm), puis suboxiques et anoxiques. Les variations spatio-temporelles observées résultent principalement: des flux de matière organique vers les sédiments; de la température des eaux (contrôlant l'activité bactérienne); de la profondeur de pénétration de l'oxygène dans les sédiments; de l'épaisseur de l'horizon sédimentaire mélangé et de l'intensité de ce mélange. Sous les niveaux de surface, où le cadmium et le mercure sont solubilisés, c'est la formation de sulfures métalliques insolubles qui contrôle les concentrations de ces deux métaux. Mais, à la différence du mercure, le cadmium voit sa solubilité augmenter quand les conditions deviennent très réductrices (vasière Ouest-Gironde), probablement du fait de la formation de complexes très stables avec des formes réduites du soufre.

En ce qui concerne la spéciation du mercure dans les eaux interstitielles, la distribution du mercure réactif et total dans les eaux interstitielles suggère que cet élément serait déméthylé en zone oxique et méthylé en zone suboxique, tandis qu'en zone anoxique c'est la précipitation de sulfures qui contrôle essentiellement ses concentrations. Mais, il n'existe pas à l'heure actuelle, pour les sédiments marins, de mesures des différentes formes du mercure dans les eaux interstitielles, ce qui permettrait de confirmer les différents processus mis en évidence.

Les flux de cadmium et de mercure calculés, en tenant compte uniquement de la diffusion moléculaire, sont négligeables par rapport à des sources comme les estuaires de la Gironde et de la Charente. Mais, la prise en compte des différents processus qui affectent les échanges à l'interface eau–sédiments (érosion, mélange des sédiments par les courants ou par bioturbation) a permis d'évaluer de façon plus réaliste le rôle des sédiments dans le cycle biogéochimique de ces deux métaux. Dans les sites peu profonds comme la baie de Marennes–Oléron, l'hydrodynamique n'a pas uniquement un rôle, par le biais des périodes d'érosion et de dépôt, sur l'importance des échanges à l'interface. Ses effets ont aussi une influence sur les conditions redox à l'interface, liées à la vitesse du courant au niveau du fond, et se traduisent par une variation des flux diffusifs de cadmium et de mercure à l'échelle d'un cycle de marée.

Les flux calculés en tenant compte des différents processus de transfert (diffusion, perturbation, érosion) montrent que:

– la moitié du cadmium et du mercure associés à la fraction sédimentée pouvait repartir sous forme dissoute vers la colonne d'eau;

– les sédiments subtidaux de la baie de Marennes–Oléron représentent une source non négligeable pour la colonne d'eau par rapport aux apports charentais, tandis que les sédiments de la vasière Ouest–Gironde sont une source négligeable comparée aux apports de l'estuaire de la Gironde.

Les sites intertidaux de la baie de Marennes se caractérisent, par rapport aux autres sites étudiés, par différents processus spécifiques (évaporation, ascension capillaire, variations rapides des conditions redox) qui sont liés au cycle des émersions et immersions. Ces processus sont à prendre en compte dans la compréhension de la dynamique du cadmium et du mercure dans les sédiments. Dans le cas du cadmium, ces milieux s'individualisent très nettement. Lors des émersions, une partie du cadmium dissous produit par la dégradation de la matière organique à l'interface serait utilisé biologiquement par le phytobenthos se développant au cours de ces périodes. Ce mécanisme peut conduire jusqu'à l'absence de flux de cadmium vers la colonne d'eau lors des périodes d'immersion. Ainsi, à l'inverse des milieux subtidaux, les zones intertidales pourraient représenter un piège pour le cadmium déposé. L'utilisation du cadmium par le phytobenthos n'a jamais été mise en évidence. L'importance que ce processus pourrait avoir sur le cycle biogéochimique du cadmium mérite la confirmation de cette hypothèse et de plus amples recherches. Par contre, dans le cas du mercure, les estimations effectuées montrent que les zones intertidales étudiées pourraient représenter une source en mercure dissous aussi importante que la partie subtidale de la baie.

Les estimations que nous avons effectuées ne tiennent pas compte des zones de parcs à huîtres. Ces zones doivent avoir un rôle important dans le cycle biogéochimique de ces deux éléments et pourraient représenter une source de cadmium et de mercure pour les eaux de la baie dont l'importance reste à évaluer.

Dans la présente étude la dynamique du cadmium et du mercure dans les sédiments a été abordée comme s'il s'agissait d'un système à l'état stationnaire. Mais, les données acquises montrent qu'une quantification précise des flux à l'interface ne pourra être obtenue sans l'intégration, par le biais de la modélisation, de la variabilité des différents processus qui contrôlent les flux à l'interface eau–sédiment. Les variations sont de l'ordre de:

– la dizaine d'années: variations des flux particulaires de métaux et de matière organique;

– l'année: variations saisonnières de la température des eaux de fond, de l'activité benthique, de la quantité et de la qualité de matière organique qui sédimente (périodes de bloom);

– la journée: cycles oxydation/érosion/dépôt liés aux courants de marée, et périodes d'émersion et d'immersion sur les estrans.

REFERENCES ET BIBLIOGRAPHIE

ABAYCHI J.K. et DONABUL A.A. (1986). Trace element geochemical associations in the Arabian Gulf. *Mar. Poll. Bull.*, **17**, 353–356.

ABDULLAH M.I. et REUSCH–BERG B. (1981). Metal species in sediments and interstitial water. In: *Proc. Int. Conf. on heavy metals in the environment*, Amsterdam. Edinburgh, 669–673.

ALBERTS J.J., SCHINDLER J.E. et MILLER R.W. (1974). Elemental mercury evolution mediated by humic acid. *Science*, **184**, 895–897.

ALLER R.C. (1980). Diagenetic processes near the sediment–water interface of Long Island Sound. II. Fe and Mn. *Advances in geophysics*, **22**, 351–415.

AMINOT A. (1983). Eléments nutritifs minéraux dissous. *Manuel des analyses chimiques en milieu marin*, CNEXO, 95–150.

ARMANNSSON H., BURTON J.D., JONES G.B. et KNAP A.H. (1985). Trace metals and hydrocarbons in sediments from the Southampton Water Region, with particular reference to the influence of oil refinery effluent. *Mar. Environ. Res.*, **15**, 31–44.

BAEYENS W., DECADT G. et ELSKENS I. (1979). A study of the distribution of mercury in the various compartments of the North sea and Scheldt estuary ecosystems. *Oceanol. Acta*, **2**, 447–457.

BAEYENS W., DECADT G., DEDEURWAERDER H., DEHAIRS F. et GILLAIN G. (1984). Influence of river discharge, atmospheric fall–out and sediment outfluxes on the heavy metal distribution in the coastal waters of Belgium. *Symposium on contaminant fluxes through the coastal zone*. Nantes, France, 14–16 Mai 1984.

BALDI F. et BARGAGLI R. (1982). Chemical leaching and specific surface area measurements of marine sediments in the evaluation of mercury contamination near cinnabar deposits. *Mar. Environ. Res.*, **6**, 69–82.

BALLS P.N. (1985). Copper, lead and cadmium in coastal waters of the western North sea. *Mar. Chem.*, **15**, 363–378.

BARKAY T. et TURNER R. (1989). Gene probes to predict responses of aquatic microbial communities to toxic metals. Proc. Intern. Conf. *Heavy Metals in the environment*, Genève, Sept. 1989, 57–60.

BARUSSEAU J.P. (1973). Evolution du plateau continental rochelais (golfe de Gascogne) au cours du pliocène terminal et de l'holocène. Les processus actuels de la sédimentation. *Thèse de doctorat d'Etat,* Université de Bordeaux I, n° 9124, 363 p.

BATLEY G.E. et GILES M.S. (1980). A solvent displacement technique for the separation of sediment interstitial waters. In: *Contaminants and sediments*. ed Baker, Ann Arbor Sci. Publ., **vol 2**, 101–117.

BELZILE N. (1988). The fate of arsenic in sediments of the Laurentian Trough. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **52**, 2293–2302.

BENES P. et HAVLIK B. (1979). Speciation of mercury in natural waters. In: *The biogeochemistry of mercury in the environment*. ed Nriagu. Elsevier, Amsterdam. 696 p.

BERMAN M. et BARTHA R. (1986). Control of the methylation process in a mercury–polluted aquatic environment. *Environ. Pollut. Ser.*, B, **11**, 41–43.

BERNER R.A. (1964). An idealized model of dissolved sulfate distribution in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **28**, 1497–1503.

BERNER R.A. (1970). Sedimentary pyrite formation. *Amer. J. Sc.,* **268**, 1–23.

BERNER R.A. (1971). *Principles of chemical sedimentology*, McGraw–Hill, New York, 240p.

BERNER R.A. (1980). *Early diagenesis: a theoretical approach*, Princeton University Press, USA, 241 p.

BERNER R.A. (1981). Geochimical classification. *J. Sed. Petrol.*, 51, **2**, 359–365.

BERNER R.A. (1984). Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 605–616.

BERTINE K.K. et GOLDBERG E.D. (1977). History of heavy metal pollution in southern California coastal zone. *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 297–299.

BILLEN G. et VANDERBORGHT J.P. (1978). Evaluation of the exchange fluxes of materials between sediments and overlying waters from direct measurements of bacterial activity and mathematical analysis of vertical concentration profiles in interstitial waters. In: *Biogeochemistry of estuarine sediments*. UNESCO, 154–165.

BILLEN G., JOIRIS C. et WOLLAST R. (1974). A bacterial methylmercury mineralizing activity in river sediments. *Water Res.*, **8**, 219–225.

BLOOM N.S. et CRECELIUS E.A. (1983). Determination of mercury in sea water at nanogramm per liter levels. *Mar. Chem.*, **14**, 49–59.

BOOIJ K. (1989). Exchange of solutes between sediment and water. *PhD Thesis*, University of Groningen.

BOTHNER M.H., JAHNKE R.A., PETERSON M.L., et CARPENTER R. (1980). Rate of mercury loss from contamined estuarine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 273–285.

BOUCHARD G. (1983). Variations des paramètres biogéochimiques dans les sédiments du chenal Laurentien. *M. Sc. Thesis*, Université du Québec, Rimouski. 161 p.

BOULEGUE J. (1972). Mise en évidence et dosage des polysulfures au cours de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré dans l'eau de mer. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **275 (c)**, 1335–1338.

BOULEGUE J. (1977). Equilibria in sulfide rich water from Enghien–Les– Bains (France). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1751–1758.

BOULEGUE J. (1983). Trace metals (Fe, Cu, Zn, Cd) in anoxic environments. In: *Trace metals in sea water*. eds WONG et al, Plenum Press, New York, 563–577.

BOULEGUE J., CIABRINI J.P., FOUILLAC C., MICHARD G. et OUZOUNIAN G. (1979). Field titrations of dissolved sulfur species in anoxic environments. Geochemistry of Puzzichello waters (Corsica, France). *Chem. Geol.*, **25**, 19–29.

BOULEGUE J., LORD C.J. et CHURCH T.M. (1982). Sulfur speciation and associated trace metals (Fe, Cu) in the pore waters of Great Marsh, Delaware. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 453–464.

BOUTIER B. (1981). Synthèse des résultats de la surveillance des micropolluants dans la matière vivante. *Bull. RNO*, **17**, Ministère de l'Environnement.

BOUTIER B., JOUANNEAU J.M., CHIFFOLEAU J.F., LATOUCHE C. et PHILLIPS I. (1989). La contamination de la Gironde par le cadmium. *Rapports Scientifiques et Techniques de l'IFREMER*, **14**, 105 p.

BOYLE E.A., SCALTER F., et EDMOND J.M. (1976). On the marine geochimistry of cadmium. *Nature*, **263**, 42–44.

BROOKS R.R., PRESLEY B.J. et KAPLAN I.R. (1968). Trace elements in the interstitial waters of marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **32**, 379–414.

BRULAND K.W., BERTINE K., KOIDE M., GOLDBERG E.D. (1973). History of metal pollution in southern California coastal zone. *Envir. Sci. Technol.*, **8**, 425–432.

BRULAND K.W., KNAUER G.A., et MARTIN J.H. (1978). Cadmium in northeast pacific waters. *Limnol. Oceanogr.*, **23**, 4, 618–625.

BUAT–MENARD P. (1986). Air to sea transfer of anthropogenic trace metals. In: *The role of air–sea exchange in geochemical cycling*. ed Buat–Menard, Reidel Publ, 325 p.

CALLISTER S.M. et WINFREY M.R. (1986). Microbial methylation of mercury in upper Wisconsin River sediments. *Water Air Soil Pollut.*, **29**, 453–465.

CAMPBELL P.G.C., LEWIS A.G., CHAPMAN P.M., CROWDER A.A., FLETCHER W.K., IMBER B., LUOMA S.N., STOKES P.M. et WINFREY M. (1988). *Biologically available metals in sediments*. National Research Council Canada, n° 27694.

CANFIELD D.E. (1989). Reactive iron in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 619–632.

CARBONEL P., MOYES J. et PEYPOUQUET J.P. (1972). Contribution de l'étude des ostracodes à un essai de reconstitution paléogéographique d'une lagune holocène dans la zone Ouest–Gironde. *C.R. Acad. Sci.*, **274**, 3500–3503.

CASTAING P. (1981). Le transfert à l'océan des suspensions estuariennes. Cas de la Gironde. *Thèse de doctorat d'Etat*, Université de Bordeaux I, n°701, 530 p.

CASTAING P., FERAL A. et KLINGEBIEL A. (1971). Paléogéographie de l'holocène sur le plateau continental au large de l'embouchure de la Gironde. *C. R. Somm. Soc. Géol. de France*, Paris, **6**, 325 p.

CASTAING P., ALLEN G.P., HOUDARD M. et MOIGN Y. (1979). Etude par télédetection de la dispersion en mer des eaux estuariennes issues de la Gironde et du Pertuis de Maumusson. *Oceanol. Acta*, **2**, 459–468.

CHEN K.Y. et MORRIS J.C. (1972). Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by O_2. *Environm. Sci. Technol.*, **6**, 529–587.

CHESTER R. et ASTON S.R. (1976). The geochemistry of deep sea sediments. In: *Chemical Oceanography*, Academic Press, London, **6**, 281–383.

CHIFFOLEAU J.F. et AUGER D. (1990). Méthode de dosage de Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Co dissous dans l'eau par absorption atomique. *Rapport IFREMER*, DERO–90–09–MR, 10 p.

CHIFFOLEAU J.F. et TRUQUET I. (1990). Méthode de dosage de Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Al, Mn, Fe dans les sédiments et les matières en suspension. *Rapport IFREMER*, DERO–90–12–MR, 15 p.

COLLIER R. et EDMOND J. (1984). The trace element geochemistry in marine biogenic particulate matter. *Progr. in Oceanogr.*, **13**, 113–199.

COMPEAU G.C. et BARTHA R. (1985). Sulfate–reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* **50**, 498–502.

COMPEAU G.C. et BARTHA R. (1987). Effects of salinity on mercury methylating activity of sulfate reducing bacteria in estuarine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, **53**, 261–265.

COSSA D. (1987). Le cadmium et le mercure en milieu côtier: Biogéochimie et utilisation du genre *Mytilus* comme indicateur quantitatif. *Thèse de doctorat d'Etat*, Université de Paris VI, 374 p.

COSSA D. (1990). Chemical contaminants in the St–Lawrence estuary and Saguenay Fjord. In *Coastal and Estuarine studies. Oceanography of a large–scale estuarine system: The St–Lawrence.* **39**, 239–268. eds El Sabh and Silverberg. Springer Verlag, New York.

COSSA D. et NOEL J. (1987). Concentrations of mercury in nearshore surface waters of the bay of Biscay and in the Gironde estuary. *Mar. Chem.*, **20**, 389–396.

COSSA D., GOBEIL C. et COURAU P. (1988). Dissolved mercury behaviour in the St–Lawrence estuary. *Est. Cstl. Shelf Sci.*, **26**, 227–230.

COSSA D. et LASSUS P. (1989). Le cadmium en milieu marin. Biogéochimie et ecotoxicologie. *Rapports scientifiques et techniques de l'IFREMER*, **16**, 111 p.

COSSA D. et FILEMAN C. (1989). Mercury concentrations in surface waters of the English Channel: a cooperative study. *ECSA 19th Estuaries and coasts: Spatial and temporal intercomparisons*. 4–8 Sept. 1989, Caen.

COSSA D., THIBAUD Y., ROMEO M. et GNASSIA–BARELLI M. (1990). Le mercure en milieu marin: biogéochimie et ecotoxicologie. *Rapports scientifiques et techniques de l'IFREMER*, **19**, 130 p.

COSSA D., FITZGERALD W.F. et GOBEIL C. (1991). Volatile mercury species in coastal marine sediments. Intern. Conf., *ICEBAMO*. Sept. 15–19, 1991, Université de Padoue (Italie).

COX M.E. et MCMURTRY G.M. (1981).Vertical distribution of mercury in sediments from the east Pacific rise. *Nature*, **289**, 408–411.

CRAIG P.J. et BARTLETT P.D. (1978). Role of hydrogen sulphide in environmental transport of mercury. *Nature*, **275**, 635.

CRAIG P.J. et MORETON P.A. (1983). Total mercury, methyl mercury and sulphide in river Carron sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, **14**, 408–411.

CRANSTON R.E. (1976). Accumulation and distribution of total mercury in estuarine sediments. *Est. Coast. Mar. Sci.*, **4**, 695–700.

DALZIEL J.A. et YEATS P.A. (1985). Reactive mercury in the central North Atlantic Ocean. *Mar. Chem.*,**15**, 357–361.

DANIELSSON L.B., MAGNUSSON B., WESTERLUND S., et ZHONG K. (1982). Trace metals determinations in estuarine waters by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction of dithiocarbamate complexes into freon. *Analytica. Chim. Acta.*, **144**, 183–188.

DAVIES–COLLEY R.J., NELSON P.O. et WILLIAMSON K.J. (1985). Sulfide control of cadmium and copper concentrations in anaerobic estuarine sediments. *Mar. Chem.*, **16**, 173–186.

DONARD O. (1983). Biogéochimie et hydrodynamisme d'un système estuarien macrotidal. *Thèse de 3ème cycle*, Université de Bordeaux I, n°1887, 249 p.

DUCHART P., CALVERT S.E. et PRICE N.B. (1973). Distribution of trace metals in the porewaters of shallow water marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **18**, 605–610.

DUINKER J.C. et NOTLING R.F. (1982). Dissolved copper, zinc and cadmium in the Southern Bight of the North Sea. *Mar. Poll. Bull*, **13**, 93–96.

DYRSSEN D. (1985). Metal complex formation in sulfidic seawater *Mar. Chem.*, **15**, 285–293.

DYRSSEN D. et WEDBORG M. (1980). Major and minor elements, chemical speciation in estuarine waters. In: Chemistry and biochemistry of estuaries. eds Olaussen et Cato. Wiley, Chilester, 329 p.

EDENBORN H.M., MUCCI A., BELZILE N., LEBEL J., SILVERBERG N. et SUNDBY B. (1986). A glove box for the fine scale subsampling of sediment box cores. *Sedimentology*, **33**, 147–150.

EGGIMAN D.N., et BETZER P.R. (1976). Decomposition and analysis of refractory oceanic suspended materials. *Analyt. Chem.*, **48**, 6, 886–890.

ELBAZ–POULICHET F. (1988). Apports fluviatiles et estuariens de Pb, Cd, Cu aux océans. Comparaison avec l'apport atmosphérique. *Thèse de doctorat d'Etat*. Université de Paris VI.

ELBAZ–POULICHET F., HUANG W.W., MARTIN J.M., et ZHU J.X. (1987). Dissolved cadmium behaviour in some selected french and chinese estuaries. Consequences on cadmium supply to the ocean. *Mar. Chem.*, **22**, 125–136.

ELDERFIELD H. (1981). Metal–organic associations in interstitial waters of Narragansett bay sediments. *Am. J. Sci.*, **281**, 1184–1196.

ELDERFIELD H. et HEPWORTH A. (1975). Diagenesis, metals and pollution in estuaries. *Mar. Poll. Bull.*, **6**, 85–87.

ELDERFIELD H., McCAFFREY R.J., LUEDTKE N., BENDER M., et TRUESDALE V.W. (1981). Chemical diagenesis in Narraganset Bay sediments. *Am. J. Sci.*, **281**, 1021–1055.

El GHOBARY (1983). Diagenèse précoce en milieu littoral et mobilité des éléments métalliques. *Thèse de doctorat d'Etat*, Université de Bordeaux I, n°765, 271 p.

EMERSON S., JACOBS L. et TEBO B. (1983). The behaviour of trace metals in marine anoxic waters: solubilities at the oxygen–hydrogen sulfide interface. In: *Trace metals in seawater*. eds Wong *et al*, Plenum Press, New York, 579–608.

EMERSON S., JAHNKE R. et HEGGIE D. (1984). Sediment–water exchange in shallow water estuarine sediments. *J. Mar. Res.*, **42**, 709–730.

ERLENKEUSER H., SUESS E. et WILLKOMM H. (1974). Industrialization effects on heavy metal and carbon isotope concentrations in recent Baltic sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 823–842.

ESSINK K. (1980). Mercury pollution in the Ems estuary. *Helgolander Meeresunters*, **33**, 111–121.

ETCHEBER H. (1981). Comparaison des diverses méthodes d'évaluation des teneurs en matière en suspension et en carbone organique particulaire des eaux marines du plateau continental aquitain. *J. Rech. Oceanogr.*, **6**, 37–42.

FAGERSTROM T. et JERNELOV A. (1971). Formation of methylmercury from pure mercuric sulfide in aerobic organic sediment. *Water Res.*, **5**, 121–122.

FIGUERES G., MARTIN J.M., MEYBECK M. et SEYLER P. (1985). A comparative study of mercury contamination in the Tagus estuary (Portugal) and major French estuaries (Gironde, Loire, Rhône). *Est. Cstl. Shelf Sci.*, **20**, 183–203.

FILEMAN C.F. (1987). Preliminary studies of the distribution of mercury in sea water in the vicinity ofthe Humber Tees and Tyne estuaries. *Intern. Council Expl. Sea. Mar. Environ. Qual. Com.*, **CM E 6**.

FISHER N.S. et FABRIS J.G. (1982). Complexation of Cu, Zn and Cd by metabolites excreted from marine diatoms. *Mar. Chem.*, **11**, 245–255.

FITZGERALD W.F. (1986). Cycling of mercury between the atmosphere and oceans. In: *The air–sea exchanges in geochemical cycling*. ed Buat–Menard. NATO Sci. Ser., **185**, 325 p.

FITZGERALD W.F. et LYONS W.B. (1973). Organic mercury compounds in coastal waters. *Nature*, **242**, 452–453.

FITZGERALD W.F., GILL G.A. et HEWITT A.D. (1983). Air–sea exchange of mercury. In: *Trace metals in sea water*. ed Wong *et al*. Plenum Publ., New York, 920 p.

FITZGERALD W.F., GILL G.A. et KIM J.P. (1984). An equatorial Pacific ocean source of atmospheric mercury. *Science*, **224**, 597–599.

FONTUGNE F. et JOUANNEAU J.M. (1981). La composition isotopique du carbone organique des matières en suspension dans l'estuaire de la Gironde. Applications à l'étude des distributions du plomb et du zinc particulaire. *C.R. Acad. Sci. Paris*, Ser II, **293**, 389–392.

FORSTNER U. (1986). Cadmium in sediments. In: *Cadmium in the environment*. Birkhauser, Stuttgart, 40–46.

FORSTNER U. et WITTMANN G.T.W. (1981). *Metal pollution in the aquatic environment.* 2nd edition. Springer-Verlag, New York, 468 p.

FREIMAN P., SCHIMDT D. et SCHUMAKER K. (1983). Mercos. A simple teflon sampler for ultra trace analysis. *Mar. Chem.*, **14**, 43-48.

FROELICH P.N., KLINKHAMMER G.P., BENDER M.L., LUDETKE N.A., HEATH G.R., CULLEN D., DAUPHIN P., HAMMOND D., HARTMAN B. et MAYNARD V. (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **43**, 1075-1090.

FUJITA M. et IWASHIMA K. (1981). Estimation of organic and total mercury in sea-water around the Japanese archipelago. *Environ. Sci. Technol.*,**152**, 929-933.

FURUTANI A. et RUDD J.W.M. (1980). Measurement of mercury methylation in lake water and sediment samples. *Appl. Environ. Microbiol.*, **40**, 770-776.

GAILLARD J.F., JEANDEL C., MICHARD G., NICOLAS M. et RENARD D. (1986). Interstitial water chemistry of Villefranche Bay sediments: trace metal diagenesis. *Mar Chem.*, **18**, 233-247.

GARDNER L.R. (1974). Organic vs. inorganic trace metal complexes in sulfidic marine waters. Speculative calculation based on avaible stability constants. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 1297-1302.

GAVIS J. et FERGUSSON J.F. (1972). The cycling of mercury through the environment. *Water Res.*, **6**, 989-1008.

GENDRON A., SILVERBERG N., SUNDBY B. et LEBEL J. (1986). Early diagenesis of cadmium and cobalt in Laurentian Trough sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 741-747.

GESAMP (1989). Atmospheric input of trace species to the world ocean. *Report and studies* **n° 38**. UNESCO. Genève.

GILL G.A. et FITZGERALD W.F. (1985). Mercury sampling of open ocean waters at picomolar level. *Deep Sea Res.*, **32**, 287-297.

GILL G.A. et FITZGERALD W.F. (1987a). Picomolar mercury measurements in sea-water and other materials using stannous chloride reduction and two-stage gold amalgamation with gas phase detection. *Mar. Chem.*, **20**, 227-243.

GILL G.A. et FITZGERALD W.F. (1987b). Mercury in surface waters of the open ocean. *Global Biogeochim. Cycles*, **1**, 227-243.

GILL G.A. et FITZGERALD W.F. (1988). Vertical mercury distributions in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **52**, 1719-1728.

GOBEIL C. et COSSA D. (1984). Profils des teneurs en mercure dans les sediments et les eaux interstitielles du fjord du Saguenay (Québec). *Rapp. Tech. Can. Hydrogr. Sci. Océan*, **53**, 23 p.

GOBEIL C. et COSSA D. (1988). Mercury in sediment and sediment porewater of the lower St-Lawrence estuary. Intern. Symp. *"Fate and effects of toxic chemicals in large rivers and their estuaries"*. Oct. 10-14, 1988, Québec (Canada).

GOBEIL C., SILVERBERG N., SUNDBY B. et COSSA D. (1987). Cadmium diagenesis in Laurentian trough sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **51**, 589-586.

GOLDBERG E.D. et KOIDE M. (1962). Geochronological studies of deep sea sediments by the Io/th method. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **26**, 417-450.

GOLDBERG E.D. HODGE V., KOIDE M. et GRIFFIN J. (1976). Metal pollution in Tokyo as recorded in sediments of the Palace Moat. *Geochem. J.*, **10**, 165-174.

GOLDHABER M.B. et KAPLAN I.R. (1974). The sulfur cycle. In: *The Sea*, **vol 5**, ed Goldberg, Wiley, New York, 569-655.

GOLDHABER M.B. (1983). Experimental study of metastable sulfur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6-9 and 30°C. *Am. J. Sci.*, **283**, 193-217.

GONG H., ROSE A.W. et SUHR N.H. (1977). The geochemistry of cadmium in some sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1687-1692.

GONZALEZ J.L. (1988). Origine et évolution des apports en Cd et Hg particulaire de la Charente: influence sur la baie de Marennes-Oléron. *Mémoire de DEA*, Université de Bordeaux I, 42 p.

GONZALEZ J.L., JOUANNEAU J.M., DOMINIK J., et BOUTIER B. (1991a). Particulate Cd an Hg fluxes to the sediment in the Marennes-Oléron bay: origin and evolution. *Environ. Technol. Letts.*, **12**, 209-216.

GONZALEZ J.L., BOUTIER B., CHIFFOLEAU J.F., AUGER D., NOEL J., et TRUQUET I. (1991b). Distribution of Cd and Hg in the bay of Marennes-Oléron. *Oceanol. Acta.*, **14**, 6, 559-568.

GOULEAU D. (1987). Rôle de l'emersion sur les zones humides. *Cours intensif européen: Connaissance et gestion du littoral et du proche plateau continental*. Bordeaux.

GUINASSO N.L. et SCHINK D.R. (1975). Quantitative estimate of biological mixing rates in abyssal sediments. *Jour. Geophys. Research*, **80**, 3032-3043.

GUPTA S.K. et CHEN K.Y. (1975). Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environ. Lett.*, **10**, 129-158.

GUY R.D. CHAKRARTI C.L. et SHRAMM L.L. (1975). The application of a simple chemical model of natural waters to metal fixation in particulate matter. *Can. J. Chem*, **53**, 661-669.

HELSINGER M.H. et FRIEDMAN G.M. (1982). Distribution and incorporation of trace elements inthe bottom sediments of the Hudson River and its tributaries. *Northeastern Environ. Sci.*, **1**, 37-47.

IMBODEN D.M. (1975). Interstitial transport of solutes in non-steady state accumulating and compacting sediments. *Earth Planet. Sci. Letters*, **27**, 221-228.

IVERFELDT A. (1984). Structural, thermodynamic and kinetic study of mercury compounds: applications within the environmental mercury cycle. *Ph.D. Thesis*, University of Goteborg. 48 p.

JACOBS L. et EMERSON S. (1982). Trace metal solubility in an anoxic fjord. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **60**, 237-252.

JENSEN S. et JERNELOV A. (1969). Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature*, **223,** 753–754.

JERNELOV A., LANDNER L. et LARSSON T. (1975). Swedish perspectives on mercury pollution. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **47**, 810–822.

JOANNY M. (1983). Prélèvement des sédiments marins. *Manuel des analyses chimiques en milieu marin*, CNEXO, 28–32.

JONES P.G.W. et JEFFERIES D.F.J. (1983). The distribution of selected trace metals in United Kingdom shelf waters and the North Atlantic. *Can. J. Fish Aquat. Sci.*, **40**, 111–123.

JOUANNEAU J.M. (1982). Matières en suspension et oligo–éléments métalliques dans le système estuarien girondin: comportement et flux. *Thèse de doctorat d'Etat*, Université de Bordeaux I, n°732, 211 p.

JOUANNEAU J.M., WEBER O., LATOUCHE C., VERNET J.P. et DOMINIK J. (1989). Erosion, non–deposition and sedimentary processes through a sedimentological and radio isotopic study of surficial deposits from the "Ouest–Gironde vasière" (Bay of Biscay). *Cont. Shelf Res.*, **9**, 325–342.

JOUANNEAU J.M., BOUTIER B., CHIFFOLEAU J.F., LATOUCHE C. et PHILIPPS I. (1990). Cadmium in the Gironde fluvioestuarine system: behaviour and flow. *Sci. Tot. Environ.*, **97/98**, 465–479.

KHALID R.A., GAMBRELL R.P. et PATRICK W.H. (1977). Sorption and release of mercury by Mississippi river sediments as affected by pH and redox potential. In: *Biological implication of metals in the environment*. ed Drucker and Wildung. ERDA Symp. Ser. **42**, 297–314.

KLINKHAMMER G. (1980). Early diagenesis in sediments from the eastern equatorial Pacific. 2. Pore water results. *Earth Planet. Sci. Lett.*,**49**, 81–101.

KLINKHAMMER G., HEGGIE D.T, et GRAHAM D.W. (1982). Metal diagenesis in oxic marine sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **61**, 211–219.

KNAUER G.A. et MARTIN J.H. (1981). Phosphorus and cadmium cycling in the north east Pacific waters. *J. Mar. Res.*, **39**, 65–76.

KNOWLES R. (1982). Denitrification. *Microbiol. Rev.*, **46**, 43–70.

KOZAK S.et FORSBERG C.W. (1979). Transformation of mercuric chloride and methylmercury by rumen microflora. *Appl. Environ.,Microbiol.* **38**, 626–636.

KREMLING K. (1983). Determination of trace metals. In: *Methods of seawater analysis.* ed Grasshoff, 2nd edn, Verlag Chemie, Weinheim, 189–213.

KUDO A. MORTIMER D.C. et HART J.S. (1975). Factors influencing desorption of mercury from bed sediments. *Can. J. Earth Sci.*, **12**, 1036–1040.

KUDO A., AKAGI H., MORTIMER D.C. et MILLER D.R. (1977). Equilibrium concentrations of methylmercury in Ottawa River sediments. *Nature*, **270**, 419–420.

KUDO A., MILLER D.R., AKAGI H., MORTIMER D.C., De FREITAS A.S., NAGASE H., TOWNSEND D.R. et WARNOCK R.G. (1978). The role of sediments on mercury transport (total– and methyl–) in a river system. *Prog. Water Technol.*, **10**, 329–339.

LATIMER W.M. (1952). *Oxidation potentials*, Prentice–Hall, Englewood Cliffs, 392 p.

LATOUCHE C. (1988). La pollution en cadmium de l'estuaire de la Gironde. *Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine.*, **44**, 15–21.

LEHNINGER A.L. (1975). *Biochemistry*, edn Worth.

L.C.H.F. (1973). Etude des phénomènes régissant le bassin ostreicole de Marennes–Oléron. *Campagnes d'Etude 1971–1972*. Rapport général de synthèse, 37 p.

LERMAN A. (1979). *Geochimical processes: Water and sediment Environments*, Wiley, New york, 481 p.

LESUEUR P., WEBER O., MARAMBAT L., TASTET J.P., JOUANNEAU J.M. et TURON J.L. (1989). Datation d'une vasière de la plate–forme atlantique au débouché d'un estuaire: la vasière à l'Ouest de la Gironde (France) est d'âge historique (VIème siècle à nos jours). *C. R. Acad. Sci.* Paris, Sér II, **308**, 935–940.

LI Y.H. et GREGORY S. (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 703–714.

LINDBERG S.E. et HARRISS R.C. (1974). Mercury–organic matter associations in estuarine sediments and interstitial water. *Environ. Sci. Techn.*, 8, **5**, 459–462.

LINDQVIST O. et RODHE H; (1985). Atmospheric mercury. A review. *Tellus*, **37B**, 136–159.

LION L.W., ALTMAN R.S. et LEIKIE J.O. (1982). Trace metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: evaluation of contributions of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 660–666.

LOCKWOOD R.A. et CHEN K.Y. (1973). Adsorption of Hg(II) by hydrous manganese oxides. *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 1028–1034.

LONG D.T., et ANGINO E.E. (1977). Chemical speciation of Cd, Pb, Cu and Zn in mixed freshwater, seawater and brine/solution. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **41**, 1183–1191.

LORING D.H. (1975). Mercury in the sediments of the gulf of St–Lawrence. *Can. J. Earth Sci.*, **12**, 1219–1237.

LU J.C.S. et CHEN K.Y. (1977). Migration of trace metals at interfaces of seawater and polluted surficial sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 174–182.

LU X., JOHNSON W.K. et WONG C.S. (1986). Seasonal replenishment of mercury in a coastal fjord by its intermittent anoxicity. *Mar. Poll. Bull.*, **17**, 263–267.

LUM K.R. et EDGAR D.G. (1980). Determination of the chemical forms of cadmium and silver in sediments by Zeeman effect flame atomic absorption spectrometry. *Analyst*, **108**, 918–924.

LYONS W.B. et FITZGERALD W.F. (1980). Trace metal fluxes to nearshore Long Island Sound sediments. *Mar. Poll. Bull.*, **11**, 157–161.

LYONS W.B. et FITZGERALD W.F. (1983). Trace metals speciation in nearshore anoxic and suboxic pore waters. In: *Trace metals in seawater*. ed Wong *et al*, Plenum Press, New York, 621–641.

MANHEIM F.T. (1970). The diffusion of ions in unconsolidated sediments. *Earth Planet. Sci. Letters*, **9**, 307–309.

MANTOURA R.F.C, DICKSON A; et RILEY J.P. (1978). The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Est. Cstl. Mar. Sci.*, **6**, 387–408.

MARIN P. (1988). Le fer et le manganèse dans le système estuaire de la Seine–baie de Seine. *Thèse de 3ème cycle*, Université de Caen.

MARTIN J.H. et BROENKOW (1975). Cadmium in plankton: elevated concentrations of Baja California. *Science*, **190**, 884–885.

MARTIN J.M. et KNAUER G.N. (1973). The elemental composition of plankton. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **37**, 1639–1653.

MARTY D., ESNAULT G., CAUMETTE P., RANAIVOSON–RAMBALOARISOA E. et BERTRAND J.C. (1990). Dénitrification, sulfato–réduction et méthanogenèse dans les sédiments superficiels d'un étang saumâtre méditerranéen. *Oceanol. Acta*, 13, **2**, 199–210.

MASON R.P. et FITZGERALD W.F. (1990). Alkylmercury species in the equatorial Pacific. *Nature*, **347**, 457–459.

McCORKLE D.C. et KLINKHAMMER G.P. (1991). Porewater cadmium geochemistry and the porewater cadmium: $\sigma^{13}C$ relationship. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 161–168.

MOREL F., MCDUFF R.E. et MORGAN J.J. (1973). Interaction and chemostasis in aquatic chemical system: Role of pH, pE, solubility and complexation. In: *Trace metals and metal–organic interactions in natural waters*. ed Singer. Ann. Arbor Sci. Publ, 157–200.

MORGAN J.J. (1967). Chemical equilibria and kinetic properties of manganese in natural waters. In: *Principles and applications of water chemistry*. eds Faust and Hunter. Wiley and Sons, New York, 561–624.

MOYES J. (1974). Un exemple d'étude paléo-écologique et paléo-géographique: la vasière Ouest-Gironde et son évolution durant l'holocène. *Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine*, **16**, 3-30.

MUSANI L., VALENTA P., NURNBERG H.W, KONRAD Z. et BRANICA M. (1980). On the chelation of toxic trace metals by humic acids of marine origin. *Est. Coast. Mar. Sci.*, **11**, 639-649.

NELSON L.A. (1981). Mercury in the Thames estuary. *Environ. Technol. Lett.*, **2**, 225-232.

NEVEUX J. (1976). Dosage de la chlorophylle *a* et de la phéotphytine a par fluorimétrie. *Annls. Inst. Oceanogr.*, Paris, **52**, 165-174.

NOZAKI Y., COCHRAN J.K., TUREKIAN K.K. et KELLER G. (1977). Radiocarbon and ^{210}Pb distribution in submersible-taken deep-sea cores from project FAMOUS. *Earth Planet. Sci. Letters*, **34**, 167-173.

NRIAGU J.O. (1979). Production and uses of mercury. In: *The biogeochemistry of mercury in the environment*. Ed Nriagu, Elsevier, Amsterdam. 696 p.

NRIAGU J.O. (1980). Production, uses, and properties of cadmium. *In Cadmium in the environment*. Ed Nriagu, WILEY and SONS, New York, 682 p.

OLAFSSON J. (1983). Mercury concentrations in the North Atlantic in relation to cadmium, aluminium and oceanographic parameters. In: *Trace metals in sea water*. eds Wong *et al*, Plenum Press, New York. 965 p.

OREMLAND R.S., CULBERTSON C.W. et WINFREY M.R. (1991). Methylmercury decomposition in sediments and bacterial cultures: involvement of methanogens and sulfate reducers in oxidative demethylation. *Appl. Environ. Microbiol*, 57, **1**, 130-137.

PENG T.H., BROECKER W.S., KIPPHUT G. et SHACKELTON N. (1977). Benthic mixing in deep sea cores as determined by ^{14}C dating and its implications regarding climate, stratigraphy, and the fate of fossil fuel CO_2. In: *The fate of fossil fuel CO_2 in the oceans*, eds Andersen and Malahoff, Plenum, New York, 355-374.

PETERSEN G., EPPEL D., GRASSL H., IVERFELDT A., MISRA P.K., BI OXAM R., WONG S., SCHROEDER W.H., VOLDNER E. et PACYNA J. (1989). Model studies on the

atmospheric transport and deposition of mercury. In: *Heavy metals in the environment*. Genève. Sept. 1989. 48–52.

POULIQUEN M. (1975). Etude minéralogique et géochimique des sédiments du littoral vendo–charentais et de la vasière ouest–gironde: application à la connaissance de l'origine et de la dynamique des vases dans la baie de Marennes–Oléron. *Thèse de 3ème cycle*, Université de Bordeaux I, n°1239, 163 p.

POULTON D.J., SIMPSON K.J., BARTON D.R. et LUM K.R. (1988). Trace metals and benthic invertebrates in sediments of nearshore lake Ontario at Hamilton harbour. *J. Great Lakes Res.*, **14**, 52–65.

PRESLEY B.J. et TREFRY J.H. (1980). Sediment–water interactions and the geochemistry of interstitial waters. In: *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*. Eds Olaussen et Cato. 187–232.

PRESLEY B.J., KOLODNY A., NISSENBAUM A. et KAPLAN I.R. (1972). Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia. II: Trace element distribution in interstitial water and sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 1073–1090.

PRICE N.M., et MOREL F.M.M. (1990). Cadmium and cobalt substitution for zinc in a marine diatom. *Nature*, **344**, 658–661.

RAMAMOORTHY S. et KUSHNER D.J. (1975). Heavy metals binding sites in river water. *Nature*, **256**, 399–401.

RAMAMOORTHY S., CHENG T.C.et KUSHNER D.J. (1982). Effect of microbial life stages on the fate of methylmercury in natural waters. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **29**, 167–173.

RAPIN F., NEMBRINI G.P., FORSTNER U. et GARCIA J.I. (1983). Heavy metals in marine sediment phases determined by sequential chemical extraction and their interaction with interstitial water. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 836–840.

RASHID M.A. et LEONARD J.O. (1973). Modifications in the solubility and precipitation behaviour of various trace metals as a result of their interaction with sedimentary humic acid. *Chem. Geol.*, **11**, 89–87.

RAVAIL B., HERAL M., MAESTRINI S. et ROBERT J.M. (1988). Incidence du débit de la Charente sur la capacité biotique du bassin ostreicole de Marennes-Oléron. *J. Rech. Océanogr.*, vol 13, n° **1 et 2**, 48-52.

REDFIELD A.C. (1958). The biological control of chemical factors in the environmement. *Am. Sci.*, **46**, 205-222.

REDFIELD A.C., KETCHUM B.H. et RICHARDS F.A. (1963). The influence of organisms on the composition of seawater. In *The Sea*, **Vol 2**, ed Hill. Interscience Pub., New York.

ROSENTAL R., EAGLE G.A. et ORREN M.J. (1986). Trace metal distribution in different chemical fractions of nearshore marine sediments. *Estua. Coast. Shelf. Sci.*, **22**, 303-324.

RUTGERS VAN DER LOEFF M.M., ANDERSON L.G., HALL P.O.J., IVERFELDT A., JOSEFSON A.B., SUNDBY B. et WESTERLUND S.F. (1984). The asphyxiation technique: An approach to distinguishing between molecular diffusion and biologically mediated transport at the sediment-water interface. *Limnol. Oceanogr*, **29**, 675-689.

SADIQ M. (1989). Marine chemistry of cadmium: A comparison of theorical and field observations. *Env. Techn. Lett.*, **10**, 1057-1070.

SANTSCHI P., AMDURER M., ADLER D., O'HARA P., LI Y.H. et DOERING P. (1987). Relative mobility of radioactive trace elements across the sediment-water interface in the MERL model ecosystems of Narragansett bay. *J. Mar. Res.*, **45**, 1007-1048.

SANTSCHI P., HOHENER P., BENOIT G., et BUCHHOLTZ-TEN-BRINK M. (1990). Chemical processes at the sediments-water interface. *Mar. Chem.*, **30**, 269-315.

SCHIMIDT D. et FREIMANN P. (1984). Ultrapurenbestimmung von Quecksilber im Meerwasser des Nordsee, der Ostsee und des Nordmeers. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **317**, 385-387.

SILVERBERG N. et SUNDBY B. (1990). Sediment-water interaction and early diagenesis in the Laurentian Trough. In: *Coastal and Estuarine studies. Oceanography of a large-scale estuarine system: The St-Lawrence.* **n° 39**, 202-238. eds El Sabh and Silverberg. Springer Verlag, New York.

SIMPSON W.R. (1981). A critical review of cadmium in the marine environment. *Prog. Oceanogr.*, **10**, 1–70.

SKEI J.M. et NAES K. (1989). Experimental work on polluted sediments. In: *Heavy metals in the environment*, Conf. Genève, Sept 1989, 508–511.

SLEMR F., SCHUSTER G. et SEILER W. (1985). Distribution , speciation and budget of atmospheric mercury. *J. Atmos. Chem*, **3**, 407–434.

SORNIN J.M. (1981). Processus sédimentaires et biodéposition liés à différents modes de conchyliculture. Baie de Cancale, Anse de L'Aiguillon et bassin de Marennes–Oléron. *Thèse de 3ème cycle*, Université de Nantes, 188 p.

SOUDINE A. (1989). WMO efforts towards the assessment of atmospheric fluxes of heavy metals to the marine environment. In: *Heavy metals in the environment*, Conf. Genève, Sept 1989, 148–151.

SPANGLER W.J., SPIGARELLI J.L., ROSE J.M., FLIPPIN R.S. et MILLER H.H. (1973). Degradation of methylmercury by bacteria isolated from environmental samples. *Appl. Microbiol.*, **25**, 488–493.

STEVENSON F.J. (1976). Stability constants of Cu^{2+}, Cd^{2+} and Pb^{2+} complexes with humic acids. *Soil Sci. Am. J.*, **40**, 665–672.

STRICKLAND J.D et PARSONS J.R. (1968). A practical handbook of seawater analysis. *Bull. Fish. Res. Bd. Can.*, **167**, 311 p.

STROHAL P. et HULJEV D. (1971). Investigation of mercury pollutant interaction with humic acids by means of radiotracers. *Int. Atom. Energy Ag. Proc. Ser.*, **SM–142a/26**, 439–446.

STUMM W. et BILINSKI H. (1973). Trace metals in natural waters: difficulties of interpretation arising from our ignorance on their speciation. In: *Advances in water pollution research.* Pergamon Press, Oxford, 39–52.

STUMM W. et MORGAN J.J. (1981). *Aquatic chemistry*, Wiley, New–York, 2nd edn, 780 p.

STUMM W. et BRAUNER P.A. (1975). Chemical speciation. In: *Chemical Oceanography.* eds Riley et Skirrow, Academic Press, London, 606 p.

STURGEON R.E., DESAULNIERS J.A.H., BERMAN S.S., et RUSSEL D.S. (1982). Determination of trace metals in estuarine sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **134**, 283–291.

TADA F., et SUZUKI S. (1982). Adsorption and desorption of heavy metals in bottom mud of urban rivers. *Wat. Res.*, **16**, 1489–1494.

TESSON M. (1973). Aspects dynamiques de la sédimentation dans la baie de Marennes–Oléron. *Thèse de 3ème cycle*, Université de Bordeaux I, n°1101, 128 p.

THOMPSON J.A.J., MACDONALD R.W. et WONG C.S. (1980). Mercury geochemistry in sediments of a contamined fjord of coastal British Columbia. *Geochem. J.*, **14**, 71–82.

TIEDJE J.M., SEXSTONE A.J., MYROLD D.D. et ROBINSON J.A. (1982). Denitrification: ecological niches, competition and survival. *J. Microbiol. Serol.*, **48**, 569–583.

TOTH J.R., et INGLE J.D. (1977). Determination of mercury in manganese nodules and crust by cold–vapor atomic spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **92**, 409–412.

TROST P.B. (1970). Effects of humic acid–type organics on secondary dispersion of mercury. *Ph.D. Thesis*, Colorado School of Mines, Golden.

TRUDINGER P.A. (1979). The biological sulfur cycle. *In: Biogeochemical cycling of mineral–forming elements.* eds Trudinger and Swain, Elsevier Press, New York.

TZUR Y. (1971). Interstitial diffusion and advection of solute in accumulating sediments. *J. Geophys. Res*, 76, **18**, 4208–4211.

ULLMAN W.J. et ALLER R.C. (1982). Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **27**, 552–556.

VALENTA P., SIMOES–GONCALVES M.L.S. et SUGAWARA M. (1984). Voltametric studies on the speciation of Cd and Zn by amino acids in sea water. In: *Complexation of trace metals in natural waters.* eds Kramer et Duinker, Martinus Nijhoff Publishers, La Hague, 357–365.

VANDERBORGHT J.P. et BILLEN G. (1975). Vertical distribution of nitrate concentration in interstitial water of marine sediments with nitrification and denitrification. *Limnol. Oceanogr*, **20**, 953–961.

VANDERBORGHT J.P., WOLLAST R. et BILLEN G. (1977a). Kinetic models of diagenesis in disturbed sediments. Part 1. Mass transfer properties and silica diagenesis, *Limnol. Oceanol.*, **22**, 787–793.

VANDERBORGHT J.P., WOLLAST R. et BILLEN G. (1977b). Kinetic models of diagenesis in disturbed sediments. Part 2. Nitrogen diagenesis, *Limnol. Oceanol.*, **22**, 794–803.

VAN DER WEIDJEN C.H., ARNOLDUS M.J.H.L., et MEURS C.J. (1977). Desorption of metals from suspended material in the Rhine estuary. *Neth. J. Sea Res.,* **11**, 130–145.

VIGNEAUX M., DUMON J.C., FAUGERES J.C., GROSSET F., JOUANNEAU J.M, LATOUCHE C., POUTIERS J., et PUJOL C. (1979). Matières organiques et sedimentation en milieu marin. *Colloques Internationaux du CNRS,* Marseille, France, **293**, 113–128.

WALLACE G.T., SEIBERT D.L., HOLZKNECHT S.M. et THOMAS W.H. (1982). The biogeochemical fate and toxicity of mercury in controlled experimental ecosystems. *Est. Cstl. Shelf Sci.*, **15**, 151–182.

WEAVER C.E. et WAMPLER J.M. (1972). The illite–phosphate association. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **36**,1.

WESTERLUND S.F.G., ANDERSON L.G., HALL P.O.J., IVERFELDT A., RUTGERS VAN DER LOEFF M.M. et SUNDBY B. (1986). Benthic fluxes of cadmium, copper, nickel, zinc and lead in the coastal environment. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **50**, 1289–1296.

WINFREY M.R. (1985). The role of methane–producing and sulfate–reducing bacteria in mercury methylation. *Abstr. Ann. Meet. Am. Soc. Microbiol.*, **85**, 271.

WOLLAST R., BILLEN G. et MACKENZIE F.T. (1976). Behaviour of mercury in natural systems and its global cycle. In: *Ecological toxicology research.* eds McIntyre et Mills, Plenum Press, New York.

WOOD J.M., KENNEDY F.S. et ROSEN C.G. (1968). Synthesis of methyl mercury compounds by extracts of methanogenic bacterium. *Nature*, **220**, 173–174.

YOUNG D.R., JOHNSON J.N., SOUTAR A., ISAACS J.D. (1973). Mercury concentrations in dated varved marine sediments collected off South California. *Nature*, **244**, 273–275.