N° /__/__/__/__/__/__/__/__/__/__/

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur

de

l'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (Agro Paris Tech)

Spécialité : Chimie Analytique

présentée et soutenue publiquement
par

Carine ABI GHANEM

le 12 décembre 2008

"SPECIATION" DES TROIS ELEMENTS TRACE MERCURE, PLOMB ET CADMIUM DANS LES SEDIMENTS MARINS DES ZONES COTIERES LIBANAISES.

Directeur de thèse : Alain Bermond

Codirecteur(s) de thèse : Daniel Cossa

Gaby Khalaf

Travail réalisé : AgroParisTech, Laboratoire de Chimie Analytique, F-75231 Paris Cedex 05
Ifremer, Département Biogéochimie et Ecotoxicologie, F- 44311 Nantes Cedex 03.
Centre National des Sciences Marines, CNRSL, BP 534 Batroun, Liban.

Devant le jury :

M. Alain BERMOND, Professeur, AgroParisTech……...Directeur
M. Daniel COSSA, Directeur de Recherche, Ifremer ……Co-Directeur
M. Gaby KHALAF, Professeur, CNRSL ……...Co-Directeur
Mme Martine POTIN-GAUTIER, Professeur, UPPA ……..Rapporteur
M. Jean-Marie GARNIER, Chargé de Recherche, CEREGE ……...Rapporteur
M. Jean-Claude GUARY, Professeur, CNAM ……... Examinateur

L'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (Agro Paris Tech) est un Grand Etablissement dépendant du Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, composé de l'INA PG, de l'ENGREF et de l'ENSIA (décret n° 2006-1592 du 13 décembre 2006)

A mon père qui n'a jamais cessé de croire en moi…

A ma mère, source d'affection et de tendresse…

Remerciements

Je tiens avant tout à adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur Mouïn Hamzé, Secrétaire Général du CNRSL, et à l'Agence Universitaire de la Francophonie (Bureau Moyen-Orient) qui m'ont accordé le financement nécessaire pour préparer cette thèse de doctorat.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Alain Bermond qui fût un parfait directeur de thèse, toujours prêt à partager son savoir et ses qualités de scientifique. Son support et ses précieux conseils m'ont toujours redonné le courage dans les moments difficiles. Un grand Merci pour sa présence et pour la confiance qu'il m'a accordée.

Saurai-je trouver les mots pour manifester toute ma gratitude à Monsieur Daniel Cossa qui a co-dirigé ma thèse avec plein de sagesse, de générosité et de gentillesse. Il m'a accueillie dans son équipe de recherche et dans sa famille, m'aidant ainsi à vivre une des expériences les plus enrichissantes de ma vie. Qu'il reçoive ici l'hommage de mes sentiments les plus respectueux.

Je voudrais remercier avec toute ma sincérité, Monsieur Gaby Khalaf pour son soutien scientifique et moral, son accueil chaleureux au CNSM, et pour le temps qu'il a consacré pour diriger mon travail depuis la fin de mes études universitaires. Je le remercie pour avoir accepté d'être co-directeur de ce travail de thèse et de m'avoir fourni d'excellentes conditions logistiques et financières.

Je tiens aussi à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur Khaled Nakhlé pour sa bienveillance, ses précieux conseils et son aide dans toutes les étapes de ce travail.

Je remercie également Monsieur Douglas Rutledge et Monsieur Joel Knoery pour m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires, ainsi que Messieurs Charles Gobeil et Daniel Borschneck pour leur aide dans la datation et la caractérisation minéralogique des sédiments.

Mes remerciements iront ensuite à Madame Martine Potin-Gautier et Monsieur Jean-Marie Garnier pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse et à Monsieur Jean Claude Guary pour avoir accepté de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Aux membres des équipes de recherche du Laboratoire de Chimie Analytique de l'AgroParisTech, du Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Métalliques de l'Ifremer (Centre de Nantes) et du Centre National des Sciences Marines (CNRSL) que j'ai eu la chance de côtoyer, je témoignerai plus que d'un simple merci. Je n'oublierai jamais les précieux conseils de Madame Marie Abboud-Abi Saab, Monsieur Atta Elias, Monsieur Jean-Francois Chiffoleau, Madame Nastaran Manouchehri, Mademoiselle Nongrat Issaro et Monsieur Hicham Nocairi, ainsi que l'aide technique et la disponibilité à tout moment des Messieurs Stéphane Besancon, Bernard Averty, Dominique Auger, Elie Tarek et de Mesdames Emmanuelle Rozuel, Roula Mina, Sana Tahan et Vivianne Osta. Un très grand Merci pour l'aide et le soutien que vous m'aviez apportés.

Je tiens aussi à remercier vivement Madame Annie Tabard pour sa générosité et pour ses encouragements.

Un dernier grand Merci à ma sœur Marie-Thérèse, Nidal, Rouba, mon frère Samir et au petit Majd pour leur grande affection et leur soutien constant, et à tous mes amis qui, grâce à leur présence, j'ai pu affronter les difficultés.

"Spéciation" des trois éléments trace mercure, plomb et cadmium dans les sédiments des zones côtière libanaises

Résumé

Les profils verticaux des concentrations, les sources et la mobilité de Pb, Cd et Hg ont été étudiés dans des carottes sédimentaires prélevées en trois sites typiques de la côte libanaise (Akkar, Dora et Selaata). Akkar est un site éloigné de toute influence directe de contamination chimique, Dora est soumis à l'impact de plusieurs activités anthropiques et d'une énorme décharge de déchets solides, Selaata est situé au voisinage d'une usine de production d'engrais chimiques phosphatés.

Les mesures de ^{210}Pb et du ^{137}Cs ont montré l'origine largement détritique des dépôts étudiés. L'analyse minéralogique, couplée à une détermination des teneurs d'éléments majeurs (Ca, Si, Fe, Mn, Al) et trace (ETM) (Ag, Cr, Cu, Ni, V et Zn), nous a clairement révélé la répartition des sites étudiés en trois types distincts (1) sédiments carbonatés à l'abri de toute contamination massive en ETM à Akkar, (2) mélange de sédiments silicatés et carbonatés à Dora où des teneurs élevées d'ETM typiques d'un milieu contaminé ont été détectées, (3) dépôts silicatés riches en fluorine (originaire des décharges de l'usine chimique), V, Ni et Cd à Selaata.

Les profils verticaux en Pb, Cd et Hg correspondant aux sédiments d'Akkar, de Dora et de Selaata ont été normalisés à l'Al ce qui nous a permis de s'affranchir des variabilités liées aux teneurs de la fraction argileuse du sédiment. Un traçage des sources du Pb a été également effectué par des mesures des rapports isotopiques ^{206}Pb/^{204}Pb, ^{206}Pb/^{207}Pb et ^{206}Pb/^{208}Pb dans les différentes couches sédimentaires. Ainsi nous avons démontré qu'en dépit de faibles teneurs de Pb et de Hg détectées à Akkar, des enrichissements superficiels témoins d'une contamination diffuse sont présents. Les teneurs élevées de Hg, Pb et Cd des sédiments de Dora, couplées aux signatures isotopiques du Pb correspondant, indiquent une anthropisation très forte de ces sédiments. La forte contamination en Cd dans les sédiments de Selaata ainsi que leurs signatures isotopiques fortement radiogéniques du Pb témoignent de l'impact des rejets de l'usine chimique sur les dépôts de Selaata.

La mobilité potentielle du Pb et du Cd dans nos sédiments a été étudiée par application des extractions (à l'équilibre et cinétique) de ces deux ETM par l'EDTA 0.05M. Les extractions à l'équilibre ont montré que, comparé au Cd, le Pb est plus abondamment mobilisé par l'EDTA. Ces extractions à l'équilibre ont également abouti à l'élaboration des modèles empiriques pouvant prédire l'extraction du Pb et du Cd par l'EDTA des sédiments de la côte libanaise. Le fractionnement cinétique du Pb a montré la répartition du Pb extrait de la phase solide des sédiments en trois fractions: rapidement mobilisable, lentement mobilisable et non mobilisable.

Un intérêt particulier a été apporté au méthylmercure (MeHg: l'espèce mercurique la plus toxique) dans la phase solide et dans les eaux interstitielles des sédiments de Dora et Selaata. Ces analyses ont montré de faibles teneurs de MeHg particulaire avec toutefois un rapport MeHg/Hg, dans la phase solide des sédiments, plus important à Akkar qu'à Dora et Selaata. L'estimation de flux diffusifs du MeHg du sédiment vers la colonne d'eau a clairement indiqué que ces sédiments constituent des sources de méthylmercure susceptible de contaminer l'écosystème littoral.

A partir de l'approche ainsi développée, sont proposées des stratégies d'étude de la contamination du littoral libanais par les ETM.

Mots-clés: plomb, cadmium, mercure, méthylmercure, sédiment, contamination, mobilité, isotopes, zone côtière, Liban.

"Speciation" of three Trace Elements Mercury, Lead, Cadmium in Sediments of the Lebanese Coastal Zones

Abstract

The vertical profiles of the concentrations of Pb, Cd and Hg, the sources and the mobility of these trace metals were studied in sediment cores collected at three sites typical of the Lebanese coast (Akkar, Dora and Selaata). Akkar is located away from any direct source of contamination, Dora is under the influence of several anthropogenic activities and an enormous solid waste discharge, while Selaata is nearby a phosphate fertilizer industry. Measurements of ^{210}Pb and ^{137}Cs showed that the studied deposits are largely from detrital origin. Mineralogical analysis coupled to major elements (Ca, Si, Fe, Mn, Al) and trace elements (Hg, Pb, Cd, Ag, Cr, Cu, Ni, V and Zn) total quantification clearly revealed the distribution of the studied sites into three distinct types (1) carbonate sediments safe from any massive trace element contamination at Akkar, (2) mixture of silicate and carbonate sediments at Dora where high trace element contents, typical of contaminated medium, were detected, (3) silicate deposits rich in fluorite (originating from the discharges of the chemical factory), V, Ni and Cd at Selaata.

Pb, Cd and Hg vertical profiles at Akkar, Dora and Selaata were normalized using Al as a tracer element which enabled us to overcome fluctuations related to the clay fraction of the sediment. The sources of Pb present in the studied deposits were also determined by measuring stable lead isotopic ratios ^{206}Pb/^{204}Pb, ^{206}Pb/^{207}Pb and ^{206}Pb/^{208}Pb. Thus we showed that despite low Pb and Hg concentrations detected in Akkar sediments, superficial enrichments occur and indicate the impact of diffuse anthropogenic contamination on these coastal sediments. Furthermore, high Hg, Pb and Cd concentrations coupled to low Pb isotopic signatures obtained at Dora sediments, indicate a very strong anthropisation at these deposits. Very high Cd concentrations as well as the highly radiogenic Pb isotopic signatures detected in Selaata sediments, testify of the impact of the wastes released by Selaata's chemical power plant on the nearby marine sediments.

Pb and Cd potential mobilization in our sediments was studied by applying EDTA 0.05M kinetic and equilibrium extractions. Extraction at equilibrium showed that, compared to Cd, Pb is more abundantly mobilized with EDTA. These extractions also led to the establishment of empirical models very useful in predicting Pb and Cd extractability with EDTA from other Lebanese coastal sediments. Pb kinetic extraction allowed us to fractionate Pb in the studied sediments into three fractions: readily extractable, less extractable and residual fraction.

A particular interest was attributed to the study of methylmercury (MeHg: the most toxic mercury species) in the solid phase and in interstitial waters of Dora and Selaata sediments. These analyses showed low particulate MeHg concentrations with however a higher MeHg/Hg ratio at Akkar compared to Dora and Selaata sediments. The estimation of MeHg diffusive flux from the sediments toward the water column clearly indicated that these sediments constitute sources of methylmercury likely to contaminate the littoral ecosystem.

From this developed approach, strategies are proposed to the study of trace element contamination of the Lebanese littoral.

Keywords: lead, cadmium, mercury, methylmercury, sediment, contamination, mobility, isotopes, coastal zone, Lebanon.

Avant Propos

Après 15 ans de guerre (1975-1990) caractérisés par une anarchie généralisée, le Liban s'est trouvé confronté à plusieurs problèmes environnementaux menaçant en particulier son écosystème marin et transformant la bordure littorale libanaise en réceptacle des rejets urbains et industriels, ce qui a entraîné de graves perturbations biotiques et abiotiques de cet hydrosystème.

Malgré le retour de l'état de droit, ces dernières années, et de son contrôle sur presque la totalité du territoire libanais, l'intérêt porté à l'environnement était toujours relégué au second plan des priorités.

Afin de pouvoir pallier cette dégradation, le CNRS libanais effectue, depuis 1980, un suivi de la qualité (chimique et biologique) du littoral visant ainsi à mieux déceler l'impact des activités anthropiques sur ce dernier et à mener des actions en terme de préventions et de restauration. Ces objectifs sont d'une importance primordiale pour ce pays qui est parmi les signataires de la convention de Barcelone pour la protection de la mer Méditerranée et qui est, par la suite, impliqué dans la surveillance de la qualité de son milieu marin.

Un des principaux domaines de la surveillance de la qualité du milieu marin, est l'étude de la contamination en éléments trace métalliques (ETM) dans les sédiments qui peuvent jouer un double rôle, en tant que puits où l'on peut essayer de tracer la chronologie de dépôt de ces ETM et de sources constituant ainsi un véritable risque pour les organismes vivants.

C'est dans cette optique que se situe notre travail de recherche doctorale qui est le fruit d'une coopération multipartite entre le CNRS libanais, AgroParisTech (nouveau nom de l'INA P-G) et l'IFREMER. Il constitue un des volets du projet CEDRE (Nº05 EF42/L6) visant à évaluer les différents aspects de la contamination du littoral libanais afin de créer un réseau national d'observation (RNO). Ce travail, basé sur une approche géochimique, est la continuité des études effectuées par Nakhlé (2003) et Nassif (2004). Il a permis de mettre en évidence l'impact des diverses activités anthropiques sur les teneurs en Hg, Pb et Cd dans les différentes couches sédimentaires de trois sites représentatifs de la côte libanaise et, d'estimer aussi le risque que présentent ces ETM pour l'Homme quant à leur mobilité et leur spéciation chimique dans les sédiments. Il propose, en conclusion, des stratégies d'étude de la contamination du littoral libanais.

Liste des abréviations

ACP: Analyse en Composantes Principales, Principal Components Analysis
AFD: Analyse Factorielle Discriminante, Discriminant Factor Analysis
AVS: Acide Sulfurique Volatile, Acid Volatile Sulfides
BCR: Bureau des Communautés de Références, Office of the Communities of References
BSR: Bactéries Sulfato-Réductrices, Sulfato-Reducing bacteria
CEDRE: Coopération pour l'Evaluation et le Développement de la Recherche, Co-operation for the Evaluation and the Development of Research
CDR: Conseil de Développement et de Reconstruction, Council of Development and Rebuilding
Cinorg: Carbone inorganique, Inorganic carbon
CPG: Chromatographie en Phase Gazeuse, Gas chromatography
CNRSL: Conseil National de la Recherche Scientifique Libanais, Lebanese National Council of Scientific Research
CNSM: Centre National des Sciences Marines, National Center of Marine Science
CRM: Matériaux de Référence Certifiés, Certified Reference Material
DGT: Diffusional Gradient in Thin-Films
DTPA: Acide Diethylène Triamine Pentaacétique, Diethylene Triamine Pentaacetic Acid
EDTA: Ethylène Diamine Tétra Acétate, Ethylene Diamine Tetra Acetic acid
EM: Elément Majeur, Major Element
EPS: Substances Polymériques Exocellulaires, Polymeric Exocellulaires Substances
ETM: Elément Trace Métallique, Traces Metal Element
HgR: Mercure Réactif, Reactive mercury
IAURIF: Institut d'Aménagement et d'Urbanisme de la Région d'Ile de France
ICP-MS: Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy
IFREMER: Institut Français pour la Recherche et l'Exploitation durable de la Mer, French Research Institute for Exploitation of the sea
INRS-ETE: Institut National de la Recherche Scientifique - centre Eau Terre Environnement, National Institute of Scientific Research – water ground Environment center
IUPAC: Union International de la Chimie Pure et Appliquée, International Union of Pure and Applied Chemistry
LBCM: Laboratoires de Biogéochimie des Contaminants Métalliques, Biogeochemistry of the Metallic Contaminants Laboratories
LCC: entreprise Chimique Libanaise, Lebanese Chemicals Company
MES: Matières En Suspension, Suspended Matter
METAP: Programme d'Assistance Technique pour la Protection de l'Environnement Méditerranéen, Mediterranean Environment Technical Assistance Programme
NTA: Acide Nitrilotriacétique, Nitrilotriacetic Acid
MO: Matière Organique, Organic Matter
NOAA: Administration Atmosphérique et Océanique Nationale, National Oceanic and Atmospheric Administration
NO: Nord-Ouest, North-West
NE: Nord-Est, North-East
OSPAR: Convention d'Oslo Paris, Oslo Paris Convention
PC: Composante Principale, Principale Component

PVC: Chlorure de PolyVinyle, PolyVinyl Chloride
RNOL: Réseau National d'Observation de la qualité des eaux littorales Libanaises, National network of Observation of the Lebanese littoral water quality
SAA: Spectrométrie d'Absorption Atomique, Atomic Absorption Spectrometry
SAAE: Spectrométrie d'Absorption Atomique avec atomisation Electrothermique, Spectrometry of Atomic Absorption with Thermoelectric atomization
SAAF: Spectrométrie d'Absorption Atomique en Flamme, Atomic Absorption Spectrometry with Flames
SFA: Spectrométrie de Fluorescence Atomique, Atomic Fluorescence Spectrometry
SOGREAH: SOciété GRenobloise d'Etudes et d'Application Hydrauliques, Grenoble company of Studies and Hydraulics Application
SO: Sud-Ouest, South-west
UNEP: Programme des Nations Unies pour l'Environnement, United Nations Environment Programme

Glossaire

Aérobie : présence d' oxygène moléculaire et présence d'oxydants (ex. MnO_2)
Anaérobie anoxique: absence de toute trace d'oxygène.
Anaérobie oxique : absence d' oxygène moléculaire et présence d'oxydants (ex. MnO_2)
Anatase : TiO_2
Ankérite : $(Ca, Mg, Fe)(CO_3)_2$
Aragonite : $CaCO_3$
Augite : $(Ca, Mg, Fe)\ SiO_3$
Barite : $BaSO_4$
Bathymétrie : la science de la mesure des profondeurs de l'océan pour déterminer la topographie de sol de la mer.
Calcite : $CaCO_3$
Diagénèse précoce : les transformations physiques, chimiques et biologiques que subit le matériel sédimentaire et qui conduisent à sa consolidation. Son moteur principal est la dégradation de la matière organique.
Dolomite : $CaMg(CO_3)_2$
Etage médiolittoral : il constitue la partie du littoral située entre le niveau des hautes mers de vives-eaux moyennes et le niveau de basses mers de mortes eaux moyennes.
Feldspath : $(Na,Ca)\ [Al\ (Si,Al)\ Si_2O_8]$
Fluorine ou Fluorite: CaF_2
Fluoroapatite : $Ca_5(PO_4)_3Cl$
Géomorphologie : l'étude des formes du relief et des processus qui créent ou modifient ces formes.
Goethite : $FeO(OH)$
Grès : une roche sédimentaire constituée par une agrégation des grains de sables.
Gypsum : $CaSO_4.2H_2O$
Halite : $NaCl$
Hématite : Fe_2O_3
Isobathe : la ligne joignant deux points à égale profondeur
Jurassique : la période géologique qui s'étend de –199.6 à –145.5 millions d'années.
Kaolinite : $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Lithologie : l'étude de la nature des roches d'une formation.
Magnetite : Fe_3O_4
Marnes : sédiments constitués de calcaires, d'argile et de schiste.
Nahr : fleuve.
Pliocène : l'époque qui s'étend de -5,332 à -1,806 millions d'années.
Poudingue : une roche sédimentaire composée d'éléments arrondis de diamètre supérieur à 2 mm.
Pyrite : FeS_2
Pyroxène : $(Ca\ Na)\ (Mg, Fe, Al)\ [(Si,Al)_2O_6]$
Quartz : SiO_2
Quaternaire : une période géologique qui se poursuit actuellement et dont la limite inférieur s'étend entre -2.4 et -1.5 millions d'années.
Vermets : Ils sont un type de formation récifale calcaire d'origine biologique.
Zircon : $ZrSiO_4$

Sommaire

INTRODUCTION **11**

CHAPITRE I: Nature et composition en éléments majeurs et trace (Ag, Cr, Cu, Ni, V et Zn) des sédiments des baies d'Akkar, Selaata et St Georges (Dora) 17

I. Présentation de la zone d'étude 17
I.1. Situation géographique et climatique 17
I.2. Contexte géologique 18
I.3. Eléments de lithologie du littoral libanais 20
I.4. Bathymétrie et fonds sous-marins du plateau continental 21
I.5. Contexte océanographique 22
II. Caractéristiques principales des sédiments 25
II.1. Origine des sédiments du Liban 26
II.2. Localisation et description des sites de prélèvements 28
II.3. Caractéristiques des sédiments prélevés 35
III. Eléments trace métalliques (ETM) et contribution anthropique 52
III.1. La normalisation 52
III.2. Distributions des ETM 53
IV. Synthèse et conclusion 62

CHAPITRE II: Etat des connaissances sur le plomb et le cadmium; présentation des méthodologies d'extraction de ces cations métalliques 66
II.1. Définition 66
II.2. Sources du Pb et du Cd 66
II.3. Cycle des éléments trace métalliques dans les sédiments 68
II.4. Le plomb 71
II.5. Le cadmium 72
II.6. Notion de " Spéciation chimique " 74
II.7. Fractionnement cinétique versus extraction séquentielle 75
II. 8. Conclusion 89

CHAPITRE III: Le plomb et ses isotopes dans les sédiments de trois sites côtiers Libanais: Identification de ses sources de contamination et de sa mobilité 91
III.1. Problématique et approche scientifique 91
III.2. Résultats et discussion 93

- **Article I: Lead and its isotopes in the sediment of three sites on the Lebanese coast: identification of contamination sources and mobility** 96

CHAPITRE IV: Etude de l'extraction du Cd et du Pb par l'EDTA dans les sédiments de trois sites côtiers Libanais : aspects cinétiques et extraction à l'équilibre 129
IV.1. Problématique et approche scientifique 129
IV.2. Résultats et discussion 131

- **Article II: EDTA extraction of Cd and Pb from Lebanese costal sediments: Kinetic and equilibrium aspects** 137

CHAPITRE V: Synthèse de connaissances sur le cycle et la spéciation du Hg dans les sédiments marins côtiers 169
V.1. Origines, formes physiques et chimiques et toxicité du mercure 169
V.2. Cycle biogéochimique du mercure 172
V.3. Chronologie des apports du mercure dans les sédiments côtiers 182
V.4. Descriptif sommaire des méthodes de spéciation du mercure dans les sédiments et les sols: étude des réactifs chimiques utilisés dans l'extraction du mercure 184
V.5. Conclusion 185

- **Article III: Fractionation studies of mercury in soils and sediments: a review of the chemical reagents used for mercury extraction** 188

CHAPITRE VI: Mercure et Methylmercure dans les sédiments de trois sites côtiers Libanais : Akkar, Dora et Selaata 217
VI.1. Problématique et approche scientifique 217
VI.2. Résultats et interprétation 218

- **Article IV: Mercury and methylmercury distributions in the sediments of three contrasting sites on the Lebanese coast, Eastern Mediterranean** 222

Conclusion générale et perspectives 249

Références bibliographiques 256
Annexe A.1: Matériel et méthodes 280
A.I. Echantillonnage des sédiments et des eaux interstitielles 280
A.II. Traitement des échantillons de carottes sédimentaires 282
A.III. Analyses d'éléments majeurs et trace 284
A.IV. Etudes cinétiques 294
A.V. Traitements statistique des données 298
Annexes A.2: Données brutes 299
Annexe A.3: Exemple des résultats de la régression non linéaire pour l'ajustement des données cinétiques d'extraction du Pb par l'EDTA 0.05M au modèle à deux compartiments 308

Introduction

La contamination en éléments trace métalliques (ETM) de l'atmosphère, de l'hydrosphère et des sédiments constituent, depuis plusieurs décennies, un problème majeur affectant la qualité de l'environnement et la santé de l'Homme. Ces ETM qui proviennent de diverses sources naturelles (altération géologique, érosion, volatilisation et volcanisme) et anthropiques (exploitation des minerais, combustion des hydrocarbures, industries métallurgiques, etc.), ont atteint des teneurs alarmantes d'un point de vue écotoxicologique dans plusieurs régions du monde; dans l'air, l'eau et notamment dans les sédiments marins, leur réservoir ultime le plus important (Sin *et al.*, 2001; Santos *et al.*, 2005).

En effet, les ETM dans les sédiments ne sont pas définitivement piégés, ils peuvent être mobilisés par action des courants et la turbulence des eaux (remise en suspension), des organismes benthiques (bioperturbation) et des réactions diagénétiques qui existent naturellement dans les sédiments et/ou peuvent accompagner la resuspension et la bioperturbation. Il s'agit de réactions accompagnant des changements naturels du potentiel oxydo-réducteur ou du pH ou de changements anthropiques, par exemple l'apport d'un agent complexant provoquant la solubilisation des ETM et, par conséquent, leur passage vers la colonne d'eau (Luoma, 1983); ces phénomènes auront pour conséquence de favoriser la biodisponibilité et la bioaccumulation des ETM chez les organismes vivants.

Pour répondre à ces considérations d'ordre écotoxicologique et toxicologique, se sont mis en place à travers le monde des réseaux de surveillance de la qualité du milieu, dont les sédiments marins côtiers. Leur but est d'établir des bases de données sur les niveaux et les tendances spatio-temporelles de la contamination chimique marine en particulier la contamination par les ETM. Des exemples sont fournis en France par les réseaux de l'Ifremer (http://www.ifremer.fr/envlit/surveillance/), et aux Etats-Unis d'Amérique par les réseaux de la NOAA (http://www.ccma.nos.noaa.gov/). Des stratégies de surveillance ont été proposées dans le cadre des conventions internationales de protection de la mer, telles la Convention OSPAR (http://www.ospar.org/fr/html/welcome.html) pour l'Atlantique Nord et la Convention de Barcelone *via* le programme MEDPOL (http://195.97.36.231/medpol/) pour la mer Méditerranée. Elles concluent toutes, qu'avant l'établissement d'un réseau de surveillance, des études pilotes doivent être

menées pour définir les caractéristiques propres à chaque milieu et d'y adapter éventuellement des stratégies particulières. La réalisation de ces études au niveau du littoral libanais constitue un des buts du programme de coopération Franco-Libanais dans lequel s'inscrit cette thèse (Convention Cèdre N°05-E-F42/L6). **Le présent travail de recherche est ainsi consacré à la caractérisation chimique et minéralogique de sédiments-types du littoral libanais incluant leur qualification en termes de niveaux, tendances, sources et de mobilité des ETM.**

Les sédiments marins constituent un milieu complexe caractérisé par la présence de plusieurs phases géochimiques (argiles, carbonates, oxydes de Fe et de Mn, matières organiques, etc.) d'origine continentale et/ou biogène (Burdige, 2006). Dans certaines conditions de dépôt, l'analyse des propriétés physiques, chimiques et biologiques des différentes couches sédimentaires qui se forment, au cours des années permet l'établissement des archives sur les aspects environnementaux qui régnaient dans un milieu aquatique donné par le passé (Brown *et al.*, 1989). Ainsi les ETM acheminés par transport fluvial ou dépôt atmosphérique sous formes particulaires sédimentent en grande partie en milieu côtier. Les formes dissoutes peuvent être partiellement adsorbés sur des particules minérales et organiques et venir ainsi abonder la sédimentation côtière.

La détermination de l'ampleur de la contamination nécessite une connaissance bien approfondie des caractéristiques chimiques, physiques et minéralogiques du sédiment; en premier lieu la nature et la taille des particules et la solubilisation-précipitation de certaines phases, en particulier les oxydes et les sulfures de fer. En effet, d'une part, les ETM ont une grande capacité d'adsorption sur la matière en suspension (MES) et leur abondance dans la MES est directement proportionnelle à la surface spécifique de ses particules ; dans la pratique on observe une plus grande affinité pour la fraction fine du sédiment dans laquelle les minéraux argileux contribuent largement (Loring, 1991). D'autre part, la diminution du potentiel d'oxydo-réduction de la surface vers la profondeur du sédiment (due à la dégradation bactérienne de la matière organique qui arrive sur le fond) s'accompagne d'une dissolution des particules d'oxydes de fer (et de manganèse) et lorsque la sulfato-réduction apparaît, elle s'accompagne de la précipitation des sulfures de fer sous forme de monosulfure et de pyrite FeS_2.

Il est donc nécessaire de caractériser le sédiment avant d'en interpréter les concentrations en ETM en terme de niveaux de contamination ou de tendances. Pour étudier **les niveaux de contamination**, toute augmentation de la teneur des particules fines (en particulier les argiles), de la matière organique ou changement redox doit être prise en compte car elle

peut engendrer une augmentation des concentrations des ETM sans sources anthropiques. Cette caractérisation peut s'accompagner de normalisations d'ordre granulométrique et/ou par utilisation d'un élément normalisateur (Al, Li, Fe, Cs) ce qui permet de lisser les enrichissements en ETM qui sont liés à la minéralogie du sédiment (Ackermann *et al.*, 1983 ; Roussiez *et al.*, 2005).

Pour étudier **les tendances temporelles**, la datation des dépôts s'avère très utile. Elle est effectuée par la mesure de l'activité des isotopes radioactifs de courte période en particulier le ^{210}Pb (période: ~ 23 ans). Le ^{137}Cs (période: ~ 30 ans) qui sert souvent pour caler cette datation en raison de la retombée maximale de cet isotope au début des années 1960 suite aux essais nucléaires dans l'atmosphère (Koide *et al.*, 1972; Ferrand, 1996; Smith, 2001). La datation assure l'établissement du suivi chronologique des apports en contaminants à un milieu aquatique donné et permet par la suite d'identifier les périodes de forts apports en ETM.

L'identification des **sources des ETM** contenus dans les sédiments est rendue possible grâce à des techniques de traçages isotopiques. Depuis les travaux de Patterson (1965), elle est de pratique bien établie dans le cas des isotopes stables du plomb et actuellement largement appliqués dans les études sédimentaires (Graney *et al.*, 1995 ; Alleman, 1997). Elle met en œuvre la mesure des abondances isotopiques du Pb, ^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb, qui permettent d'identifier les sources de Pb et en particulier ses apports anthropiques (Leocoanet, 2000).

La liaison entre l'abondance des ETM dans les sédiments et leur toxicité pour les organismes aquatiques est abordée, dans une abondante littérature (voir ouvrage de Tessier et Turner, 1996) *via* le concept de **spéciation** qui conditionne leur mobilité et par voie de conséquence leur biodisponibilité. En outre, la spéciation d'un élément a été définie dans l'UIPAC, comme étant sa distribution sous forme d'espèces chimiques définies dans un système donné (composition isotopique, complexes organiques et inorganiques, etc.) (Templeton *et al.*, 2000). Dans certains cas, des analyses de spéciation sont effectuées et consistent dans l'analyse d'une espèce chimique bien déterminée comme l'analyse du méthylmercure, forme bioaccumulable et toxique du mercure (Covelli *et al.*, 2001 ; Cossa *et al.*, 2003). Pour d'autre, on passe par le proxy de la « mobilité-labilité » *via* les cinétiques de complexation-extraction (Ghestem, 1997 ; Varrault, 2001 ; Bermond *et al.*, 2005).

Les études de géochimie sédimentaire sur le littoral de la Méditerranée orientale sont très parcellaires comme le montre la revue bibliographique du chapitre 1. Sur la côte libanaise

en particulier il y a un manque de donnée sur la minéralogie, l'âge et la composition chimique de ses sédiments. Le présent travail est pionnier en la matière en ce qu'il contient des informations minéralogiques, chimiques et sur la contamination en ETM de sédiments-types.

En plus de constituer une base de réflexion pour l'établissement d'un réseau de surveillance de la contamination chimique du littoral, notre recherche veut répondre à des questions scientifiques concernant les niveaux, les tendances, les sources et la spéciation de trois éléments particuliers le Cd, le Pb et le Hg. Ces trois ETM sont choisis à cause de leur forte toxicité pour les organismes vivants et de leur capacité à perturber les processus métaboliques même à l'état de trace (Picot, 2003) et aussi du fait qu'ils font partie de la liste des substances polluantes prioritaires de la Directive Cadre sur L'Eau de l'Union Européenne, à laquelle s'associe le Liban.

Les teneurs élevées de ces trois ETM détectées dans les sédiments superficiels de certaines zones côtières sont-elles le résultat d'une contamination d'origine anthropique ou bien d'anomalies sédimentaires géochimiques? Comment évoluent les apports en Hg, Pb et Cd à la côte libanaise avec le temps? Quelle est l'ampleur du risque que présente ces ETM dans ces sédiments pour l'écosystème et pour l'Homme et à quel degré sont-ils mobiles? Trouver des éléments de réponse aux questions précédentes constitue le but principal de notre travail de recherche doctorale qui fait suite au projet CEDRE et constitue la continuité logique des études citées ci-dessus notamment celles de Nakhlé (2003) et de Nassif (2004).

Notre étude porte sur les trois baies, Akkar, Dora et Selaata, situées entre Beyrouth et la frontière syrienne au Nord. La baie d'Akkar est un site en dehors de toute influence directe de contamination et située dans une zone très peu étudiée du point de vue environnemental, tandis que les sites de Dora et Selaata subissent l'impact de plusieurs sources de contaminations anthropiques et industrielles.

Les objectifs spécifiques de l'étude sont les suivants:

1 – La **caractérisation des sédiments** marins de la côte libanaise (minéralogie, datation, granulométrie, composition en éléments majeurs et mineurs (Ca, Mg, Si, Al, Fe, Mn, etc.) ; cette caractérisation doit procurer d'importantes informations concernant l'origine des sédiments et leur rôle en tant qu'accumulateurs des ETM (Ag, Cr, Cu, Ni, V, Hg, Pb, Cd, etc.).

2 – L'établissement des profils verticaux de Pb, Hg et Cd dans les sédiments ce qui va nous permettre d'appréhender éventuellement la **chronologie de leurs apports** au milieu côtier.

3 – L'identification des principales **sources du Pb** par application des mesures des isotopes stables du Pb.

4 – L'étude du méthylmercure (phase solide et eaux interstitielles) et de l'extractibilité du Pb et du Cd par EDTA comme proxys de leurs **fractions mobiles et biodisponibles**.

C'est autour de ces objectifs qu'est structuré le plan de notre travail qui comprend les chapitres suivants:

Au **chapitre 1**, nous présentons une description des caractéristiques géographiques, climatiques, lithologiques et océanographiques du littoral libanais. Puis nous donnons un aperçu bibliographique des origines des sédiments marins et une description détaillée des sites choisis pour notre étude. Nous exposons ensuite les résultats des analyses granulométriques, des essais de datations, de la minéralogie, de la composition en éléments majeurs et en quelques éléments trace des carottes sédimentaires prélevées.

Le **chapitre 2** constitue une étude bibliographique où nous discutons des sources, des caractéristiques chimiques, de la toxicité et du cycle biogéochimique du Pb et du Cd dans le milieu aquatique notamment dans les sédiments marins. Ensuite et après la définition de la notion de "spéciation chimique", nous présentons une étude critique des différentes méthodes d'extractions appliquées dans la littérature pour l'étude de la biodisponibilté et de la distribution du Cd et du Pb dans la phase solide du sédiment. La dernière partie de ce chapitre propose une analyse détaillée de l'approche cinétique appliquée dans le cadre de notre de notre étude.

Le **chapitre 3** est consacré au Pb et à ses isotopes dans les carottes sédimentaires d'Akkar, de Dora et de Selaata. Les résultats font l'objet d'un article intitulé "*Lead and its Isotopes in the Sediment of three Sites on the Lebanese Coast: Identification of Contamination Sources and Mobility"*, soumis à *Applied Geochemistry,* dans lequel des profils verticaux du Pb et de ses rapports isotopiques $^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{206}Pb/^{208}Pb$ sont établis ce qui a permis d'élucider la distribution de Pb avec la profondeur du sédiment ainsi que de déterminer les principales sources de ce Pb. Les origines du Pb pouvant être mobilisé par EDTA sont également discutées.

Dans le **chapitre 4**, nous effectuons une étude sur la capacité de l'EDTA à extraire Pb et Cd présent dans les sédiments des trois sites Akkar, Dora et Selaata. Cette étude qui est

présentée dans un article intitulé *"EDTA extraction of Cd and Pb from Lebanese coastal sediments: Kinetic and equilibrium aspects"*, soumis au *Journal Scientifique Libanais*, constitue une étape préliminaire visant à vérifier la faisabilité du fractionnement cinétique de ces deux ETM dans ce type de sédiment, ce fractionnement pouvant aboutir à une estimation de la fraction biodisponible du Pb et du Cd.

Au **chapitre 5**, une synthèse bibliographique des connaissances sur le mercure; ses origines, ses formes chimiques, sa toxicité et son cycle géochimique dans le milieu marin est présentée. Dans la dernière partie de ce chapitre, une étude critique des différents réactifs chimiques utilisés dans l'extraction du mercure et de ses principales formes organiques et inorganiques dans les sédiments et les sols, fait l'objet d'un article scientifique intitulé *"Fractionation studies of mercury in soils and sediments : a review of the chemical reagents used for mercury extraction"* publié dans *Analytica Chimica Acta* (vol. **631** (2009): 1–12).

Le **chapitre 6** est consacré au mercure et méthylmercure dans les sédiments d'Akkar, de Dora et de Selaata. Ces résultats et leur interprétation font l'objet d'un article intitulé *"Mercury and methylmercury in the sediments of three contrasted sites of the Lebanese coasts, Eastern Mediterranean*" soumis à *Marine Environmental Research,* qui montre l'impact de la contamination en mercure et méthylmercure dans les sédiments (phase solide et eaux interstitielles) des trois sites côtiers libanais.

Enfin, tous les résultats sont récapitulés et leurs interprétations synthétisées dans une conclusion générale suivie de perspectives de recherche. La bibliographie et les annexes contenant le matériel et les méthodes de prélèvements et d'analyses des échantillons et les données brutes terminent ce mémoire.

Chapitre I

Nature et composition en éléments majeurs et trace (Ag, Cr, Cu, Ni, V et Zn) des sédiments des baies d'Akkar, Selaata et St Georges (Dora)

L'objectif de ce travail est la caractérisation chimique des sédiments littoraux et leur évaluation en tant qu'accumulateurs potentiels de la contamination chimique. Toutefois, le long du littoral libanais où les zones d'accumulation de sédiments fins sont rares, le choix de sites de prélèvement est particulièrement délicat. Dans ce contexte nous avons opté pour une approche où sont étudiés simultanément la minéralogie des sédiments, des indicateurs des conditions de dépôt (^{210}Pb, ^{137}Cs), la composition en éléments majeurs et la teneur en éléments trace métalliques (ETM), avant d'essayer de déterminer le niveau de contamination chimique des sédiments.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons une description de la situation géographique et climatique du Liban ainsi que de la géomorphologie*[1], la lithologie*, la bathymétrie* et la situation océanographique du littoral libanais. La deuxième partie, commencera par une description de l'origine des sédiments marins du Liban d'après la littérature, ensuite une présentation des sites de prélèvements aura lieu. Puis nous exposerons les résultats que nous avons obtenus sur les carottes prélevées qui concernent les caractéristiques physiques (granulométrie, datation et taux de sédimentation), minéralogiques et chimiques (éléments majeurs et trace).

I. Présentation de la zone d'étude

I.1. Situation géographique et climatique

Le Liban constitue une charnière entre trois continents, l'Europe, l'Afrique et l'Asie. Situé entre 34° de latitude Nord et 36° de longitude Est, il fait partie d'une grande chaîne de montagne longeant la côte orientale de la Méditerranée et s'orientant selon la direction NNE-SSW (Sabbagh, 1964). Il est caractérisé par une forme allongée de 220 km de longueur et 50 km de largeur en moyenne présentant ainsi une superficie de près de 10452 km^2, abritant près de 4.4 millions d'habitants (CDR/ECODIT-IAURIF, 2001).

[1] * refère aux termes définis dans le glossaire

Bordé au Nord et à l'Est par la Syrie, au Sud par la Palestine et à l'Ouest par la Méditerranée, le Liban est caractérisé d'un point de vue géographique, par:

- Une zone littorale relativement étroite,
- Deux massifs montagneux : le Mont-Liban et l'Anti-Liban,
- Un plateau fertile, la Beqaa, situé entre les deux chaînes de montagne.

Notre étude est limitée à la région littorale dont les sites seront détaillés ultérieurement. La zone littorale libanaise borde la partie la plus chaude de la Méditerranée et est séparée du désert arabo-syrien par le double écran montagneux. Cette région possède toutes les caractéristiques d'un climat sud méditerranéen : hiver fortement arrosé d'où le nom du château d'eau du Moyen Orient, été long et sec- avec toutefois une nuance chaude, due surtout à la douceur des hivers- qui favorise l'apparition de phénomènes à affinités tropicales, tels les cimentations par précipitation de carbonates (Sanlaville, 1977).

La durée d'ensoleillement atteint 3000 heures par an avec une humidité moyenne de 35% (Ghorra, 1983). Cette zone littorale subit l'influence du Mont-Liban et de son réseau hydrographique constitué d'une douzaine de rivières permanentes et d'un grand nombre d'oueds qui creusent leurs lits dans des roches carbonatées.

I.2. Contexte géologique

La compréhension de la géomorphologie du Liban et du littoral libanais constitue une étape indispensable pour toute étude sédimentaire. Or nous ne disposons que de peu d'informations à cause de la destruction d'une grande partie des cartes géologiques et des mémoires de Louis Dubertret et d'autres chercheurs par la guerre civile (1975-1990) et à cause de l'absence d'un ministère de ressources nationales (Walley, 1997).

Le Liban fait partie de la plateforme carbonatée qui couvre une grande partie du bassin Est-méditerranéen et qui comprend la Palestine, le Liban et la Syrie. La plupart des formations géologiques du sol libanais proviennentt des sédimentations marines entre le Jurassique* et le Quaternaire*, les roches les plus anciennes exposées au Liban ne remontent qu'à 200 millions années (Fig. I.1). La séquence géochimique du sol libanais est constituée, des unités les plus anciennes aux unités les plus récentes de roches carbonatées (Abdel-Rahman et Nader, 2002). L'importance de ces couches sédimentaires connues depuis le Jurassique moyen jusqu'à la fin du tertiaire est de l'ordre de 5000 m d'épaisseur (Sabbagh, 1964).

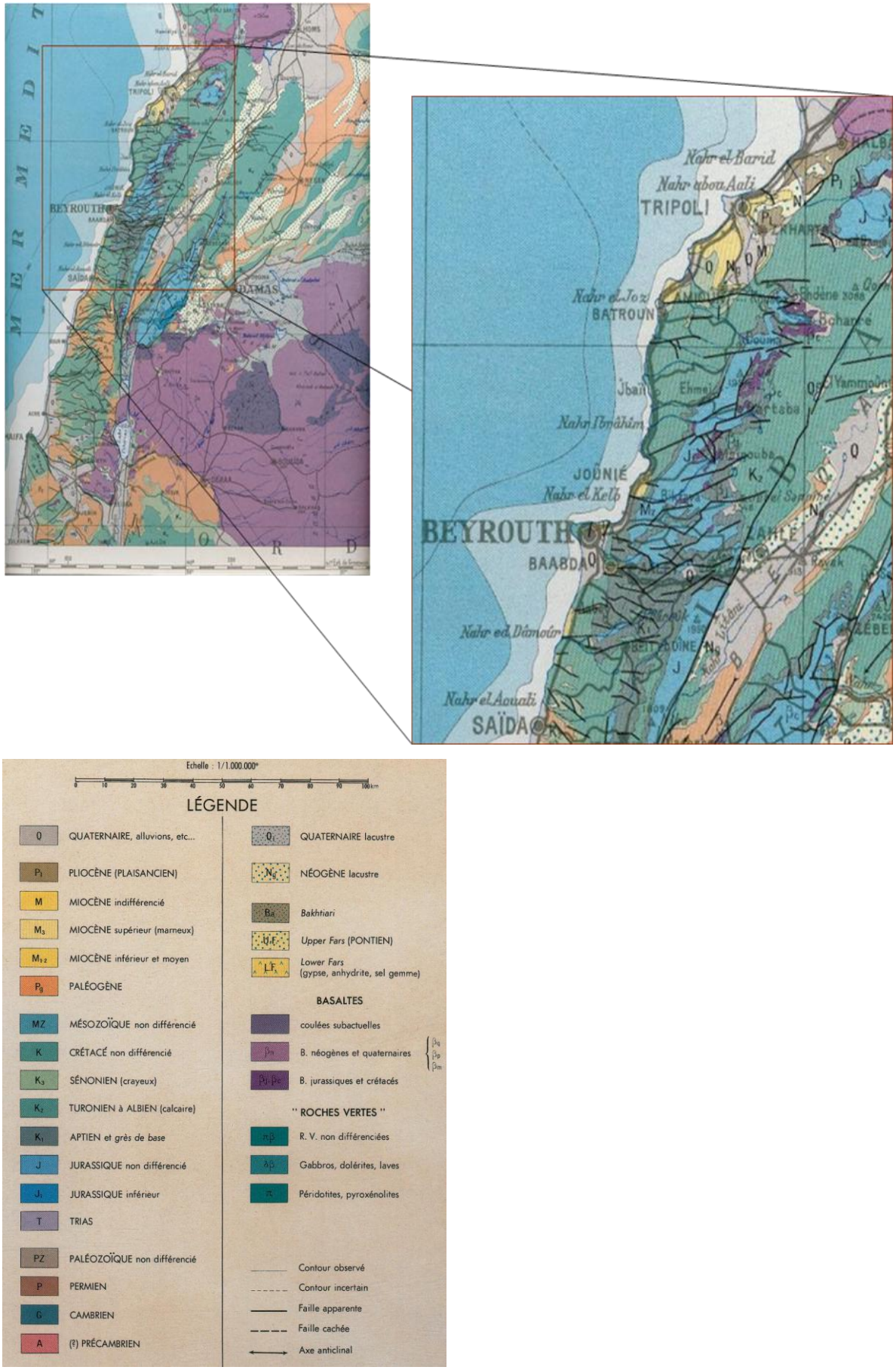


Figure I.1. Carte géologique générale du Liban.

Au Crétacé inférieur, une sédimentation littorale ou même deltaïque, à dominante gréseuse ou avec des alternances de marnes* ou de calcaires fossilifères et de grès* a eu lieu.

Sur la façade Ouest de la montagne libanaise, les calcaires occupaient une place considérable et, en dehors des terrains volcaniques et des grès du Crétacé inférieur, partout ont affleuré des roches carbonatées. Ces roches sont d'ailleurs les seules à atteindre le littoral actuel sous différents faciès : dolomites $CaMg(CO_3)_2$, calcaires, marno-calcaires, marnes et même roches détritiques à ciment calcaire (Sanlaville, 1977).

Au Pliocène*, la genèse des reliefs actuels n'était pas achevée, mais la mer s'était retirée déjà à peu près vers sa position actuelle. La mer s'avançait vers l'intérieur par des baies et ses dépôts peu consistants et tendres n'étaient guère faits pour résister à l'érosion dans des régions accidentées. C'est-ce qui explique que le Pliocène ne soit pas connu sur les côtes abruptes du Liban (Dubertret, 1945).

C'est au niveau du Quaternaire que des paliers d'abrasion marine et des plages constituées de poudingue* ou de grès se sont développés entre la côte à plus de 100 m d'altitude et le niveau de la mer.

De ces plages anciennes, des dunes s'avançaient sur la côte, elles sont fixées aujourd'hui à l'état de grés dunaire au Sud de Beyrouth et à Chekka et Tripoli au Nord.

La décalcification de ce grès dunaire a produit à Beyrouth et à Tripoli, des sols rouges, formés de grains de quartz et d'une argile résiduelle rouge (Dubertret, 1955).

I.3. Eléments de lithologie du littoral libanais

Le littoral libanais d'une longueur de 220 km, est situé au pied d'un puissant massif montagneux. Il est généralement étroit, formé de modestes falaises baignées par une mer peu profonde et révélant une grande monotonie, puisque partout le rivage est taillé dans des roches carbonatées. Nous présenterons ci-après quelques traits de la lithologie littorale libanaise empruntés à l'étude réalisée par Sanlaville (1977).

De Tripoli à Nahr* El Aouali, la côte est rocheuse et déchiquetée, bordée parfois par d'assez hautes falaises (10 à 25 m). Ce n'est qu'au Sud de Ras Beyrouth, que se développent des plages sableuses accompagnées d'une petite accumulation dunaire (Fig. I.1). Sur les interfleuves et en particulier sur les caps, apparaît très nettement un relief en marches d'escaliers et en terrasses : le rocher est tronqué par des replats modestes de quelques dizaines à quelques centaines de mètres de largeur, mais remarquablement réguliers. C'est dans la région de Jbaïl et plus encore dans celle de Tabarja qu'ils se

dessinent le plus nettement, mais on les voit bien également de part et d'autre de la capitale, entre Nahr El Kelb et Damour.

Au Sud de Saïda et au Nord de Tripoli, la côte n'est rocheuse qu'au niveau des caps, ailleurs, elle est basse, plate et sablonneuse (Fig. I.1). Des replats s'aperçoivent encore ça et là, par exemple sur les collines qui limitent vers le sud la plaine d'Akkar, tandis que dans le Liban-Sud les plateaux descendent vers la mer, le plus souvent par une série de vastes paliers étagés dont le dernier se termine, vers 150 m d'altitude, par un grand escarpement dominant la plaine côtière.

I.4. Bathymétrie et fonds sous-marins du plateau continental

Aucun levé bathymétrique complet n'a encore été entrepris au Liban. La plupart des études ont été réalisées sur des zones de profondeur supérieure à 100 m dont la plus récente est celle de la campagne océanographique SHALIMAR (Elias, 2006). La bathymétrie est caractérisée par deux principaux accidents : la disposition en replats étagés et les canyons sous-marins.

I.4.1. La disposition en replats étagés

Des écho-sondages bathymétriques réalisées par Plannenstiel (1960) et Emery *et al*. (1966) et des études effectuées par Por (1978) le long du bassin levantin indiquent que le plateau continental est étroit avec une largeur de 3-5 km en moyenne, mais quand il atteint l'isobathe* de 200 m, il s'élargit jusqu'à 10 km au Sud et 20 km au Nord ; la profondeur moyenne du plateau est comprise entre 20 et 40 m (Goedick, 1972).

Cela a été confirmé par Elias (2006) qui a noté la présence d'une isobathe de 100 m située à 8 ou 10 km du rivage du Liban-Sud, à 5 km en face de Damour, à 7 km au Nord de Tripoli et à plus de 20 Km en face d'Akkar à l'extrême-Nord du pays. Une forte rupture de pente sépare les isobathes de 100 et de 200 m définissant ainsi la limite ouest du plateau continental. Vers le large, la topographie ne s'abaisse pas d'une manière uniforme ; du Sud au Nord on peut remarquer une succession de paliers horizontaux séparés par des inclinaisons à pentes variables. Ces paliers se poursuivent jusqu'à la plaine abyssale.

Ces surfaces étagées sont vraisemblablement dues à l'érosion littorale et les talus qui les séparent correspondent à d'anciennes falaises dont le pied indique l'altitude du rivage qui les a façonnées (SOGREAH, 1965).

I.4.2. Les canyons sous-marins

Un grand nombre de canyons à profil en V incisent la plate-forme continentale du Liban. Certains ne sont que des prolongements de vallées, d'autres peuvent être d'origine tectonique.

Tous ces canyons ont leur partie amont, en forme de bassin de réception remballé par des alluvions et leur partie avale s'intègre profondément dans la plate-forme continentale. Ces canyons jouent un rôle très important comme "piège à matière détritique". Dans la région de la capitale il existe deux grands canyons, l'un au large de Beyrouth et l'autre dans la baie de St Georges où on trouve des accumulations sédimentaires importantes (Nassif, 2004). Les canyons sous-marins les plus importants sont au Sud du Liban et sont alimentés par les rivières qui drainent la région sud du Mont-Liban. Entre Beyrouth et Batroun on peut remarquer aussi des prolongements des rivières du Mont-Liban (Fig. I.2a), mais comme le plateau continental est étroit dans cette zone centrale, la majorité des sédiments terrigènes s'accumulent rapidement à 1500 m de profondeur. Au Nord de Batroun (Fig. I.2b), les canyons s'incisent dans la plateforme continentale qui, étant plus large, piège une quantité de sédiments plus importante (Elias, 2006).

(a) **(b)**

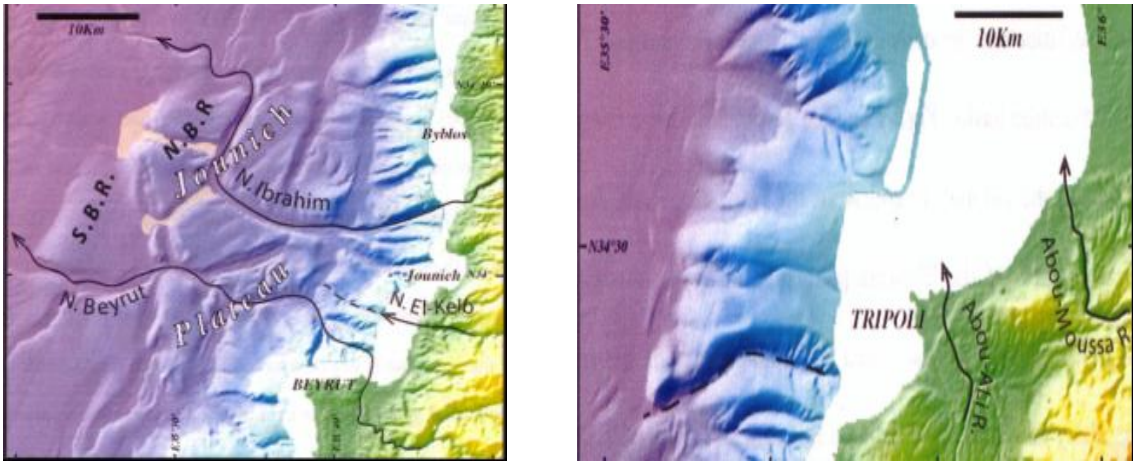


Figure I.2. Canyons sous-marins localisés entre Beyrouth et Batroun (a) et au Nord de Tripoli (b) (d'après Elias (2006)).

I.5. Contexte océanographique

I.5.1. Origine et circulation des eaux de surface de la mer Méditerranée

La mer Méditerranée qui couvre 2 966 000 km^2 est une mer épi-continentale à bilan négatif, dont les eaux se renouvellent pendant des périodes de temps inférieures à 100 ans (Saliot, 2005).

La quasi totalité des eaux marines de Méditerranée provient de l'océan Atlantique à travers le détroit de Gibraltar (environ 10^6 m^3 s^{-1}). De densité relativement faible, elles transitent en surface vers l'Est en longeant les côtes africaines avant de s'orienter vers le Nord le long du littoral égyptien et venir baigner les côtes palestiniennes, libanaises, syriennes et turques. Lors de leur transit, leur salinité augmente fortement en raison de la forte évaporation par rapport aux faibles apports d'eau douce par les précipitations ou les fleuves. La boucle est ensuite fermée par le transit vers l'Ouest le long des côtes européennes où une partie des eaux très salées subit un refroidissement qui, augmentant sa densité, provoque son coulage à l'origine de la formation des eaux profondes de l'ensemble du bassin (Fig. I.3).

Les eaux de l'océan Indien constituent la deuxième source d'eaux marines pour la mer Méditerranée surtout la Méditerranée Orientale. Ces eaux pénètrent par la mer rouge (qui n'est qu'une expansion de l'océan Indien) en Méditerranée à travers le canal de Suez. Le sens du passage s'inverse uniquement pendant la période allant d'octobre en juillet (Wüst, 1934) et cela avec une amplitude largement plus faible.

Du point de vue de l'influence sur le littoral libanais, il convient d'ajouter à ces eaux océaniques, les eaux du Nil qui, pendant la crue annuelle, se faisaient sentir jusqu'à la côte libanaise (El-Kareh, 1981). En outre, depuis 1964, la majorité de ces eaux sont captées par le barrage d'Assouan (Saliot, 2005). Les impacts de cette domestication du Nil sur les zones côtières avoisinantes ont été étudiés par Oren (1970) qui a noté une augmentation de la salinité au niveau des côtes égyptiennes de 37‰ à 39.5‰. Georges (1976) a égelement indiqué une réduction de la masse d'eau de 4 à 5 fois et un changement dans le modèle de circulation à travers le canal de Suez. De plus, cette domestication du Nil a appauvri d'avantage l'eau de la Méditerranée en eau douce et substances nutritives ce qui a affaibli la production primaire et par suite a perturbé tous les réseaux trophiques du bassin levantin (Georges, 1976).

I.5.2. Les vents, les courants marins et la dispersion des particules en suspension le long du littoral libanais

La circulation résiduelle des eaux de surface le long des côtes libanaises sont Sud-Nord. Toutefois, près du littoral, les vents, les courants marins qu'ils induisent constituent deux facteurs principaux qui agissent sur la dispersion des matières en suspension et par la suite les sédiments.

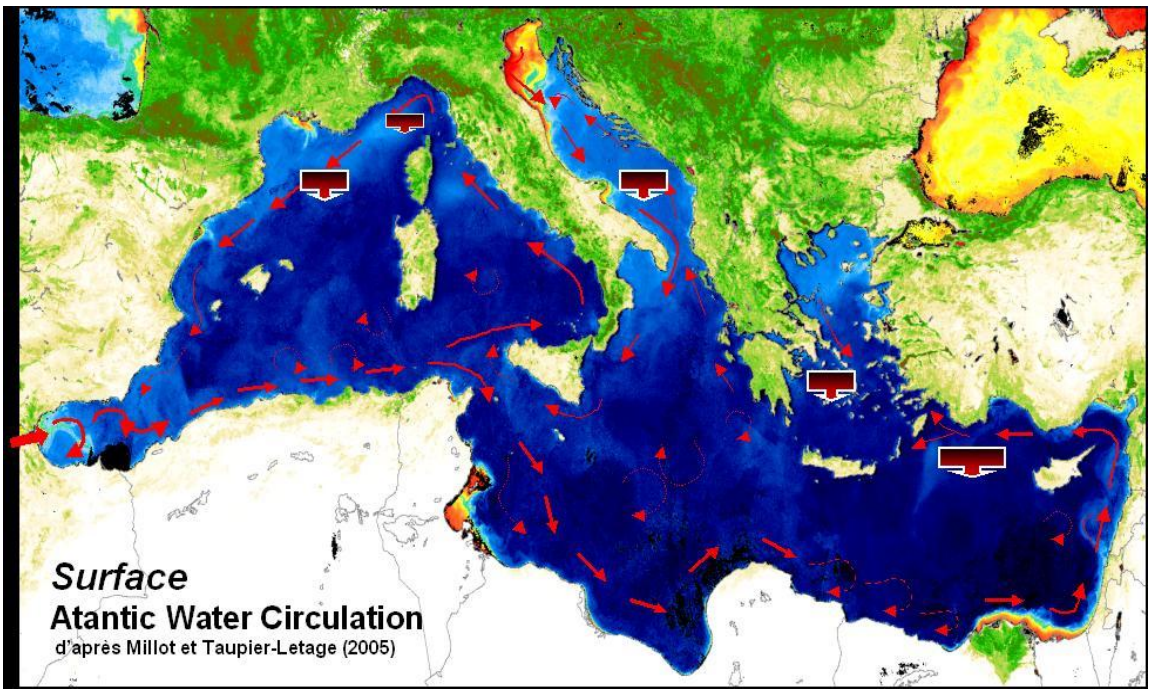


Figure I.3. Circulation des eaux en provenance de l'Atlantique dans la mer Méditerranée d'après Millot et Taupier-Letage (2005).

Le Liban est caractérisé par quatre types de vents :

i) le vent maritime humide amené par les perturbations qui se forment en Méditerranée,

ii) le vent continental provenant des anticyclones d'Eurasie, sec et froid en hiver et modérément chaud et peu humide en été,

iii) le vent dit le "Khamsin" désertique brûlant et sec venant le plus souvent d'Afrique,

iv) le vent frais "l'air local" descendant des montagnes.

Les vents dominants sur la côte sont ceux du secteur ouest (SO ou NO). L'air maritime et l'air continental d'été arrivent le plus souvent par la direction SO et c'est la présence de la chaîne du Mont- Liban qui oblige le vent à se diriger vers le NE.

En hiver, les perturbations cycloniques venues de l'Atlantique traversent la Méditerranée d'Ouest en Est et sont responsables du mauvais temps, finalement un vent d'Est est fréquent à Beyrouth mais il est toujours faible (Abboud- Abi Saab, 1985).

Ces vents changent de direction et de vitesse tous les jours mais cela n'empêche qu'ils participent avec les courants maritimes locaux à la création des zones d'accumulations d'objets flottants et d'ordures ménagères ce qui provoque une pollution macroscopique de la côte.

Comme les zones côtières de la Méditerranée Méridionale et Orientale, la côte du Liban est marquée par un marnage très faible, semi-diurne en général. D'une amplitude de 10 à

40 cm au plus, il est sensible au vent, comme le Khamsine (un vent d'Est qui fait remonter le niveau de la mer de 10 à 20 cm en mai) et à la pression atmosphérique.

Par ailleurs, l'état de la mer est caractérisé, même par temps calme, par une houle de beau temps, régulière, de faible amplitude et souvent diurne. Observée surtout en période estivale, la houle asperge les terrasses de l'étage médiolittoral* alors même que l'évaporation est maximale, activant par-là les processus de corrosion tout en permettant la survie des organismes sur ces faciès (Nakhlé, 2003). Par contre, pendant l'hiver, sur cette côte très peu abritée, la violence des vagues entraîne l'érosion mécanique des terrasses. Seule la période de septembre à novembre est une période de calme, où les terrasses émergées se dessèchent.

Les travaux de la société SOGREAH (1965) ont signalé une faiblesse et une irrégularité des courants tout le long de la côte libanaise. Parfois ces courants se dirigent vers le Nord et d'autres fois vers le Sud avec une prédominance vers le Nord (Fig. I.3). Selon Goedicke (1973), les courants locaux ne sont que des ramifications des courants du large qui se détachent et prennent des allures différentes selon la topographie de la côte et le relief du plateau continental. Ces petits courants se dirigent perpendiculairement à la côte, vers l'Est puis passent à droite selon une circulation anti-cyclonique. Au Nord de Beyrouth, surtout dans la baie de Jounieh, les courants passent d'Est en Ouest et d'Ouest en Est en suivant la topographie de la région (Ghorra, 1983).

L'impact du vent et des courants marins sur la dispersion des matières en suspension, au niveau de la zone du littoral libanais qui s'étend entre Beyrouth et Tripoli, a été récemment étudié par télédétection spatiale (Nassif, 2004). Cette étude a montré des panaches de matières en suspension qui se dirigent de la baie de St Georges vers Tripoli lorsque les flux venteux suivent la direction Sud-Nord et qui s'accumulent dans le creux de la baie de Dora quand la direction des grands flux venteux est Nord-Sud. En outre, l'action des courants marins se traduit par la formation de zones d'apparence tourbillonnaires affectant la morphologie des panaches allongés suivant la direction du vent dominant.

II. Caractéristiques principales des sédiments

Les sédiments marins sont constitués de matières inorganiques et de matières organiques, d'origines diverses. Les matières inorganiques peuvent être d'origine détritique (e.g. SiO_2, TiO_2, $(Na^+,K^+,Ca^{2+},Mg^{2+})Al_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$), biogénique ($CaCO_3$, SiO_2, $CaPO_4$) et ou fabriquées *in situ* dans la colonne d'eau ou à la surface des sédiments

(FeS_2, MnO, $MnCO_3$). La matière organique [$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4$] qui joue un rôle majeur dans les processus diagénétiques du sédiment peut également être d'origine marine ou détritique (Burdige, 2006). La composition chimique des sédiments marins peut donner d'importantes informations concernant l'origine de ces sédiments.

II.1. Origine des sédiments du Liban

Dans les zones méditerranéennes, à climat humide modéré comme le Liban, l'érosion physique ainsi que la corrosion chimique jouent un rôle important, surtout dans les régions montagneuses où les pluies sont abondantes. Par suite, les fleuves, les autres cours d'eau, le ruissellement diffus et les vents transportent de grandes quantités de matériel dissous et particulaire à la mer et constituent des sources importantes de sédiments terrigènes.

La nature détritique des sédiments marins côtiers du Liban a été signalée par plusieurs auteurs qui ont remarqué une grande influence des apports fluvials des principales rivières du Liban sur la minéralogie des sédiments marins (Beydoun, 1976; El-Kareh, 1984). En effet, l'importance de l'érosion sur le matériel sédimentaire apparaît nettement au niveau des canyons et des gorges visibles sur le flanc ouest du Mont-Liban. Des études géophysiques récentes à terre et en mer montrent que ce réseau de canyons se prolonge sous l'eau jusqu'au pied du talus continental où se sont accumulées des épaisseurs considérables de sédiments vraisemblablement d'origine terrigène (Elias *et al.*, 2007). Notons que l'impact de l'érosion côtière sur la composition chimique des sources karstiques le long du littoral libanais a été mis en évidence dans l'étude effectuée par Saad *et al.* (2005). Ces derniers ont détecté des enrichissements en Ca et en Mg au niveau de ces eaux, ce qui est lié, selon ces auteurs, à la dissolution des roches carbonatées abondamment présentes au niveau de la côte libanaise.

Il est important dans ce contexte de donner un rappel de la géologie de ce massif montagneux.

Le Liban constitue le segment central de la plateforme carbonatée de la marge levantine (Dubertret, 1955). Une multitude de niveaux géologiques attestent de la présence d'importantes épaisseurs de dolomite (carbonates de Ca et de Mg) ou de marnes (roches carbonatées à forte teneur en silicates) ou de craie ($CaCO_3$ quasi pur). Exceptionnellement, il existe au cœur de la série stratigraphique un niveau de grès (roche détritique issue de l'agrégation et la cimentation des grains de sable) souvent ferrugineux qui peut atteindre au niveau du Liban Central et Sud une épaisseur d'environ 200 m.

Enfin, des épanchements de roches volcaniques existent aussi à deux niveaux différents de la stratigraphie. Les basaltes du Jurassique sont exposés dans presque tous les bassins versants des principales rivières du pays alors que les roches volcaniques (principalement basaltiques) d'âge Miocène à Quaternaire du plateau d'Akkar couvrent une grande superficie aux pieds du massif d'Akkar et continuent en Syrie vers Homs. L'épaisseur de la série stratigraphique du Mont-Liban est estimée à environ 6 km à terre, dont plus que 4 km sont déjà érodés des hauts plateaux du Mont-Liban (Daeron, 2005).

Donc et suite à l'érosion du continent, on s'attend à ce que les particules sédimentaires transportées par l'eau de pluie et les fleuves sous formes de particules en suspension soient particulièrement riches en carbonates d'autant plus que les roches carbonatées sont les seules à atteindre le littoral libanais (Sanlaville, 1977).

Outre les sédiments ayant comme origine le Mont-Liban, la dénudation de l'île de Chypre par l'eau de pluie et les rivières constitue une source potentielle de sédiments (Emelyanov et Shimkus, 1986).

Les courants marins contribuent aussi au transport des sédiments à de longues distances. Ces courants sont considérés à l'origine de la propagation des sédiments quartzeux entre le Delta du Nil et Chypre (Emelyanov et Shimkus, 1986). Avant l'inauguration du barrage d'Assouan (1964), la principale source de sédiments dans la région Sud-Est de la Méditerranée était le Nil. Il fournissait principalement de la smectite (minerais argileux) mélangée à la kaolinite provenant du désert de l'Afrique et du Moyen-Orient. Or après l'installation du barrage, c'est l'érosion côtière qui a pris le relais comme principale source sédimentaire dans cette zone méditerranéenne (Daniel *et al.*, 1998).

L'atmosphère peut avoir une importante contribution aux sédiments marins, les aérosols constituent les vecteurs principaux de cette contribution (Nriagu, 1989). Les apports atmosphériques portés par le vent provenant de l'Afrique, surtout des sédiments côtiers d'Egypte, sont bien marqués sur les sables de plage dans le sud du Liban (El-Kareh, 1981).

A ces sources peut s'ajouter l'apport biogénique des planctons et des détritus organiques des organismes marins. Ces apports biogéniques sont surtout composés de squelettes calcaires (calcite, dolomite) et silicatés des phytoplanctons et des zooplanctons. Or l'Est de la Méditerranée et en particulier le bassin Levantin est l'une des régions les plus oligotrophes du monde (Krom *et al.*, 1991). Cette forte oligotrophie limite la production primaire et les populations zooplanctoniques et par la suite la présence de sédiments biogénique.

Par suite, nous pouvons conclure d'après la littérature que les sédiments étudiés sont largement détritiques provenant principalement de l'érosion du continent avec une possible légère contribution des apports biotiques marins.

II.2. Localisation et description des sites de prélèvements

La zone prospectée est la zone côtière qui s'étend entre Akkar au Nord et Beyrouth au Sud. Cette zone a été choisie pour sa richesse en activités domestiques et industrielles. En effet, elle contient plus de 30% des industries du Liban et abrite plus de 40% de la population selon le Ministère de l'industrie et le Bureau central de statistique (Nakhlé, 2003).

Les trois sites, les baies d'Akkar, de Selaata et de Dora, peuvent être considérés comme typiques de la côte libanaise puisqu'ils comprennent des zones urbaines, industrielles, portuaires (Selaata et Dora) et peu ou pas contaminées (Akkar) (Fig. I.4). Le choix des sites a également pris en considérations des études déjà effectuées le long du littoral libanais surtout celles de Nakhlé (2003) et Nassif (2004) qui se sont intéressés à l'étude des éléments trace métalliques (Cd, Pb et Hg) dans les eaux et les sédiments de certaines zones littorales.

Ces travaux ont montré un enrichissement du Pb et Hg dans les eaux et les sédiments des sites sujets à de fortes activités urbaines et industrielles. De ces sites, nous notons Dora où les concentrations de Pb et Hg atteignent 360 ng l^{-1} et 7-8 ng l^{-1} respectivement. Quand au Cd, des teneurs fortement élevées 1121 ng l^{-1} ont été détectées dans les eaux littorales de Selaata située au voisinage d'une usine de production d'engrais chimiques (Nahklé, 2003). Un enrichissement en Hg (0.18-0.45 µg g^{-1}), Pb (21-24 µg g^{-1}) et Cd (0.36-0.45 µg g^{-1}) a été détecté par Nassif (2004) au niveau des sédiments de Selaata et Antélias, site situé à coté de Dora. L'application de la technique de DGT a montré que le Pb et le Cd à Dora et Selaata peuvent diffuser des sédiments vers la colonne d'eau avec des flux atteignant 0.77 µg m^{-2} j^{-1} pour le Cd dissous à Selaata et 3.16 µg m^{-2} j^{-1} pour le Pb dissous à Dora (Nakhlé, 2003).

La présence de ces fortes quantités des trois éléments trace métalliques (ETM) (Hg, Pb et Cd) dans les eaux et les sédiments de certains sites côtiers libanais, surtout à Selaata et Dora, ainsi que le risque qu'ils peuvent présenter pour l'homme à cause de leur mobilisation des sédiments et de leur bioaccumulation dans la chaîne alimentaire, a rendu indispensable d'approfondir nos connaissances sur leur distribution dans les sédiments littoraux, surtout au niveaux des sites considérés comme contaminés. Toutefois, un site

épargné de toute source direct de pollution chimique Akkar a été également choisi comme site de référence.

II.2.1. Site A (Baie d'Akkar)

Le prélèvement de carottes sédimentaires (A', A) a été effectué en février et en octobre 2006 à une profondeur de 14-18 m dans la baie d'Akkar dans un périmètre de 20 m autour du point (34°33'700^{N}; 035°58'127 ^{E}) (voir annexe A.1). Notre site de prélèvement se situe en face du village Qlaîat, une zone épargnée d'activités anthropiques importantes. Elle est entourée par deux fleuves Nahr Oustouène au Nord et Nahr El Aarqa au Sud.

Cette baie est parmi les régions les moins étudiées du point de vue environnemental. Située à l'extrémité Nord du Liban, elle connaît une agriculture active mais peu d'industries (fabrication des meubles, la torréfaction du café, etc.). Il s'agit d'une région où prédominent des formations calcaires. Des structures basaltiques nettes et bien conservées s'étalent surtout au nord du fleuve Oustouène (El-Kareh, 1984). Ces structures basaltiques ainsi qu'une source chaude minéralisée à Sammaquié témoignent d'un centre volcanique inactif. La baie reçoit les eaux des deux rivières Nahr Oustouène et Nahr El Aarqa.

Nahr Oustouène a une longueur de 44 km et draine une partie du versant nord du Liban et le secteur méridional du plateau volcanique de Tell Kalakh. Il prend naissance au pied de la falaise calcaire couronnant Akkar à 1480 m d'altitude. Au cours de son trajet, il passe du Jurassique supérieur à dominante calcaire et dolomitique avec des niveaux marneux au Crétacé inférieur où il longe un plateau riche en calcaire, dolomite, calcaire gréseux, grès, marne et avec des intercalations de basalte et de brèches volcaniques. Il coule sur des dépôts quaternaires fluvials et éoliens avant de déboucher dans la mer au Nord de Qlaîat (Bureau d'Etudes Hydrauliques et Techniques, 1995).

Nahr El Aarqa est une rivière de 27 km de long. Sa limite supérieure n'excède pas 1400 m d'altitude. Dans sa partie amont, il reçoit deux branches : Nahr El Mayet qui draine des plaines néogènes et Nahr El Houaîche qui collecte des eaux des affleurements jurassiques et crétacés inférieurs (Bureau d'Etudes Hydrauliques et Techniques, 1995). Avant son embouchure au Nord de Abdé, il coupe en oblique la bordure plissée du versant montagneux et traverse une entaille profonde de plusieurs dizaines de mètres (Fig. I.4).

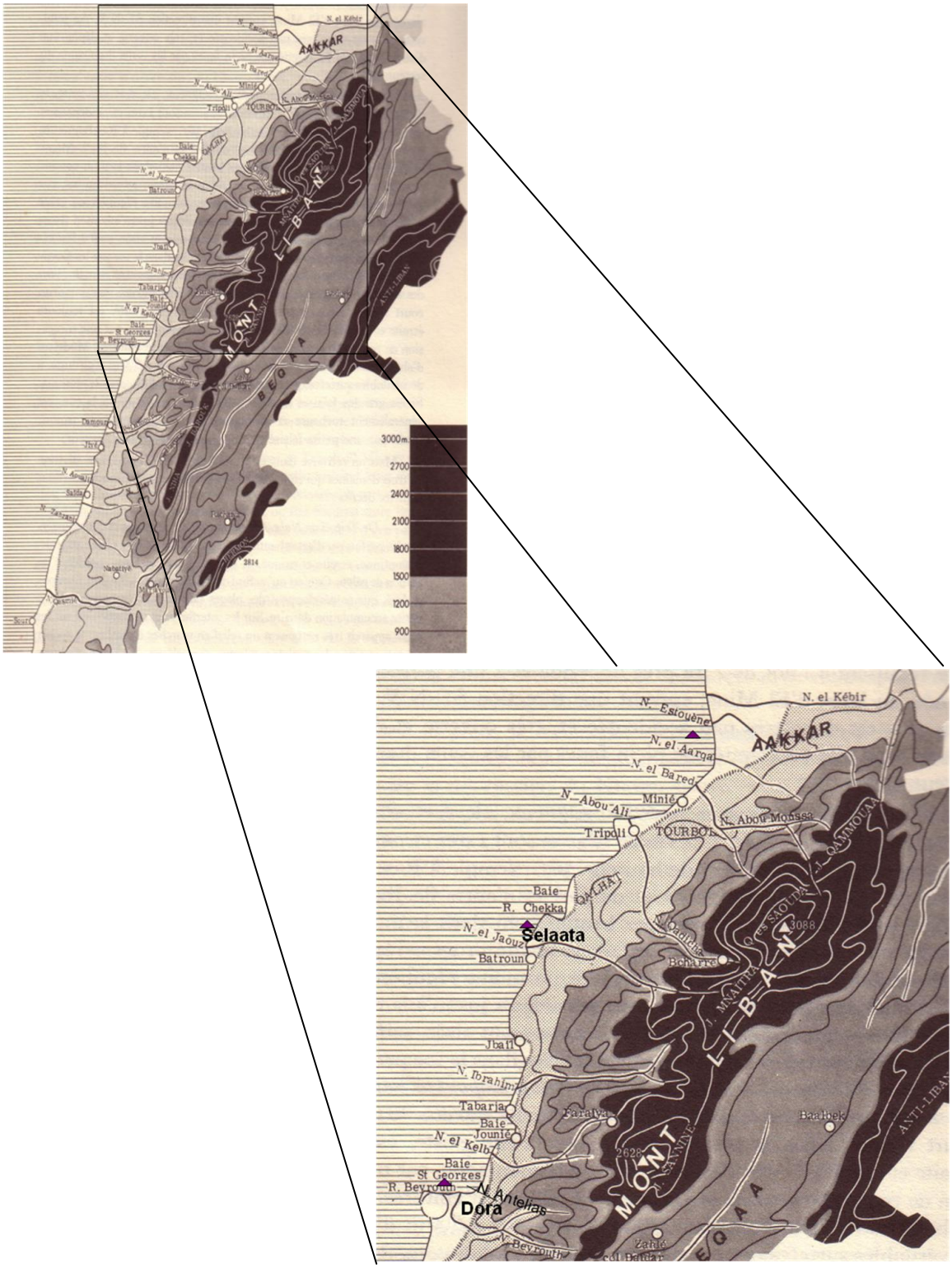


Figure I.4. Localisation de la zone d'étude, les triangles roses correspondent à l'emplacement des sites de prélèvements.

Les différentes aquifères et sources des plateaux d'Akkar sont à prédominance classées bicarbonatées calciques avec des teneurs en Ca de 30-120 mg l^{-1} et en Mg de 6-50mg l^{-1} (Slim, 2004-2006). Des études effectuées par Hamzé (1996) et Slim (2004-2006) ont montré une pollution microbiologique et physico-chimique due aux déversements des eaux usées et cela dans la majorité des sources de ces deux fleuves.

II.2.2. Site S (baie de Selaata)

Lors de la campagne de prospection préalable, une carotte sédimentaire (S') a été prélevée à Selaata en février 2006, en outre trois carottes sédimentaires (S3, S4 et S6) ont été prélevées au même site, le 10 novembre 2006, à des profondeurs allant de 6 à 15m; S3 ($34^{o}16'779^{N}$; $35^{o}39'008^{E}$) située en face des rejets de l'usine d'engrais chimiques de Selaata, S6 ($34^{o}17'205^{N}$; $35^{o}39'685^{E}$) située dans une baie au Nord de l'usine et S4 ($34°16'779^{N}$; $035°39'008^{E}$) est à position intermédiaire entre les deux autres carottes (voir annexe A.1) (Fig. I.5).

En fait la baie de Selaata est située au Nord de la ville de Batroun (Fig. I.5), une ville ancienne, touristique qui abrite 15000 habitants (Fakhri, 2005). Elle subit la double influence des rejets d'une usine de production d'engrais chimiques phosphatés et des apports du Nahr El Jaouz. A ces deux facteurs s'ajoutent les égouts de la ville de Batroun qui, avant la construction d'une station d'épuration en 2005, ont été rejetés dans la mer sans aucun traitement préalable.

L'usine de Selaata (Lebanese Chemicals Company : LCC) a été construite en 1957 et son fonctionnement s'est arrêté entre 1985 et 1989 à cause de la guerre qui a débuté en 1975. Actuellement, elle est classée parmi les dix premières sociétés industrielles au Liban. Elle fabrique des fertilisants; des superphosphates avec une production annuelle de 230 000 tonnes de simple superphosphate, 31 000 tonnes de triple superphosphate (Al-Hajj et Muscat, 2000), ainsi que de 160 000 tonnes d'acide phosphorique. Elle utilise comme matière primaire le phosphate tricalcique ($Ca_3(PO4)_2$) (TEBODIN, 2000). Ce minerai est le plus souvent importé de la Syrie et est stocké à l'air libre ce qui induit une contamination de l'air et facilite son transport par les vents et ses retombées avec la pluie. En 1997, une nouvelle section pour la production d'acide sulfurique a été ajoutée apportant des quantités importantes de vanadium dans les rejets (Al-Hajj et Muscat, 2000).

Le phosphogypse ou le sulfate de calcium dihydraté ($CaSO_4, 2H_2O$), qui se forme lors de la synthèse de l'acide phosphorique, est déversé directement et en permanence dans les eaux de la baie de Selaata (Abboud-Abi Saab et Atallah, 1996) avec un flux d'environ 950 tonnes par jour (METAP/TEBODIN, 1998). Cela a contribué à une épaisse couche de phosphogypse couvrant les sédiments sur une grande surface. Les rejets de l'usine sont aussi caractérisés par un pH faible proche de 4 et des températures élevées, ce qui provoque de sérieuses perturbations sur les caractéristiques physico-chimiques et biologiques de l'environnement (Fakhri, 2005). En effet des analyses des rejets de l'usine chimique, effectuées par Al-Hajj et Muscat (2000), ont montré un enrichissement de ces

rejets en ETM, ce qui a été expliqué comme provenant des impuretés initialement présentes dans le phosphate tricalcique.

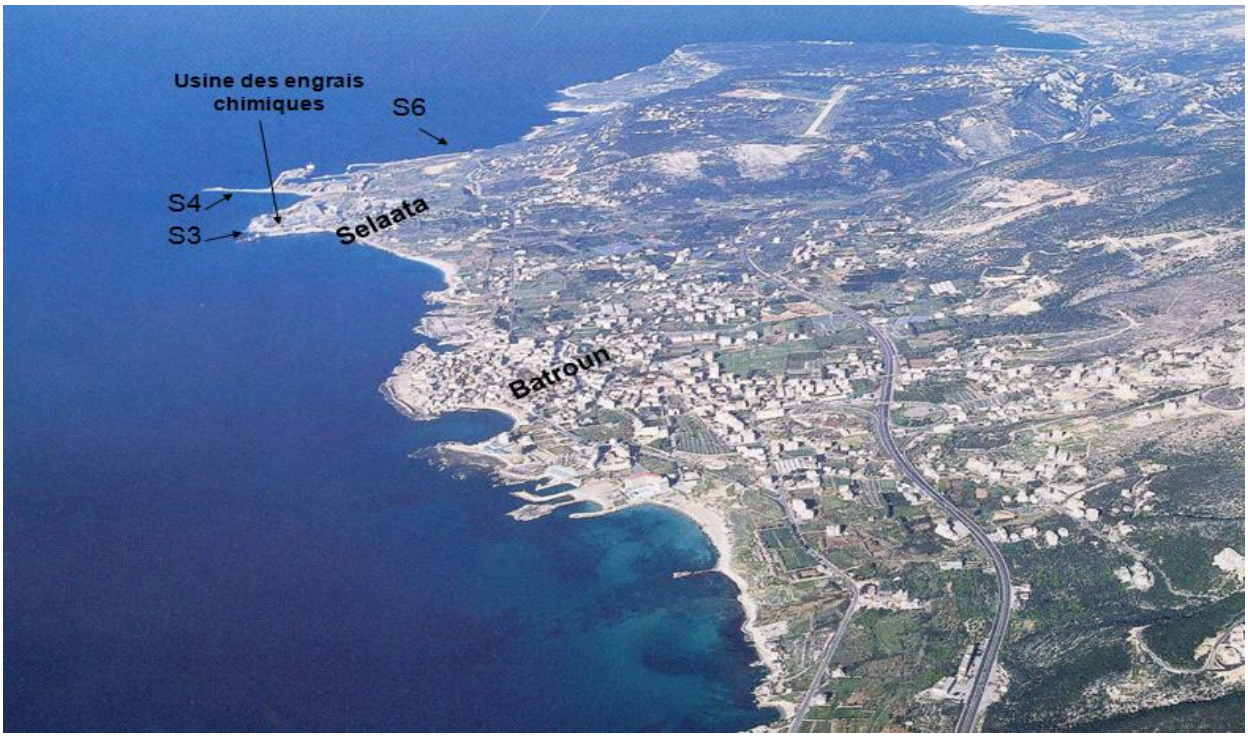


Figure I.5. Emplacement des points de prélèvement de carottes sédimentaires à Selaata.

L'usine provoque aussi d'autres nuisances comme des émissions de gaz à forte odeur de soufre qui se propagent sur plusieurs kilomètres.

Nahr El Jaouz est l'un des 17 fleuves permanents du Liban. Il prend naissance au cœur de la montagne libanaise, à Tannourine à 1700 m d'altitude, puis suit un trajet de 33 km avec un débit moyen de 2.84 m^3 s^{-1} avant qu'il ne rejoigne la mer à Koubba, au nord de Batroun (Khalaf *et al.*, 2007). Ce cours d'eau est alimenté par deux groupes d'affluents, le premier hivernal constitué de deux rivières à 1660 m d'altitude et le second régulier formé de plusieurs sources à 1400 m d'altitude. Son bassin versant s'étend sur une surface de 189 km^2 et est globalement constitué de roches riches en carbonates de Mg et de Ca.

Au début de son tracé, il franchit le calcaire jurassique de Jaj-Tannourine. En aval de cette zone, il passe dans des terrains du Crétacé inférieur où on trouve des grès et des calcaires. Lorsqu'il quitte son étroite gorge calcaire, il traverse des sédiments du Quaternaire. A peu près à 2 Km de son embouchure dans la mer, le fleuve pénètre dans la plaine de Batroun où il traverse deux types de formations; du miocène marin et du

paléogène, puis il coule dans du quaternaire côtier qui forme des plaines alluviales (Sanlaville, 1977; Nader *et al.*, 2001).

Nahr El Jaouz est un fleuve peu urbanisé surtout dans sa partie amont. Ses eaux sont utilisées pour la production d'électricité, d'eau potable et pour l'agriculture (Khalaf *et al.*, 2007).

Des études effectuées par Abboud-Abi Saab *et al.* (2002) ont montré une augmentation des concentrations en orthophosphate dans les eaux du fleuve, d'amont en aval.

L'étude effectuée par Nakhlé (2003) au niveau de l'embouchure du Nahr El Jaouz a montré des concentrations de nitrites qui fluctuent entre 0.09 et 0.62 mg l^{-1}, celles de phosphates entre 0.21 et 0.79 mg l^{-1}, celles du Pb particulaire entre 5 et 22 ng mg^{-1}, celles du Cd particulaire entre 0.18 et 0.78 ng mg^{-1} et celles du Hg particulaire entre 0.03- 0.24 ng mg^{-1}.

L'étude biologique effectuée par Khalaf *et al.* (2007) a montré une relative pauvreté de la macrofaune benthique et de la microflore diatomique, ainsi qu'une dégradation de la qualité des eaux en aval de village de Tannourine à cause du déversement des eaux usées. Les espèces algales trouvées sont cependant indicatrices d'une qualité satisfaisante de l'eau.

II.2.3. Site D (baie St Georges, site de Dora)

Le prélèvement de carottes sédimentaires (D', D) a été effectué en février et en octobre 2006 à une profondeur de 8m dans la baie de Saint Georges dans un périmètre de 20 m autour du point $33°54'155^{N}$ et $35°33'218^{E}$ (voir annexe A.1).

Situé au nord de Beyrouth, la baie de St Georges est caractérisée par la présence d'une énorme décharge de déchets solides et par la très forte concentration urbaine et industrielle que constitue la métropole de Beyrouth (Fig. I.4). D'une superficie de 180 000m^2, le dépotoir de Dora a reçu 1500 à 2000 tonnes par jour de déchets divers pendant une dizaine d'année jusqu'à l'an de sa fermeture en 1998 (CDR/ECODIT-IAURIF, 1997). Ce type de décharges dont certaines sont encore en activité (Tripoli, Saïda), est en contact avec les eaux côtières et constitue une source de contamination permanente (Fig. I.6) pour la zone littorale. La baie St Georges reçoit également des eaux usées domestiques et des effluents industriels.

S'ajoute le stockage des produits pétroliers dont 60% se trouve dans la région de Dora et ses alentours (Dames et Moore, 1994). Ces activités portuaires ainsi que le dégazage en pleine mer provoquent une pollution importante en hydrocarbure et sont à l'origine du goudron visible sur quelques plages libanaises (Nassif, 2004).

Figure I.6. Le dépotoir de Dora haut d'une cinquantaine de mètre d'après Nakhlé (2003). Après sa fermeture une végétation s'est développée sur la montagne de déchets.

L'eau de la baie est d'aspect turbide et des odeurs nauséabondes s'en dégagent. Le fond marin est dépourvu de toute vie animale ou végétale. Il est caractérisé par la présence de grands débris, on peut y trouver des cadavres d'animaux, des déchets divers (pneus de voitures, des boites en plastiques, etc.). Outre les activités urbaines déjà citées, Dora subit une contribution sédimentaire importante due aux deux fleuves avoisinants; Nahr Beyrouth et Nahr Antélias.

Nahr Beyrouth est un fleuve qui prend sa source sur le flanc occidental du Mont-Liban et s'écoule sur une distance de 28.6 km avant de se jeter dans la baie de St Georges vers le Nord-Est de Beyrouth (Khalaf *et al.*, 2001).

Son cours supérieur coule dans du jurassique calcaire et dolomitique. Puis il traverse des grés et du sable du Néocomien avant de passer de nouveau dans du calcaire jurassique au Sud de Beit Mery. Après avoir traversé les terrains crétacés, il s'écoule au milieu de ses propres alluvions quaternaires et longe la plate-forme du Miocène marin à l'Est du cap de Beyrouth puis débouche dans la baie de St Georges (El-Kareh, 1984). De la source vers l'embouchure, son lit passe d'un fond à gros galets et cailloux à un fond couvert de petits cailloux et de débris végétaux en décomposition, puis de nouveau ses eaux coulent sur des petits cailloux et sur des graviers caractérisés par une importante présence d'algues filamenteuses. Et au niveau de l'embouchure, le fond devient meuble avec des plages de sable et de vase (Khalaf, 2003).

Une étude physico-chimique et diatomique effectuée par Slim *et al.* (2000) sur les eaux du fleuve, a montré des pH supérieurs à 7, des concentrations de Ca (100-120mg l^{-1}), Mg (10-15mg l^{-1}) et Na (10-15mg l^{-1}) élevées par rapports à d'autres cours d'eau de la région. L'utilisation des bioindicateurs a montré une eau de bonne qualité dans le cours supérieur dont la qualité se dégrade en aval.

Nahr Antélias est le second fleuve qui se jette dans la baie de St Georges (au Nord-Est de la baie). Long de 4 km, l'origine de ses eaux est un cours d'eau souterrain mis en évidence par Hakim et Karkabi (1988).

Ses eaux apparaissent à 30 m d'altitude au niveau de calcaire jurassique de Kessrouan, puis passent rapidement dans la zone littorale formée par une couche de sédiments quaternaires anciens et surtout récents. Le fond de son bassin versant est formé de blocs et de gros cailloux dans sa partie amont, de graviers et de galets en amont du village d'Antélias et du sable et du limon noir à l'embouchure.

Depuis les années 1980, ce fleuve reçoit les eaux usées et les égouts des riverains, le rejet de vidange de voitures, des tanneries, des restaurants et des laiteries, etc. Ainsi, ses eaux, autrefois potables, sont devenues contaminées bactériologiquement et organiquement (Kahlaf, 1997).

L'étude réalisée par Saad *et al*. (2004) a montré que l'eau du Nahr Antélias est bicarbonatée calcique avec des pH excédents 8. D'après Nakhlé (2003), ce cours d'eau est caractérisé au niveau de l'embouchure par de fortes valeurs de nitrites (0.09- 3.6 mg l^{-1}) et de phosphates (2.02- 18.41 mg l^{-1}), un enrichissement en Cd (0.4- 1.01 mg mg^{-1}), Pb (14-140 ng mg^{-1}) et Hg (0.36- 2.05 ng mg^{-1}). En résumé, Nahr Antélias est classé parmi les fleuves contaminés.

II.3. Caractéristiques des sédiments prélevés

Dans cette partie nous présentons des résultats originaux obtenus dans le cadre de cette thèse. Nous essayons de caractériser physiquement, chimiquement et minéralogiquement les sédiments marins côtiers prélevés dans les trois baies étudiées, soit Akkar, Dora (St Georges) et Selaata. Cette caractérisation des sédiments est indispensable afin qu'on puisse discriminer ce qui dans les variations des principaux éléments trace métalliques étudiés (ETM) est dû à une contamination (apports anthropiques) de ce qui constitue le fond géochimique ou ce qui est dû à des enrichissements d'origines naturelles (granulométrie, minéralogie, etc.).

Après la présentation de la composition en éléments majeurs, est présentée la composition en éléments trace métalliques à l'exception du Hg, Cd et Pb qui font l'objet d'études plus approfondies dans des chapitres subséquents.

Les méthodes de prélèvements des carottes sédimentaires et des différentes analyses que nous avons effectuées dans le cadre de la thèse sont présentées dans l'annexe A.1.

II.3.1. Caractéristiques physiques

3.1.1. La granulométrie

Dans notre étude, les échantillons de sédiments ont été tamisés sur un tamis de porosité 63µm. Le sédiment brut et la fraction fine (< 63µm) ont été pesés et le pourcentage en masse de la fraction fine calculé. Les pourcentages de la fraction inférieure à 63µm pour les trois sites Akkar, Dora et Selaata sont résumés dans la figure I.7. Pour tous les sédiments échantillonnés, la fraction supérieure à 63µm est la plus abondante. Selon la définition de Friedman et Sanders (1978), la fraction dite «fine» contient généralement des vases (63- 2 µm) et des argiles (< 2 µm).

Dora (baie de St Georges) est le site le plus riche en fraction inférieure à 63 µm avec un pourcentage de 10 à 20% et une médiane de 14% (Fig. I.7). Ces teneurs sont comparables à celles trouvées au niveau des sédiments de la baie d'Hayfa (Palestine), où la teneur de fraction fine (< 63µm) varie de 14 à 23% (Krumgalz et Fainshtein, 1991). Ces teneurs sont aussi comparables à celles d'un échantillon sédimentaire proche de notre site analysé par Nassif (2004) et dont la composition est: 16.6 % du sable graveleux (2-1 mm), 8.1% du sable grossier (1-0.5 mm), 14.6% du sable moyen (0.5 à 0.2 mm), 39.7% de sable fin (0.2 à 0.05mm), 18.5% de vases (0.05 à 0.002 mm) et 2.7 % argile (<0.002mm).

Cette fraction fine provient en partie des apports particulaires du Nahr Beyrouth dont le fond au niveau de l'embouchure devient meuble avec des vases (Khalaf, 2003) et aussi de ceux du Nahr Antélias dont la fraction fine varie entre 10 et 18% (Mouawad, 2005). A ces apports naturels s'ajoute la sédimentation des matières en suspension provenant des dépôts de la décharge de Dora et dont les parties inférieures sont en contact avec les eaux côtières. Les deux pics observés à 0.5 cm et 10 cm sont dus probablement aux apports de remblais durant les couronnements successifs des ordures ménagères par des couches de terre.

Dans la carotte prélevée dans la baie d'**Akkar** la fraction inférieure à 63µm est faible (3 - 12%), avec pour valeur médiane 4%. Le profil granulométrique (Fig. I.7) montre peu de variations verticales jusqu'à 20 cm, puis l'importance de la fraction fine augmente jusqu'à 28 cm.

La fraction fine peut avoir pour origine l'érosion de la falaise calcaire d'Akkar, hypothèse corroborée par les teneurs importantes en $CaCO_3$ (50-80%) dans cette fraction (voir résultats suivants). Le passage de la fraction fine de 7 à 12% au niveau de la couche de 28 cm de profondeur, pourrait être lié à une contribution plus importante de l'altération des coulées basaltiques (haut bassin du Nahr Oustouène). Cette hypothèse est soutenue par l'augmentation des teneurs en Al et une diminution des teneurs en Ca au niveau de ces couches sédimentaires.

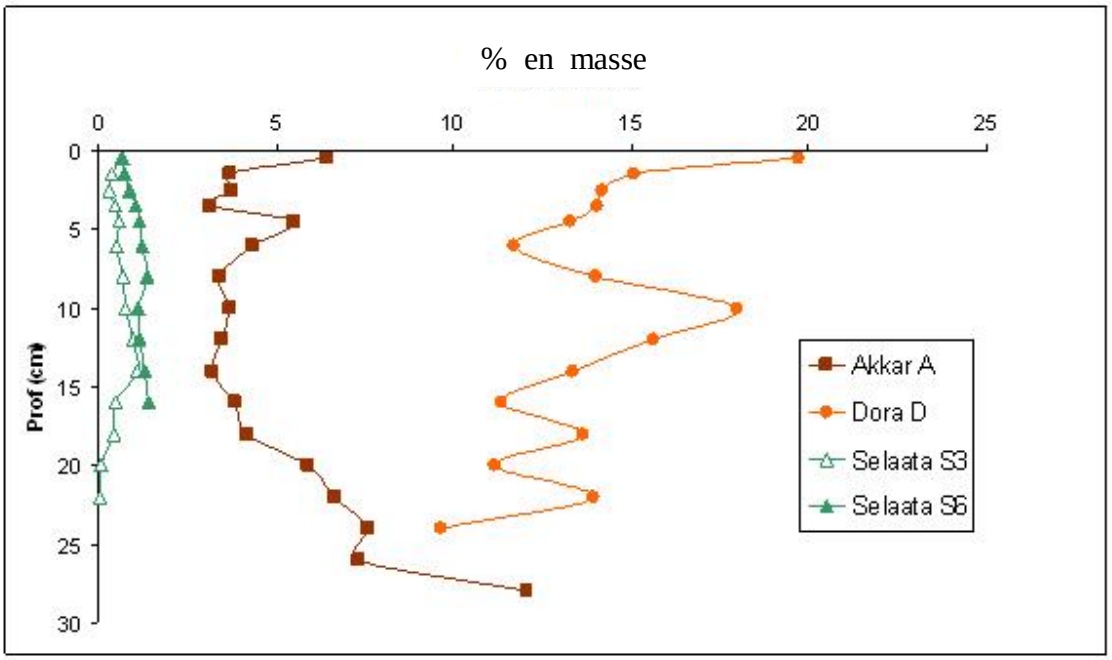


Figure I.7. Profils verticaux du pourcentage de la fraction fine (< 63 µm) en fonction de la profondeur des sédiments des trois sites Akkar (A), Dora (D) et Selaata (S3 et S6).

La baie de **Selaata** est le site le moins riche en fraction inférieure à 63µm. La carotte S3 présente une médiane à 0.5% et celle de S6 atteint 1.1% (Fig. I.7). Ces très faibles teneurs en fraction fine sont comparables à celles détectées par Fakhri (2005) dans les sédiments de la même baie et ceux de la région adjacente de Batroun. Par ailleurs, elles sont beaucoup plus faibles que celles détectées à proximité des rejets de l'usine qui atteignent 70% (Fakhri, 2005).

Ces variations résultent probablement du mélange des rejets industriels solides avec les apports fluvials détritiques riches en sable notamment ceux de la rivière du Nahr El Jaouz. L'effet de l'hydrodynamisme sur la sédimentation dans la baie a pour effet de trier les sédiments selon leur densité et *a fortiori* leur granulométrie. Ainsi l'accumulation des particules fines notamment au niveau de S3 site le plus exposé aux vagues serait très limitée. Par contre les sédiments en S6, qui se situe dans une partie moins exposée de la

baie et plus proche de la côte, sont caractérisés par une plus grande proportion de particules fines.

A noter que les analyses chimiques dont les résultats sont présentés ci-après ont été effectuées sur la fraction fine (<63µm).

3.1.2. Essais de datation des dépôts sédimentaires

Des essais de datation des dépôts sédimentaires des carottes ont été réalisés en mesurant le ^{210}Pb dit «en excès» ($^{210}Pb_{ex}$) et le ^{137}Cs. Les analyses ont été effectuées dans les laboratoires de INRS-ETE (Université du Québec, Québec, Canada).

En effet, la datation des sédiments est une étape utile dans l'étude de la contamination des sédiments en ETM, car elle permet de i) déterminer le taux d'accumulation des sédiments et ii) de tracer un suivi chronologique des apports en contaminants et éventuellement d'en estimer des flux.

La datation au ^{210}Pb est l'une des méthodes les plus utilisées pour les sédiments dont l'âge ne dépasse pas 150 ans. Elle a été initiée par Goldberg (1963) et introduite pour l'étude des sédiments marins par Koide *et al*. (1972). Le ^{210}Pb est un isotope radioactif de courte période 22,3 ans, qui est produit par la désintégration du ^{222}Rn émis par la croûte continentale dans l'atmosphère et du ^{226}Ra qui se trouve dans la colonne d'eau (Lu, 2007). La différence entre les quantités de ^{210}Pb qui se déposent sur les sédiments et ceux qui se produisent *in situ* dans la colonne d'eau par la désintégration radioactive du ^{226}Ra, constitue le ^{210}Pb en excès ($^{210}Pb_{ex}$). L'étude de l'activité du $^{210}Pb_{ex}$ dans les sédiments permet d'accéder à la datation et aux taux d'accumulation des sédiments (Ferrand, 1996).

La géochronologie du sédiment donné par l'étude du profil du $^{210}Pb_{ex}$, qui peut être faussée par des processus de mélange, de bioperturbation et de compaction du sédiment, est vérifiée par l'étude du profil d'un marqueur de temps indépendant le ^{137}Cs (Smith, 2001) qui a une période de demi-vie de 30 ans. Le ^{137}Cs est un radionucléide artificiel provenant des essais nucléaires atmosphériques survenus entre 1952 et 1972, dont 90% des émissions eurent lieu en 1963-1964 (Audry, 2003). L'accident nucléaire de la centrale de Chernobyle en 1986 a également émis du ^{137}Cs dans l'atmosphère dont on enregistre la trace dans les couches superficielles des sols en Europe (Renaud *et al.*, 2003). Le ^{137}Cs qui se fixe sur les particules minérales du sol est apporté vers les zones côtières par les fleuves.

Les résultats obtenus pour les trois carottes sédimentaires sont présentés dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Le ^{137}Cs et le ^{210}Pb en excès dans les sédiments d'Akkar (A), Dora (D) et Selaata (S6).

Echantillon	Niveau (cm)	$^{210}Pb_{ex}$ (Bq g^{-1})	Erreur sur le $^{210}Pb_{ex}$ et le ^{226}Ra (Bq g^{-1})	^{137}Cs (Bq g^{-1})	Erreur sur le ^{137}Cs (Bq g^{-1})
A	0.5	0.04	0.039	0.007	0.005
A	1.5	0.03	0.039	0.006	0.005
A	2.5	0.04	0.039	0.008	0.004
A	3.5	0.04	0.038	0.003	0.004
A	4.5	0.05	0.039	0.003	0.005
A	6	0.04	0.037	0.007	0.004
D	0.5	0.01	0.038	0.007	0.004
D	1.5	-0.01	0.038	0.005	0.004
D	2.5	0.01	0.037	0.004	0.004
D	3.5	-0.01	0.038	0.006	0.004
D	4.5	0.03	0.029	0.003	0.003
D	6	-0.03	0.022	0.006	0.003
S6	0.5	0.26	0.03	0.004	0.004
S6	1.5	0.26	0.03	0.003	0.004
S6	2.5	0.28	0.03	0.001	0.004
S6	3.5	0.27	0.03	0.003	0.004
S6	4.5	0.27	0.03	0.0001	0.004
S6	6	0.23	0.03	0.004	0.004
S6	8	0.27	0.02	0.0004	0.003
S6	10	0.29	0.03	0.001	0.004
S6	12	0.25	0.03	0.006	0.004
S6	14	0.28	0.03	0.004	0.004
S6	16	0.26	0.03	0.004	0.004

Ces résultats nous montrent qu'il n'y a pas de $^{210}Pb_{ex}$ détectable à Akkar, ni à Dora, même dans les couches superficielles. Ce résultat rend la datation impossible et suggère que les sédiments prélevés sont constitués en très grande partie par des particules provenant de l'érosion côtière et qui arrivent au milieu marin par transport fluvial. Cette forte dominance des sédiments détritiques masque la contribution des retombées atmosphériques et des dépôts d'origine marine (biotiques ou abiotiques) porteur du $^{210}Pb_{ex}$.

A Selaata, les quantités de $^{210}Pb_{ex}$ détectées sont faibles (0.23-0.29 Bq g^{-1}) et leur quantification imprécise (±20%). Ces faibles teneurs de $^{210}Pb_{ex}$ réparties de façon quasi homogène dans les 16 centimètres des sédiments étudiés à Selaata (Tableau I.1), ne

peuvent pas être utilisées à des fins de datation. En outre, elles peuvent être expliquées par deux hypothèses: i) soit que les apports en $^{210}Pb_{ex}$ n'aient pas été réguliers, ii) soit que les sédiments aient été mélangés sur toute la couche sédimentaire étudiée par les vagues et les tempêtes.

De même, les mesures de ^{137}Cs ne permettent pas de situer des couches déposées dans les années soixante (Tableau I.1). Les très faibles teneurs en ^{137}Cs nous mènent à deux conclusions: i) l'impact des essais nucléaires sur cette région de l'Est de la Méditerranée est négligeable, et/ou ii) la nature carbonatée des sédiments riches en quartz et pauvres en minerais argileus limite l'adsorption du ^{137}Cs qui, comme on le sait par ailleurs a beaucoup plus d'affinité pour les argiles (Poinssot *et al.*, 1999).

3.1.3. Minéralogie des dépôts étudiés

La minéralogie des sédiments d'Akkar, Dora et Selaata a été analysée par diffraction aux rayons X dans les laboratoires de l'Université d'Aix-Marseille (France).

Les analyses minéralogiques des sédiments d'Akkar montrent que 40-45% (pourcentage en masse de la fraction inférieure à 63 µm) des sédiments d'Akkar sont constitués de dolomite* et d'ankérite*, 20-25% de calcite* et 10-20% de quartz*. Des quantités faibles (<10%) d'augite*, de feldspath*, de kaolinite*, d'hémtatite*, d'aragonite*, de magnétite* et d'halite* sont également détectées à Akkar. Les profils verticaux de ces composés minéralogiques présentent plusieurs fluctuations irrégulières à l'exception du kaolinite dont le profil est caractérisé par une allure croissante en allant de la surface vers les couches profondes de la carotte sédimentaire (Fig. I.8a).

Les sédiments de Dora ont montré une forte abondance de quartz* (70-80%) avec une présence marquée de calcite* (10-20%). Les teneurs de quartz augmentent en allant de la surface à la profondeur de la carotte sédimentaire, tandis que celles de calcite diminuent.

Des quantités faibles (<5%) de kaolinite*, feldspath*, ankérite*, dolomite, zircon*, goethite*, pyrite*, halite*, gypsum* et anatase* sont également détectées (Fig. I.8b).

La minéralogie de Selaata étudiée sur une carotte sédimentaire S4 à position géographique intermédiaire entre S3 et S6 a montré que 25-55% des sédiments de Selaata sont constitués de fluorine* et 25-55% de quartz*. A cela s'ajoutent de faibles quantités (<10%) de dolomite*, calcite*, ankérite*, halite*, barite*, gypse*, fluoroapatite* et magnétite* (Fig. I.8c).

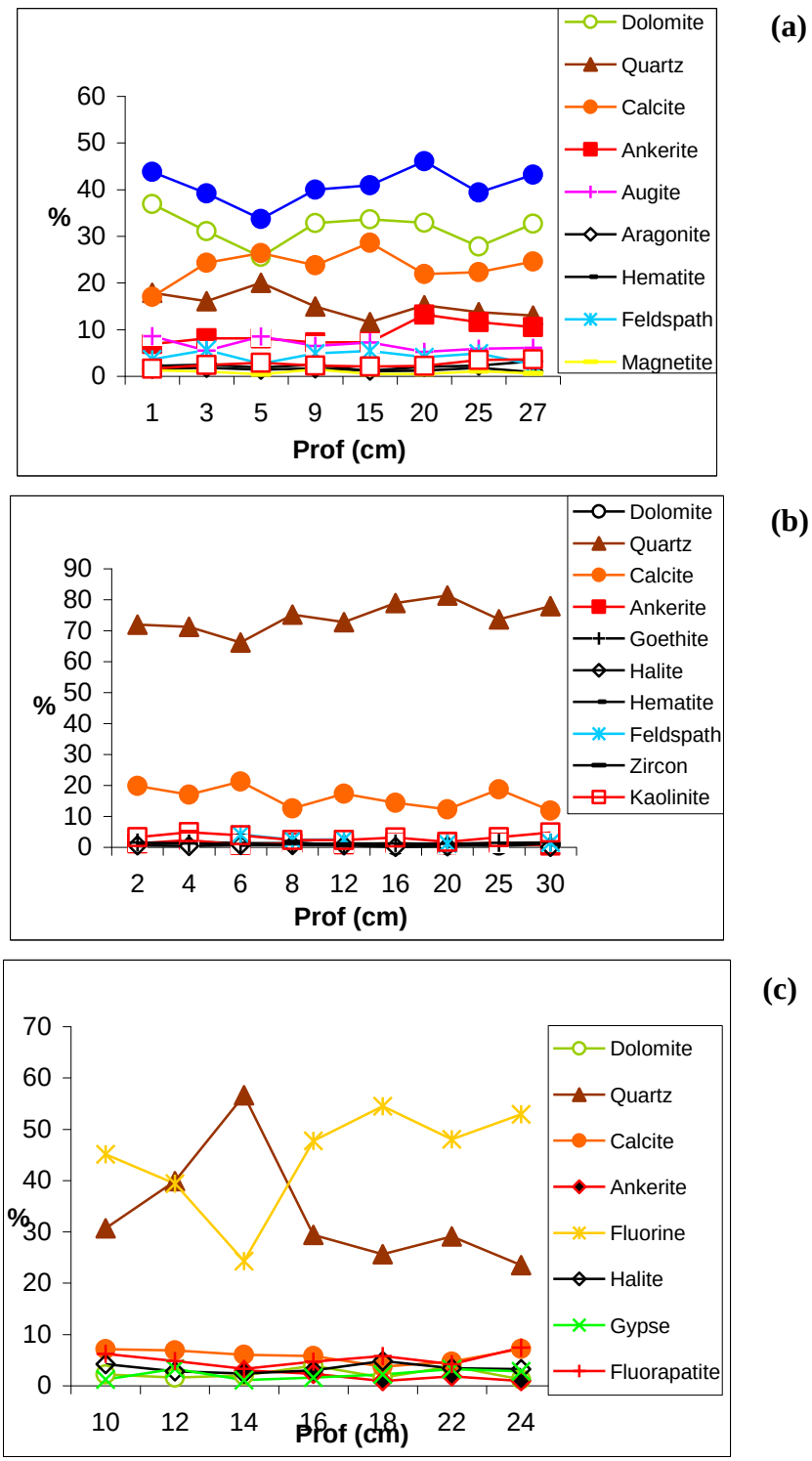


Figure I.8. Composition minéralogiques des sédiments (a) d'Akkar (A), (b) Dora (D) et (c) Selaata (S4).

Cette composition minéralogique des sédiments de Selaata, notamment la présence marquée de fluorine et de fluoroapatite, est architypique des rejets de l'usine de phosphogypse. Elle montre clairement que même au niveau des couches les plus profondes de S4, l'impact du CaF_2 (impureté présente dans la roche phosphaté $Ca_3(PO_4)_2$ utilisée comme matière première dans l'usine des engrais chimiques de Selaata) est

énorme et constitue presque la moitié de la fraction inférieure à 63 µm des dépôts de Selaata.

II.3.2. Composition chimique en éléments majeurs

Dans cette section les résultats d'analyse élémentaires sont présentés de deux façons complémentaires. D'abord un traitement statistique par analyse en composante principale et une analyse discriminante, donne une approche globale qui permet une première classification de la nature des sédiments étudiés et leur discrimination sur une base chimique (familles sédimentaires). Ensuite, la description plus détaillée de l'évolution de la composition dans chacune des carottes en fonction de la profondeur est présentée.

Pour des raisons de capacité analytique, nous avons choisi d'analyser les teneurs en certains éléments majeurs (Ca, Si, Fe, Mn, Al) et en carbone organique et Li dans les sédiments étudiés, ainsi que les concentrations de certains ETM (Pb, Hg, Cd, V, Cr, Ni, Cu, Zn et Ag). Les analyses ont été effectuées sur la fraction inférieure à 63µm du sédiment.

Les résultats de l'ensemble des analyses chimiques effectuées sur les différents niveaux sédimentaires des quatre carottes A, S3, S6 et D provenant respectivement des trois baies (Akkar, Selaata et Dora) sont présentés en annexe A.2.

3.2.1. Analyses multifactorielles

Les deux méthodes statistiques multifactorielles: l'analyse en composantes principales (ACP) et l'analyse factorielle discriminante (AFD), ont été réalisées à l'aide du logiciel «MATLAB-6». Ces méthodes appliquées dans plusieurs études environnementales permettent de trouver des combinaisons de paramètres décrivant la variabilité principale des résultats observés, ainsi que de donner une représentation synthétique et visuelle des interrelations existant entre les facteurs étudiés. Ainsi deux niveaux sédimentaires ayant des caractéristiques chimiques voisines auront tendance à se placer à des positions voisines sur des plans ayant comme axes des variables «latentes» qui portent la quasi-totalité de l'information et qui remplacent les variables d'origine (Zitco, 1994 ; Rubio *et al.*, 2000 ; Tokalioglu et Kartel, 2002).

Les résultats de l'ACP (Fig. I.9) montrent que les deux premières composantes principales, PC1 et PC2, expliquent plus que 75% de la dispersion des résultats.

D'une part, PC1, pour laquelle le Ca, le Mg et le Corg ont une forte contribution négative et l'Ag, le Hg, le Pb, le Zn, le Cr, le Cu et le Si ont une forte contribution positive, explique 54.5% de la dispersion des résultats.

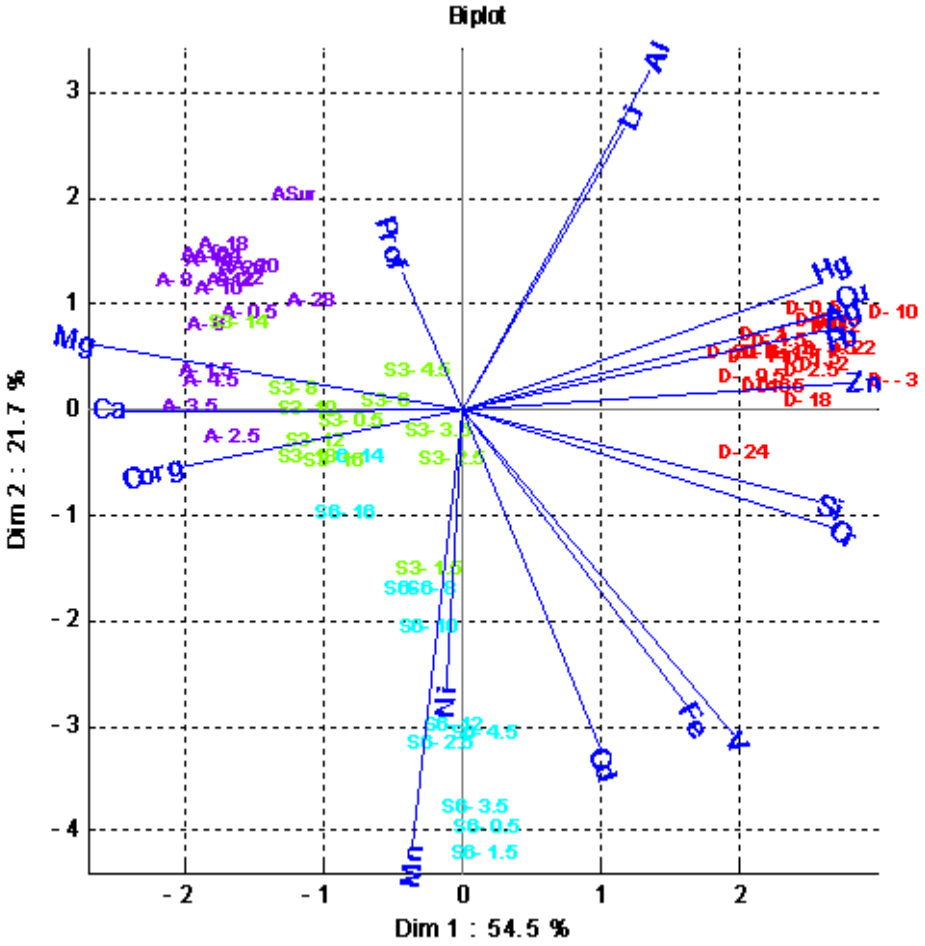


Figure I.9. Analyse en composante principale (ACP) réalisée sur les concentrations élémentaires des échantillons de sédiments provenant des baies d'Akkar (A), Dora (D) et Selaata (S3 et S6).

D'une autre part PC2, pour laquelle l'Al et le Li ont une forte contribution positive et le Mn, le V et le Cd ont une forte contribution négative, explique 21.7% de cette dispersion. L'ACP fait également apparaître une forte corrélation positive entre certains éléments à l'exemple du couple Li-Al et entre les ETM (Hg, Cu, Ag et Pb). En outre, le Si positivement corrélé avec le Cr, est fortement négativement ou anti-corrélé avec le Mg. Ces relations s'expliquent par la nature des sédiments et corroborent les observations minéralogiques. En effet Ca et Mg marquent les minéraux carbonatés, le Si le quartz et l'Al (ou le Li) les argiles.

La projection des individus correspondant aux trois sites et aux différents niveaux sédimentaires sur le plan des deux composantes PC1 et PC2 montre clairement l'effet du site sur la répartition des résultats. En effet, l'ACP sépare nettement les individus correspondant aux sédiments d'Akkar (A), de Dora (D) et de Selaata (S3 et S6) (Fig. I.9). Ces trois familles de sédiments sont surtout définies par la composante PC1.

Akkar dont les individus sont faiblement groupés, montrant un effet du niveau sédimentaire, est plutôt riche en Ca, Mg et Corg et pauvre en Si et certains éléments trace comme le Hg, Pb, Cu et l'Ag. En outre, Dora dont les individus sont plus groupés sauf pour le niveau sédimentaire le plus profond (24cm), est riche en Si et en ETM surtout Pb, Cu, Ag, Cr, Hg le Zn. En ce qui concerne Selaata, les individus correspondant aux deux carottes sédimentaires S3 et S6 sont mieux séparés au niveau de la composante principale PC2 qu'au niveau de PC1. Nous notons, toutefois, une plus grande hétérogénéité en fonction de la profondeur en S6 dont les échantillons de surface sont plutôt caractérisés par leur teneur en Ni et Mn.

Une meilleure identification des variables qui dispersent le plus les échantillons selon le site est donnée par application de l'Analyse Factorielle Discriminante (Fig. I.10). Cette analyse permet de déterminer les composantes discriminantes en fonction des variables réelles qui maximisent la dispersion entre les groupes («cluster») et qui minimisent la dispersion entre les individus d'un même groupe. Ainsi, nous pouvons confirmer les résultats obtenus par ACP (Fig. I.9) et évaluer la variation spatiale des sédiments (Zhou *et al*., 2007).

Les résultats présentés dans la figure I.10, où les deux axes principaux Dim 1 et Dim 2 expliquent plus de 70% de la variabilité des résultats, montrent que presque toutes les variables étudiées (excepté Fe, Mn, Ni et Cd) ont une forte contribution à la dispersion des échantillons selon les sites.

Comme dans le cas de l'ACP, des corrélations positives marquées sont obtenues entre l'Al et le Li et aussi entre les ETM Hg, Cu, Zn et Pb. Le Ca, le Mg et le Si sont toujours anti-corrélés. Par la suite, nous pouvons facilement remarquer la répartition des composés majeurs des sédiments en trois groupes distincts; i) celui du Ca, Mg et Corg qui contribuent positivement à Dim1 et Dim2, ii) celui de Si qui contribue négativement à Dim1 et Dim2 et iii) celui de l'Al et du Li qui contribue négativement à Dim1 et positivement à Dim2. Cette nette distinction peut indiquer des origines lithogéniques variables pour ces trois groupes d'éléments majeurs.

La projection des individus dans le plan Dim1-Dim2 donne des résultats comparables à ceux obtenus par ACP surtout pour Akkar et Dora qui sont très bien séparés au niveau de Dim1 et de Dim2. Dans le cas de Selaata, la séparation entre les individus des deux carottes S3 et S6 se fait surtout suivant Dim2 pour laquelle l'Al et le Li contribuent positivement et le Cd et le Si contribuent négativement. Par la suite, nous pouvons conclure que S6 est plus riche en Cd que S3 mettant en évidence un effet de l'endroit de prélèvement au niveau du même site.

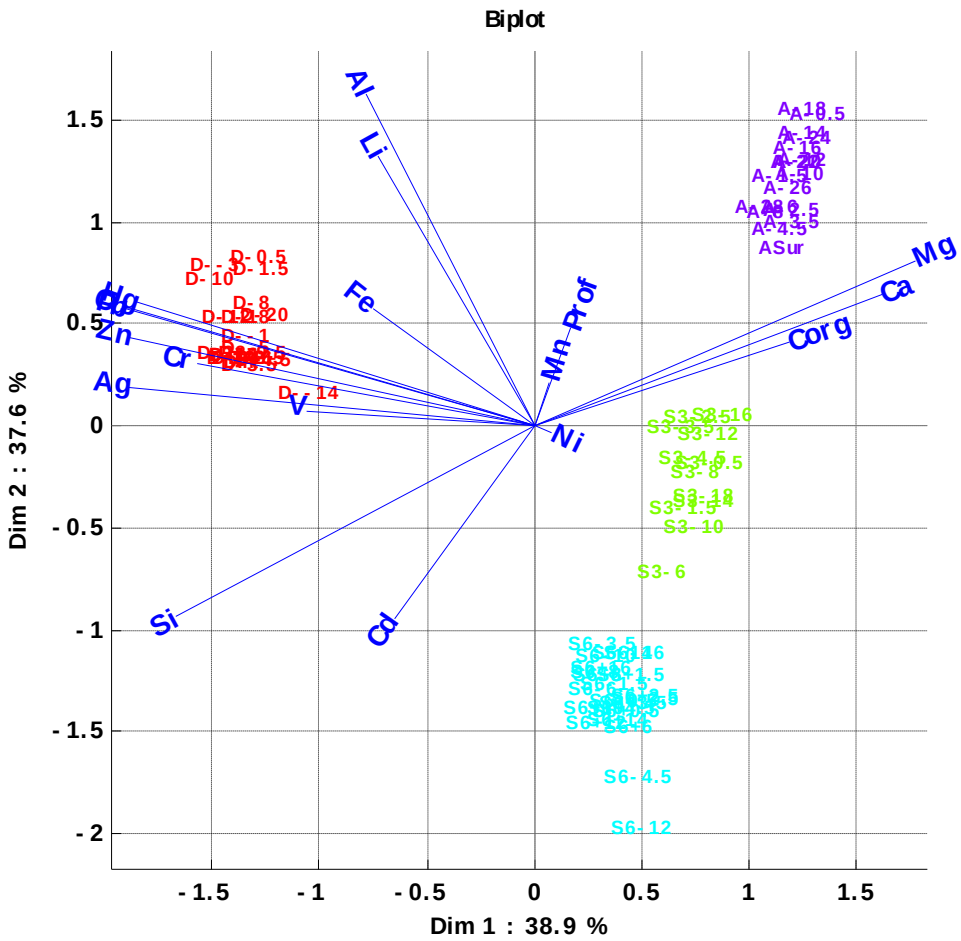


Figure I.10. Analyse factorielle discriminante (AFD) réalisée sur les concentrations élémentaires des échantillons de sédiments provenant des baies d'Akkar (A), Dora (D) et Selaata (S3 et S6).

3.2.2. Eléments majeurs

Variations entre sites :

La composition en éléments majeurs $CaCO_3$, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 et $MgCO_3$ calculés respectivement à partir du pourcentage en masse de Ca, Si, Al, Fe et Mg mesurés par ICP-MS est présentée dans le tableau I.2.

Ces pourcentages sont projetés sur le diagramme ternaire (Fig. I.11) proposé par l'encyclopédie Britannique et qui classifie les sédiments selon leurs teneurs en SiO_2, en carbonates de Ca et de Mg et en oxydes de Fe et de Mn. Cette projection nous montre clairement que les sédiments étudiés sont de nature carbonatée riches en dolomites avec l'occurrence d'un mélange de sédiments carbonatés et silicatés à Dora.

Ces résultats sont en accord avec les résultats minéralogiques notamment ceux d'Akkar et Dora qui ont montré une abondance de dolomite, de calcite et d'ankérite à Akkar et une dominance de quartz à Dora. En effet, dans ce triangle de texture, on peut facilement distinguer les trois nuages de groupes sédimentaires correspondant à Akkar, Dora et

Selaata. Les sédiments d'Akkar sont les plus enrichis en $CaCO_3$ et $MgCO_3$ (70-80%), ceux de Dora présentent la teneur la plus élevée en SiO_2 (45-60%) et des teneurs de $CaCO_3$+$MgCO_3$ qui fluctuent entre 30 et 35%. Quand à la concentration de Fe_2O_3+Al_2O_3, elle est presque constante pour les deux types de sédiments avec un pourcentage qui fluctue entre 5 et 15%.

Tableau I.2. Teneurs moyennes ± écart-types en éléments majeurs des sédiments des différents sites étudiés. Les moyennes sont celles de l'ensemble de la carotte c'est-à-dire celles de 15 à 17 échantillons.

	Corg (%)	Cinorg (%)	$CaCO_3$ (%)	$MgCO_3$ (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)
Akkar	2.5 ± 0.3	6.1 ± 0.3	64 ± 10.1	16 ± 2	17 ± 1.2	4.3 ± 0.6	5.6 ± 0.5
Dora	1.3 ± 0.4	3.3 ± 0.3	30 ± 2.7	3 ± 0.2	48 ± 5.4	4.7 ± 0.6	6.9 ± 0.5
Selaata S3	2.0 ± 0.7	4.3 ± 0.3	45 ± 5.4	11 ± 1.5	26 ± 2.7	3.4 ± 0.3	5.9 ± 0.7
Selaata S6	2.4 ± 0.3	3.6 ± 0.3	50 ± 5.4	9 ± 0.4	35 ± 4.5	2.9 ± 0.3	7.3 ± 1.1

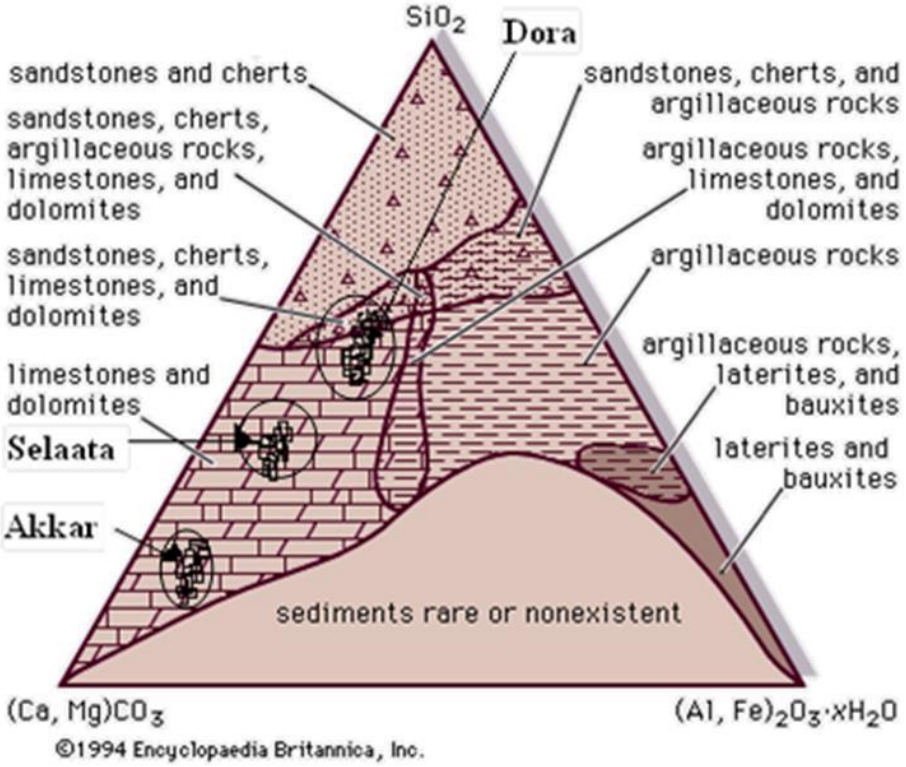


Figure I.11. Classification des sédiments d'Akkar, Dora et Selaata selon le triangle de texture proposé par Encyclopaedia Britannica.

En outre, la spécificité des sédiments de Selaata n'est pas révélée par ce diagramme de texture surtout que l'analyse chimique du Ca ne permet pas de discriminer entre le Ca d'origine carbonaté et celui provenant de la fluorine CaF_2, d'où la nécessité des analyses minéralogiques.

Variations pour chaque site en fonction de la profondeur:

Dans ce qui suit nous présentons une description détaillée des teneurs et des profils verticaux des éléments majeurs Ca, Mg, Si, Al, Fe, Mn dans les sédiments d'Akkar, Dora et Selaata (S3 et S6). Une description des profils verticaux du Li et du Corg présents dans ces carottes sédimentaires est également présentée. Notons que les pourcentages cités ci-dessous correspondent aux pourcentages en masse de la fraction inférieure à 63µm.

Akkar :

Akkar est le site le plus riche en Ca (20-33%) et en Mg (3-5%). Les profils verticaux de ces deux éléments majeurs présentent plusieurs variations dont la plus marquée se traduit par une augmentation du rapport Mg/Ca au niveau des 9cm les plus profondes de 0.15 à 0.26 (Fig. I.12a).

Les teneurs d'Al présentent une légère augmentation avec la profondeur de 1.8 à 3%. Le Li dont les teneurs fluctuent entre 10 et 26 µg g^{-1} augmente également d'une façon régulière avec la profondeur. Signalons aussi que la couche sédimentaire superficielle d'Akkar est riche en Al et pauvre en Ca.

Le Fe et le Si à Akkar varient entre 2.9 et 4.3% et entre 6.7 et 8.7% respectivement. Leurs profils verticaux sont relativement homogènes avec l'occurrence de deux fluctuations à 12 et à 20 cm.

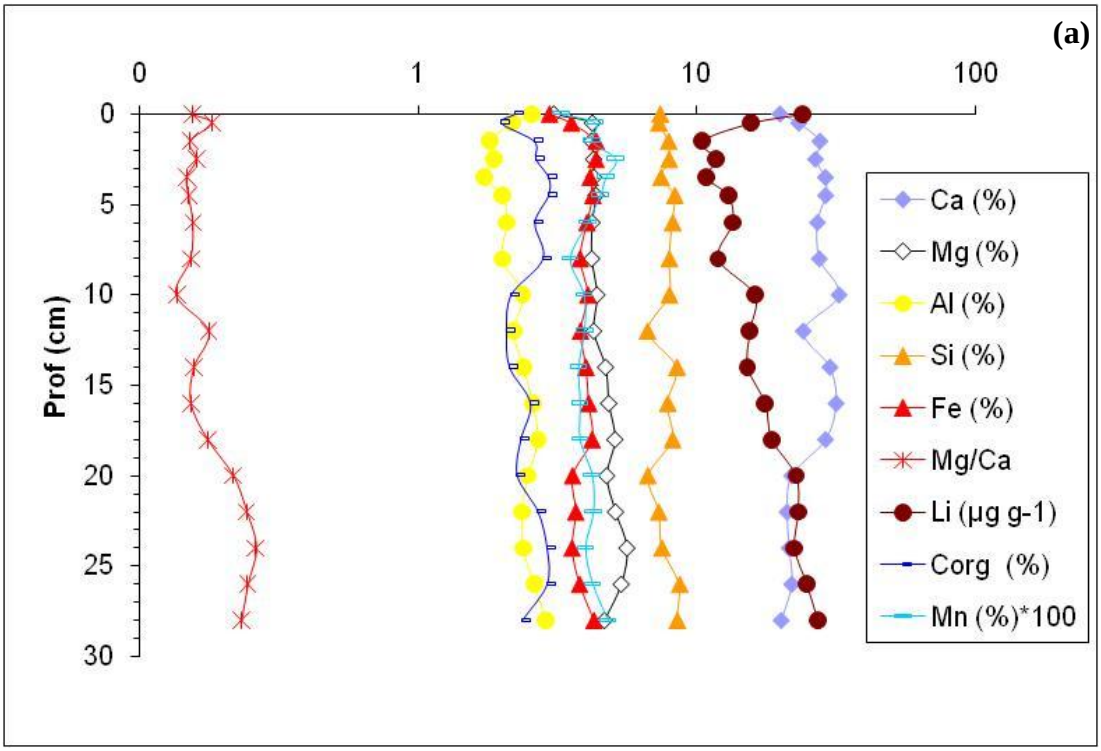
Le profil du Mn dont les concentrations varient entre 0.03% et 0.05% est caractérisé par un pic au niveau de la couche 2-5 cm, ce pic est compatible avec la présence d'une zone oxique.

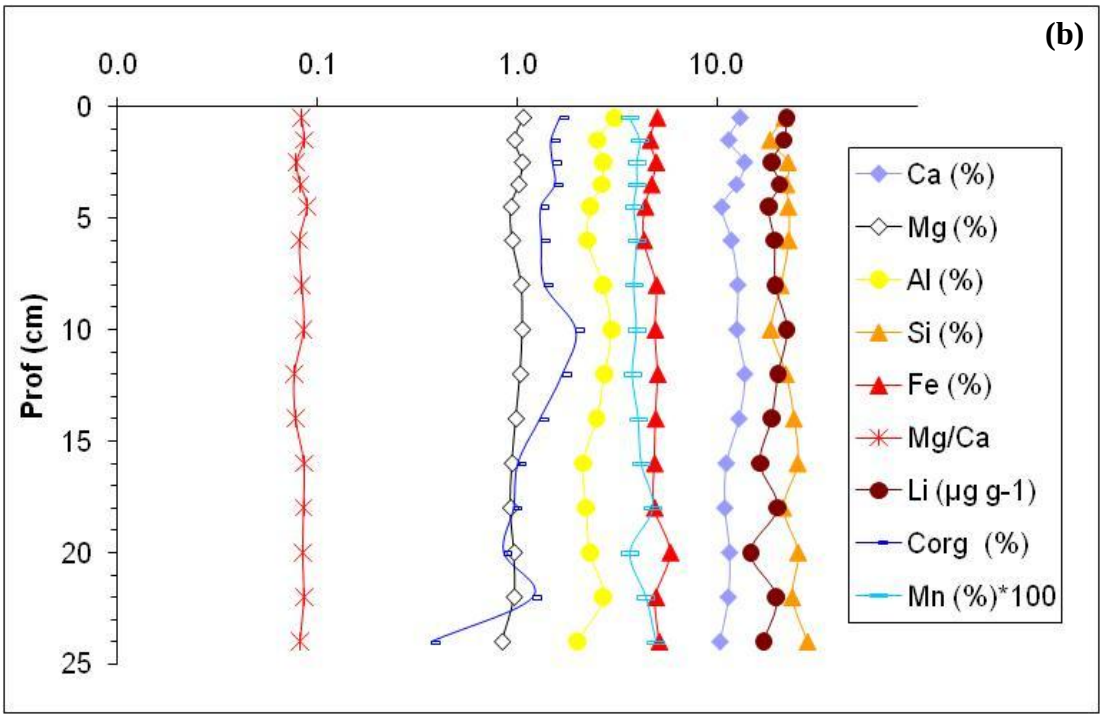
Notons qu'Akkar est le site le plus riche en carbone organique Corg (2 et 2.9%) ce qui peut être lié à l'abondance phytoplanctonique dans les eaux de cette zone de la côte libanaise (Abboud-Abi Saab, communication personnelle).

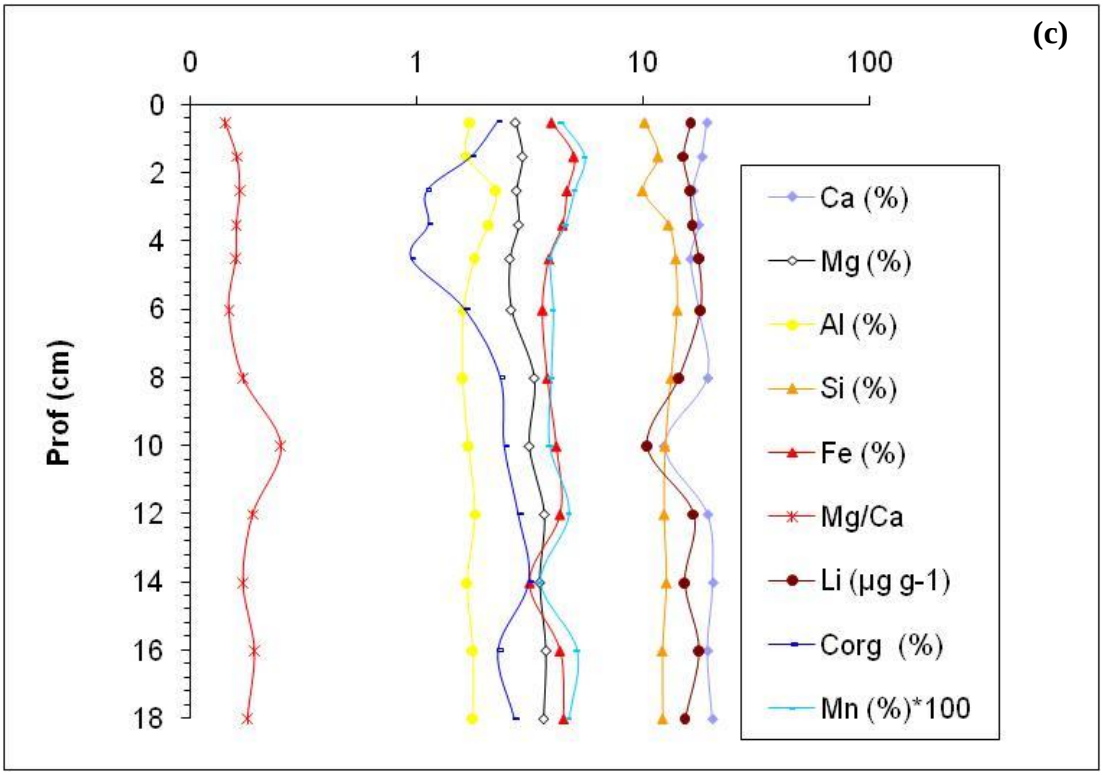
Dora :

Les plus faibles valeurs de Ca (10-14%) et Mg (0.8-1%) ont été trouvées à Dora avec des profils verticaux constants (Fig. I.12b). En outre, Dora est le site le plus riche en Si (18.4% et 28.2%). Le Si à Dora est anti-corrélé avec l'Al et le Li (R2=0.64, n=16) dont les teneurs varient entre 2 et 3.1% et entre 14.7 et 22.2 µg g^{-1} respectivement.

Le Fe à Dora dont le profil vertical présente des fluctuations irrégulières, varie entre 4.3 et 5.8%.


(a)
0
1
10
100
0
5
10
15
20
25
30
Prof (cm)
Ca (%)
Mg (%)
Al (%)
Si (%)
Fe (%)
Mg/Ca
Li (µg g-1)
Corg (%)
Mn (%)*100


(b)
0.0
0.1
1.0
10.0
0
5
10
15
20
25
Prof (cm)
Ca (%)
Mg (%)
Al (%)
Si (%)
Fe (%)
Mg/Ca
Li (µg g-1)
Corg (%)
Mn (%)*100



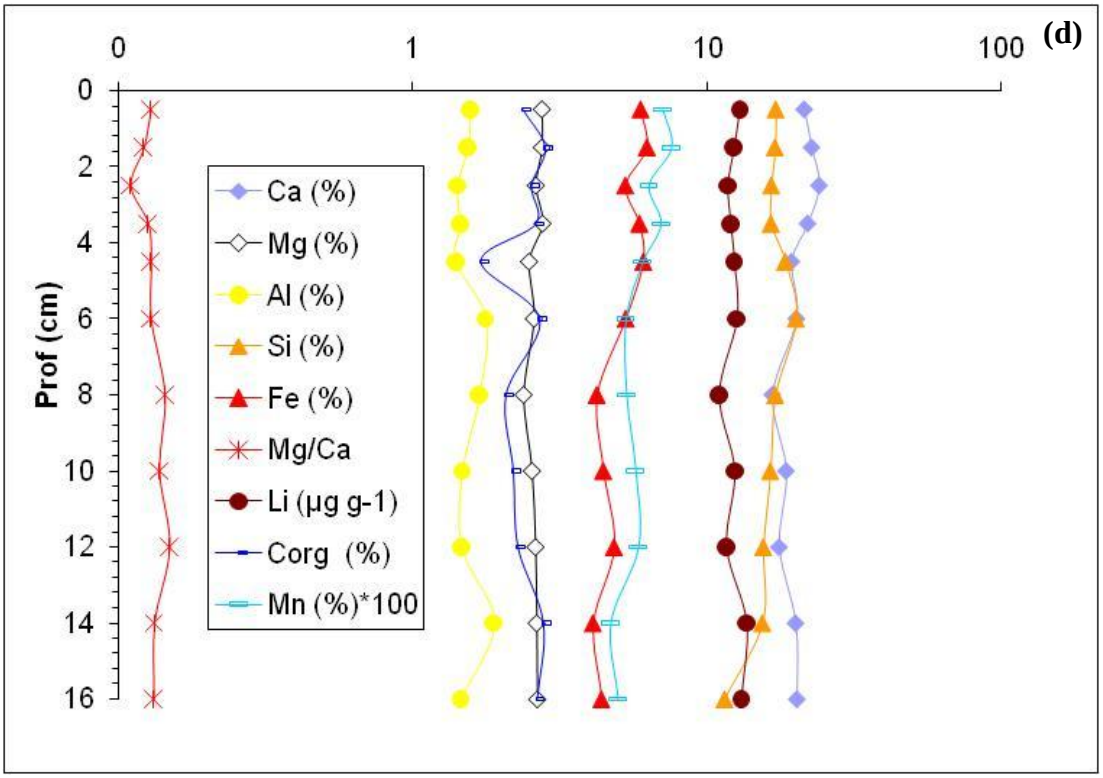


Figure I.12. Profils verticaux de Ca, Mg, Si, Al, Fe, Mn, Li et Corg à Akkar (a), Dora (b), Selaata S3 (c) et S6 (d) (suivant l'échelle logarithmique).

Les teneurs de Mn varient entre 0.04 et 0.05%. Ces faibles teneurs en Mn impliquent une absence de zone oxique. Cette observation est en accord avec les travaux de Nakhlé (2003) qui, par la technique de DGT, a mesuré le Fe et le Mn dissous dans les eaux interstitielles des sédiments de Dora. Ces études ont montré la présence des conditions réductrices même à partir de la couche sédimentaire superficielle.

Selaata S3 et S6 :

A Selaata les concentrations en Ca correspondent à 12-20% pour S3 et à 17-24% pour S6 et ceux du Mg à 2.5-3.7% pour S3 et 2.3-2.7% pour S6. Nous remarquons qu'en passant de S3 (station en face du rejet industriel (Fig. I.12c)) à S6 (station située dans une baie au Nord de l'usine (Fig. I.12d)) le sédiment s'enrichit en Ca et s'appauvrit en Mg. Les profils verticaux de Ca et Mg ne présentent pas de variations verticales majeures dans les deux carottes.

A Selaata S3 et S6, le Si varie entre 9 et 14% et entre 11.5 et 20.7% respectivement et est caractérisé par des profils verticaux homogènes. Cette homogénéité est aussi détectée au niveau des profils d'Al et de Li à S3 et S6 et dont les concentrations varient entre 1.4 et 2.2% pour l'Al et entre 10 et 18 $\mu g\ g^{-1}$ pour le Li.

Les teneurs de Fe à Selaata S3 varient entre 3.1 et 4.9% avec l'occurrence d'un enrichissement au niveau des 4 cm superficielles et les concentrations du Mn varient entre 0.04 et 0.05%.

A Selaata S6, nous avons détecté les teneurs les plus élevées de Fe et de Mn, elles fluctuent entre 4.1 et 6.2% et entre 0.05 et 0.08% respectivement. Notons aussi que les profils verticaux de Fe et du Mn à S6 sont caractérisés par une allure décroissante en allant de la surface vers les couches les plus profondes. Cette allure peut résulter d'une réduction du Fe(III) en Fe(II) et du Mn(IV) en Mn(II), respectivement. Les composés réduits ainsi obtenus sont moins retenus sur la phase solide du sédiment.

II.3.3. Résumé - Synthèse

En résumé les sédiments étudiés sont pauvres en fraction fine (<63 µm) avec les teneurs les plus élevées détectées à Dora 10-20% où la fraction fine provient en grande partie des apports particulaires du Nahr Beyrouth et du Nahr Antélias et aussi des dépôts de remblais qui couronnent l'îlot de Dora. Les teneurs plus faibles de fraction fine à Selaata (0.05-1.5%) et à Akkar (3-12%) peuvent être liées au contexte hydrodynamique (tri sédimentaire) et à la nature et à l'origine de ces sédiments.

Les essais de datation au ^{210}Pb ont montré que les sédiments des deux baies d'Akkar et Dora sont largement d'origine détritique provenant de l'érosion des roches continentales ce qui rend très faibles les dépôts marins (biotiques ou abiotiques) et par la suite a empêché le présence des quantités détectables de ^{210}Pb en excès. En outre, les faibles quantités de ^{210}Pb en excès détectées à Selaata (0.19-0.25 Bq g^{-1}) sont caractérisées par une allure presque homogène indiquant leur provenance des décharges de l'usine et l'état perturbé des sédiments de cette zone qui est sous l'action des vagues et des courants marins.

Même les mesures du ^{137}Cs, n'ont pas pu situer historiquement les couches sédimentaires à cause de l'absence des quantités détectables de cet isotope radioactif.

Les analyses minéralogiques montrent que 40-45% des sédiments d'Akkar sont constitués de dolomite et d'ankérite, 20-25% de calcite et 10-20% de quartz. Alors que les sédiments de Dora ont montré une forte abondance de quartz (70-80%) avec une présence marquée de calcite (10-20%). Quant aux caractéristiques minéralogiques des sédiments de Selaata riches en fluorine 25-55% (produit originaire du phosphate tricalcique utilisé comme matière primaire dans l'usine des engrais chimiques avoisinante) et en quartz 25-55% et où la présence de fluoroapatite a été également démontrée, elles sont architypiques de l'impact des rejets de l'usine de phosphogypse.

La représentation schématique globale par ACP de l'ensemble des données correspondant aux éléments majeurs et trace des sédiments des trois sites Akkar, Dora et Selaata a permis de classifier les sédiments en trois groupes sédimentaires selon leur origine géographique mettant en évidence la spécificité chimique de chaque site; Akkar riche en Ca, Mg et Corg, Dora riche en Si et en ETM et Selaata S6 riche en Cd, Ni et Mn. Notons aussi que la projection des sédiments dans un diagramme ternaire ayant comme sommets les pourcentages en masse en $CaCO_3$+$MgCO_3$, SiO_2 et Al_2O_3+Fe_2O_3 a permis de clairement visualiser les trois groupes sédimentaires et leur nature; sédiments carbonatés à Akkar, mélange de sédiments carbonatés, silicatés et argileux à Dora. La spécificité des sédiments de Selaata a été uniquement révélée par des analyses minéralogiques.

L'étude des profils verticaux des éléments majeurs Ca, Mg, Si, Al, Fe et Mn et aussi d'autres éléments comme le Corg et le Li ainsi que leur association aux résultats minéralogiques a clarifié la nature et l'origine de l'évolution de ces éléments avec la profondeur. Ainsi l'augmentation du rapport Mg/Ca aux niveaux des 10 cm profonds d'Akkar est lié à la réduction des teneurs en calcite $CaCO_3$ à ces niveaux sédimentaires. Notons aussi que l'augmentation des teneurs en Al et Li en allant des couches

sédimentaires superficielles d'Akkar vers les couches profondes est en accord avec l'allure croissante de la kaolinite qui est la seule argile identifiée dans les sédiments. De même, pour Dora, la cause de l'augmentation des teneurs de Si vers les couches profondes de la carotte sédimentaire est clarifiée par le profil vertical du quartz qui augmente avec la profondeur. En outre, les profils verticaux constants des éléments étudiés obtenus à Selaata (S3 et S6) sont largement expliqués par l'état mélangé de ces dépôts mis en évidence par l'essai de datation au ^{210}Pb.

III. Eléments trace métalliques (ETM) et contribution anthropique

III.1. La normalisation

Les ETM ont une grande affinité pour la fraction fine du sédiment dans laquelle les minéraux argileux contribuent largement (Loring, 1991). L'Al et le Li étant des bons représentants de la fraction argileuse (Windom *et al.*, 1989), l'allure de leurs profils verticaux permet de suivre l'évolution d'une des phases porteuses principales des ETM.

Dans les études dont l'objectif est la recherche de la fraction anthropique des ETM dans les sédiments aquatiques, la «normalisation» est définie comme étant une procédure qui corrige l'influence des variations naturelles des caractéristiques du sédiment (taille des particules, matière organique et minéralogie) sur la concentration d'un contaminant.

Une procédure de normalisation est indispensable dans toute étude sédimentaire visant à évaluer le niveau de contamination en ETM. En effet, les ETM peuvent être présents naturellement dans les sédiments à des teneurs variables (Turekian et Wedepohl, 1961), d'où une augmentation de la concentration d'un ETM dans une couche sédimentaire ne signifie pas nécessairement un enrichissement d'origine anthropique. Elle peut être d'origine géochimique (augmentation de la teneur des particules fines, de la matière organique et/ou de fraction argileuse du sédiment sur lesquelles il est bien connu que les ETM ont tendance à s'accumuler).

En conséquence, les concentrations en ETM doivent être corrigées à l'aide de la procédure de normalisation qui rend compte des variations de texture ou de surface spécifique des particules sédimentaires.

Comme principales méthodes de normalisation utilisées dans la littérature, on cite la correction de l'influence: (1) de la granulométrie par des procédures de tamisage (Ackermann *et al.*, 1983), telle que nous l'avons utilisée dans notre travail en analysant la

fraction sédimentaire inférieure à 63 µm, (2) de la minéralogie par des éléments normalisateurs comme le Li (Loring, 1991), l'Al (Hanson *et al*., 1993), le Fe (Daskalakis et O'Conner, 1995) ou encore le Cs (Roussiez *et al*., 2005). Il n'existe pas de règle précise pour le choix de l'élément normalisateur. En outre, selon Luoma (1990), il doit varier positivement avec les teneurs naturelles du métal étudié et ne pas être influencé par les apports anthropiques ou les processus d'adsorption, de désorption et les transformations diagénétiques dans le sédiment.

Dans notre étude, la correction de l'influence de la taille des particules effectuée grâce au tamisage des échantillons de sédiment à l'aide d'un tamis de porosité inférieure à 63 µm, est suivie d'une correction de type minéralogique dans laquelle l'Al est utilisé comme élément normalisateur. Nous avons écarté la normalisation au Fe et au carbone organique n'ayant pas les informations permettant de connaître dans nos carottes l'influence de la diagenèse précoce sur leur distribution suivant ainsi les précautions de Finney et Huch (1989). Selon Kersten *et al.*, (1994), la normalisation par rapport au Corg n'aurait pas de base géochimique. Pour une correction tenant compte de l'abondance du matériel fin argileux, nous avons opté pour une normalisation à l'Al (la normalisation au Li élément covariant à l'Al, ne donne pas de résultats différents). Cet élément est le plus souvent adopté pour normaliser les ETM dans les études de la contamination sédimentaire (Schropp *et al.*, 1990 ; Tam et Yao, 1998 ; Kersten et Smedes, 2002). Ne disposant pas de mesures de Cs (naturellement présent dans les sédiments), nous n'avons pas testé la correction proposée par Roussiez *et al.* (2005).

III.2. Distributions des ETM

Les teneurs moyennes de V, Cr, Ni, Cu, Zn et Ag correspondant aux différentes couches sédimentaires d'Akkar, Dora et Selaata S3 et S6 sont présentées dans le tableau I.3.

La comparaison de ces concentrations non normalisées avec les concentrations de référence de l'écorce terrestre données par Wedepohl (1995) indique qu'*a priori* les concentrations rencontrées à Akkar sont relativement faibles. Elles ne dénotent pas de contamination pouvant suggérer une toxicité directe de ces sédiments sur la flore et la faune marines locales.

Par ailleurs, nous remarquons immédiatement que Dora est caractérisée par les concentrations les plus élevées de Cr, Cu, Zn et Ag largement supérieures à celles de l'écorce terrestre et à celles d'autres régions de la Méditerranée.

A Selaata, nous détectons les concentrations les plus élevées de V et de Ni. Ces concentrations, dans le cas du V sont supérieures à d'autres régions de la Méditerranée.

Toutefois une comparaison de nos résultats, obtenus par dissolution totale du sédiment par un mélange $HCl/HNO_3/HF$, avec ceux de la littérature est délicate; En effet, dans la majorité des études citées ci-dessus, les auteurs n'ont pas utilisé d'HF dans la procédure de minéralisation, mais uniquement HNO_3 et/ou HCl, ce qui ne permet pas la dissolution des silicates et, par la suite, empêche la mise en solution complète des ETM. A cela s'ajoute le fait que parmi les études citées, certaines ne portent pas sur la même fraction granulométrique traitée dans notre cas (Tableau I.3).

III.2.1. Baie d'Akkar

Les faibles valeurs d'ETM obtenues à Akkar sont une preuve qu'Akkar est non soumise à une contamination massive en ETM, et justifient le choix que nous avons fait a priori de l'étudier en tant que site non ou très faiblement contaminé.

Les teneurs de V, Cu et Zn sont comparables à celles rencontrées dans l'écorce terrestre (Wedepohl, 1995) et plus précisément dans les roches carbonatées (cas du Cu) (Kabata-Pendias et Pendias, 1992). De même, les concentrations en Cr, Ni, V et Zn sont de même ordre de grandeur que les teneurs de ces éléments dans les roches sédimentaires argileuses et sablonneuses (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

Ces résultats suggèrent que les ETM dans les sédiments étudiés à Akkar proviennent largement de l'érosion des roches sédimentaires argileuses, sablonneuses et carbonatées. Par la suite, leurs concentrations dans les sédiments correspondent au fond géochimique de cette région de la Méditerranée.

L'Ag à Akkar présente un profil vertical presque homogène avec l'occurrence d'un enrichissement superficielle (au niveau des 3 centimètres superficiels) et de deux autres fluctuations à 4.5 et à 26 cm de profondeur. Les profils verticaux obtenus pour le Cr, Ni, Cu, Zn et V à Akkar (Fig. I.13a) présentent deux structures principales : (1) un pic de concentrations entre l'interface eau-sédiment et la profondeur de 8 cm, et (2) une tendance à l'augmentation progressive de 8 cm jusqu'au fond de la carotte. Ces deux structures sont communes à l'ensemble des ETM étudiés et particulièrement marquées dans le cas du Cr et du V. Cette distribution commune rappelle celle que nous avons rencontrée dans le cas du Mn (Fig. I.12a) ce qui suggère que les ETM étudiés à Akkar sont surtout associés aux oxydes de Mn.

L'allure croissante qu'on a obtenu pour les ETM Cu, V, Ni, Cr et Zn en allant de 8 cm de profondeur vers le fond de la carotte peut être expliquée par l'augmentation des teneurs en argiles (Fig. I.8a et I.12a) surtout que la normalisation de ces ETM, en utilisant l'Al comme élément normalisateur, entraîne la disparition de cette tendance et fait apparaître

un changement rapide entre 18 et 20 cm (Fig. I.13b). Notons aussi que cette normalisation à l'Al donne des profils qui amplifient et régularise l'enrichissement au niveau des 8 premiers centimètres qui plafonne alors entre 2 et 4 cm.

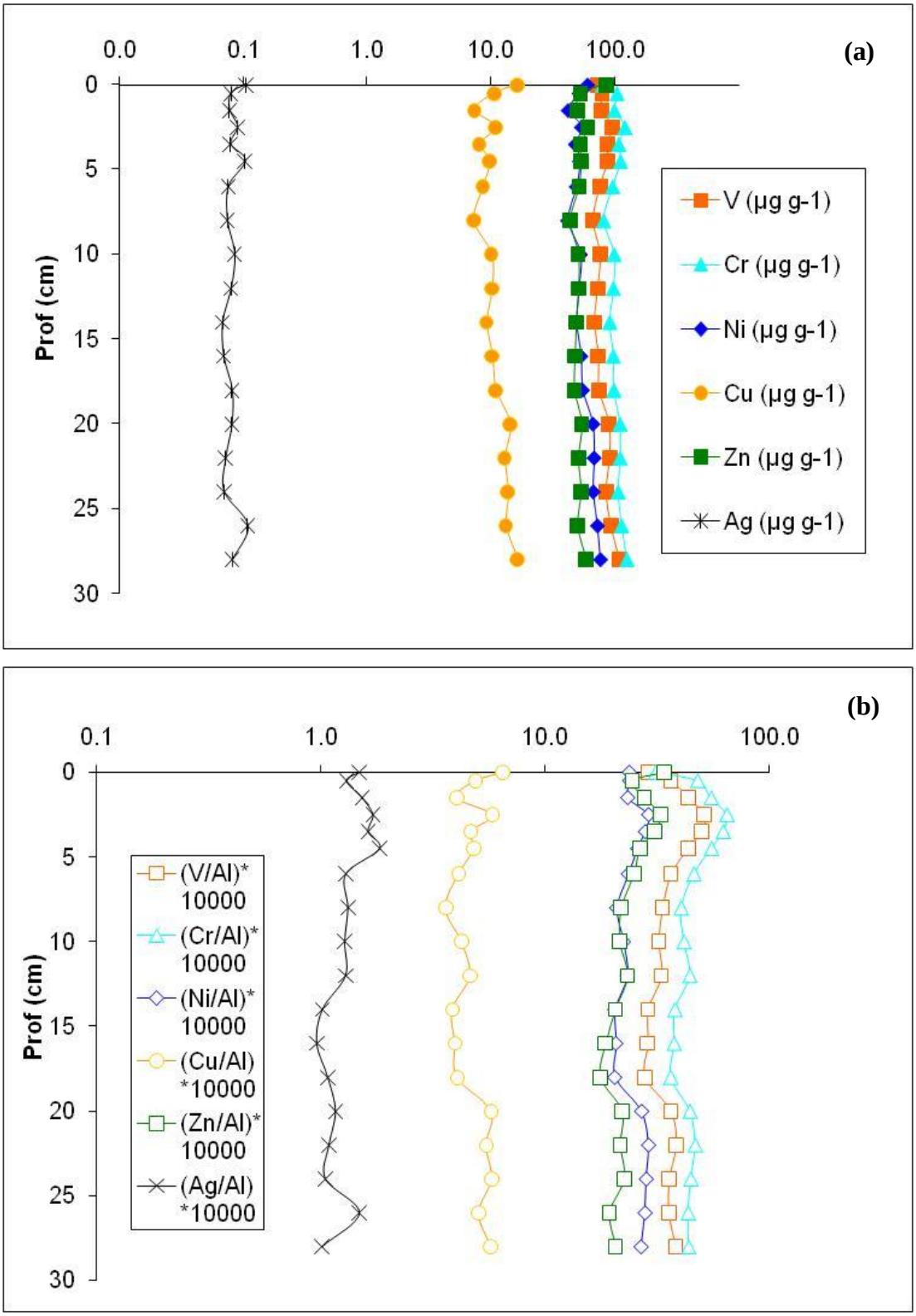


Figure I.13. Profils verticaux des éléments V, Cr, Ni, Cu, Zn et Ag (a) et des rapports V/Al, Cr/Al, Ni/Al, Cu/Al, Zn/Al et Ag/Al (b) à Akkar (suivant l'échelle logarithmique).

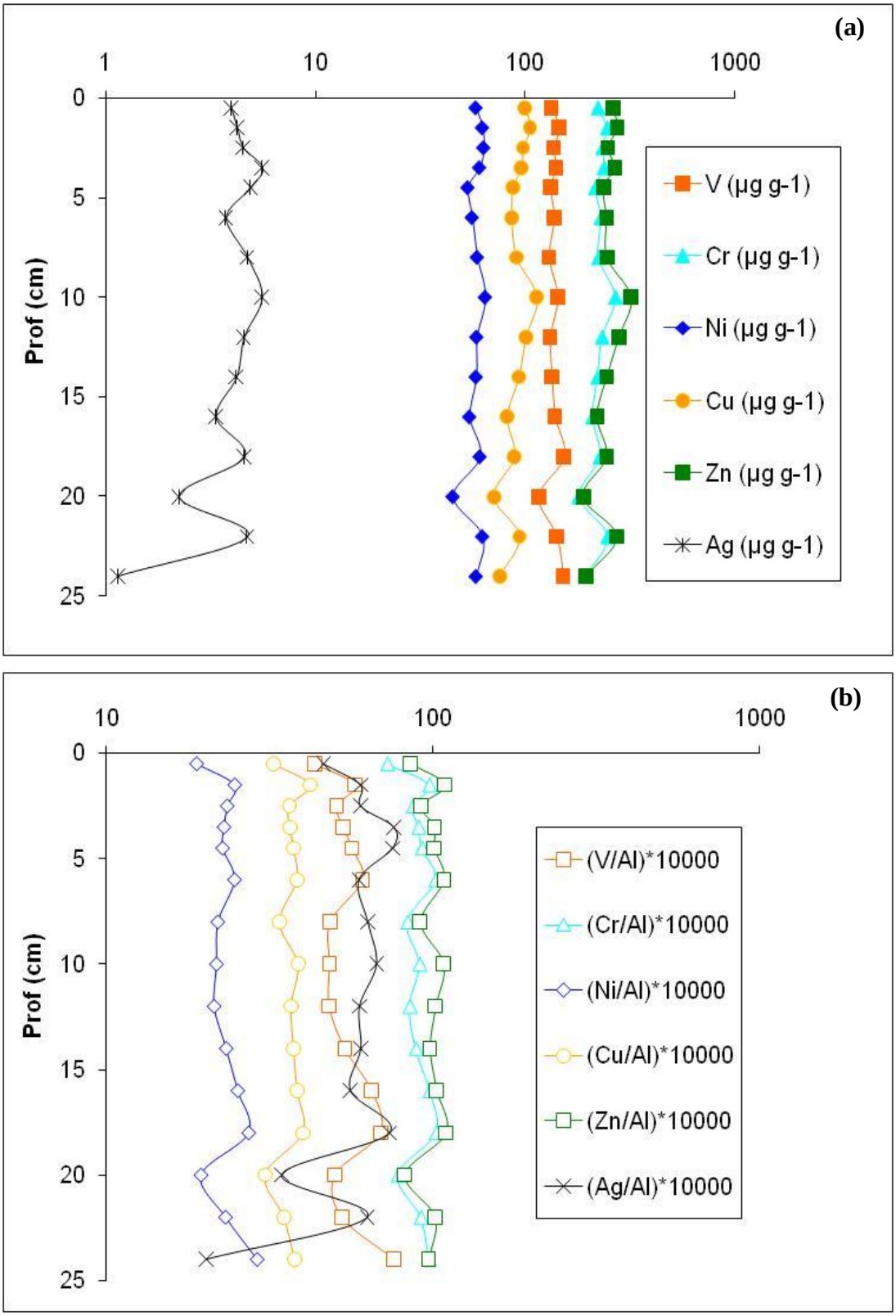


Figure I.14. Profils verticaux des éléments V, Cr, Ni, Cu, Zn et Ag (a) et des rapports V/Al, Cr/Al, Ni/Al, Cu/Al, Zn/Al et Ag/Al (b) à Dora (suivant l'échelle logarithmique).

III.2.2. Baie de St Georges (Dora)

Les teneurs élevées d'ETM obtenues à Dora suggèrent une forte anthropisation de la baie. Ceci n'est pas surprenant dans la mesure où les sédiments prélevés à Dora l'ont été

à proximité d'un îlot de déchet et subissent l'impact direct de plusieurs sources de pollution, industrielles et portuaires (Kahlaf, 1997; Nakhlé, 2003; Nassif, 2004). Comparé à d'autres sites de la côte libanaise et aussi à d'autres sites méditerranéens, Dora est le site le plus riche en Cr (226 ± 21 µg g^{-1}), Cu (92 ± 11 µg g^{-1}), Zn (249 ± 33 µg g^{-1}) et Ag (4.1 ± 1.2 µg g^{-1}).

L'Ag, le Zn, le Cu et le Cr à Dora sont positivement corrélés avec le carbone organique avec des coefficients de corrélation respectifs (R^2) de 0.7, 0.7, 0.8 et 0.6. On peut en déduire que ces ETM sont associés à la matière organique du sédiment et que les processus de minéralisation de cette matière organique à Dora sont susceptibles d'influencer leur mobilité. Cette hypothèse est renforcée par l'allure des profils verticaux de l'Ag, du Cu et du Zn qui diminuent avec la profondeur surtout au niveau des 10 centimètres profonds de la carotte sédimentaire (Fig. I.14a) comme le fait le Corg (Fig. I.12b).

En outre, les profils verticaux du Ni et du V sont beaucoup moins variables et ne semblent pas sujets aux variations de matière organique (Figure. I.14a).

La normalisation de ces ETM à l'Al donne des profils (Fig. I.14b) qui présentent plus de fluctuations que les profils correspondant aux teneurs totales. Cela signifie que les concentrations de ces ETM ne sont pas dictées par la teneur d'Al, mais plutôt par des variations d'apports anthropiques en partie liés à des apports de matières organiques. Dans cette baie qui reçoit des rejets urbains de la ville de Beyrouth cette hypothèse est plus que probable.

III.2.3. Baie de Selaata

A Selaata nous avons détecté les concentrations les plus élevées en V et Ni (Tableau I.3), qui sont positivement corrélés avec le Fe (R^2= 0.8). En plus de ces deux éléments, comparés à Akkar ou à d'autres sédiments méditerranéens, les sédiments de Selaata sont riches en Cr, Zn et Ag (Tableau I.3). Ces concentrations relativement élevées peuvent avoir comme principale source les rejets de l'usine de phosphogypse.

En effet, l'allure des dépôts prélevés indique l'abondance des rejets de l'usine chimique dans les sédiments de Selaata et cela à une épaisseur supérieure à un mètre (Fig. I.15). Ces rejets contiennent des ETM initialement présents à l'état d'impuretés dans le minerai phosphate tricalcique, utilisé comme matière première dans l'usine de Selaata et qui sont mobilisés pendant le processus de fabrication des engrais phosphatés (Al-Hajj et Muscat, 2000).

Tableau I.3. Teneurs moyennes en V, Cr, Ni, Cu, Zn et Ag des sédiments étudiés et comparaison avec d'autres zones côtières.

	V (µg g^{-1})	**Cr (µg g^{-1})**	**Ni (µg g^{-1})**	**Cu (µg g^{-1})**	**Zn (µg g^{-1})**	**Ag (µg g^{-1})**
Akkar	82±11	103±12	56±10	11±3	54±9	0.08±0.01
Dora	138±9	226±21	58±5	92±11	249±33	4.13±1.18
Selaata S3	107±14	145±31	69±6	19±3	80±12	0.48±0.33
Selaata S6	154±24	181±19	72±11	18	111±15	0.61±0.11
Croûte terrestre (Wedepohl, 1995)	53	35	18.6	14.3	52	0.055
Sédiments côtiers non contaminés (France) (données non publiées (RNO))	30-100					0.1±0.05
Etang de Thau (France) (Péna et Pico, 1991)[a]		38		72	169	
Estuaire de la rivière d'Acheloos (Grèce) (Dassenakis *et al.*, 1995)[b]		74	103	29	50	
Sédiments côtiers d'Israel (Krumgalz et Fainshtein, 1991; Herut *et al.*, 1993)[c]				3.2	14	
Sédiments côtiers de Ria de Vigo (Espagne) (Rubio *et al.*, 2000)[d]		2- 20		1-23	1-66	
Sédiments non pollués côtiers de Taranto Gulf (Italie) (Buccolieri *et al.*, 2006)[e]		81	57		97	

[a] Analyse effectuée par SAA après minéralisation de la fraction (<63µm) par un mélange HNO_3+ HCl à 105°C.
[b] Analyse effectuée par SAA après minéralisation de la fraction (<61µm) par HNO_3 concentré à 300°C.
[c] Analyse effectuée par SAA après minéralisation de la fraction (<250µm) par HNO_3 concentré (65%) à 140°C.
[d] Analyse effectuée par SAA après minéralisation de la fraction totale du sédiment par HNO_3+ HCl + HF.
[e] Analyse effectuée par SAA après minéralisation de la fraction totale du sédiment par un mélange HCl + HF.

Cette origine anthropique de l'enrichissement en Cr, Cu, Ni et Zn est prouvée par l'analyse de la composition chimique de l'un des effluents de l'usine des engrais phosphatés rejetés directement dans la mer qui a donné les résultats suivants : Cr = 1000 µg l^{-1}, Cu = 80 µg l^{-1}, Ni = 100 µg l^{-1} et le Zn = 2000 µg l^{-1} (Al-Hajj et Muscat, 2000).

Les profils verticaux de ces ETM diffèrent entre S3 et S6 (Fig. I.16a et I.17a). Cette hétérogénéité spatiale est à rapprocher de celle des sédiments dans cette zone fortement dynamique du fait des courants marins.

Les apports du fleuve Nahr El-Jaouz et les apports de l'usine de phosphogypse (Fakhri, 2005) sont mélangés et répartis dans la baie sous l'activité des courants marins et de la houle qui vient se briser sur les petits fonds. Les profils d'Ag, de Zn, de V et de Cr sont caractérisés à S3 (Fig. I.16a) par une rupture localisée à la profondeur d'environ 7 cm qui sépare les 6 cm superficiels plus enrichis des niveaux plus profonds moins riches en ces ETM.

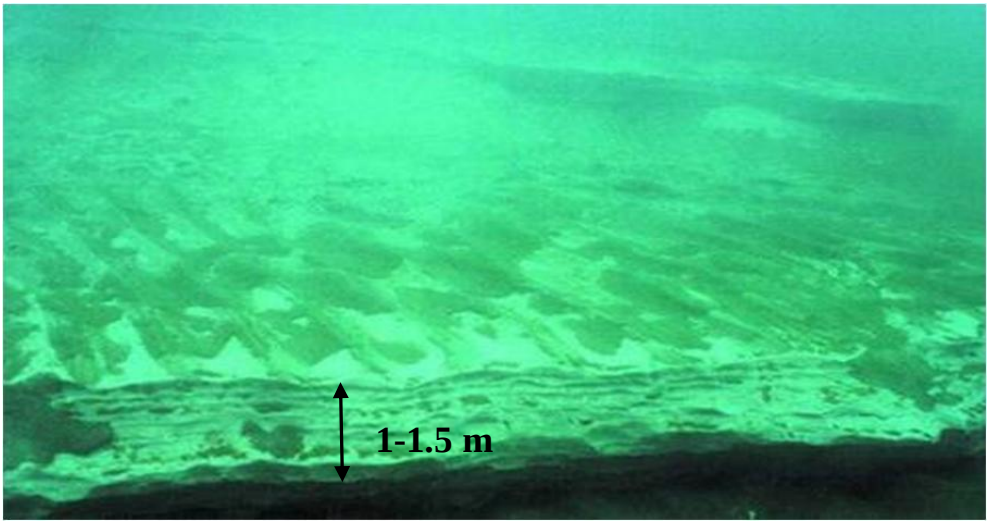


Figure I.15. Le fond marin en face de l'usine de Selaata où apparaît l'épaisseur de la couche de phosphogypse (d'après Nakhlé, 2004).

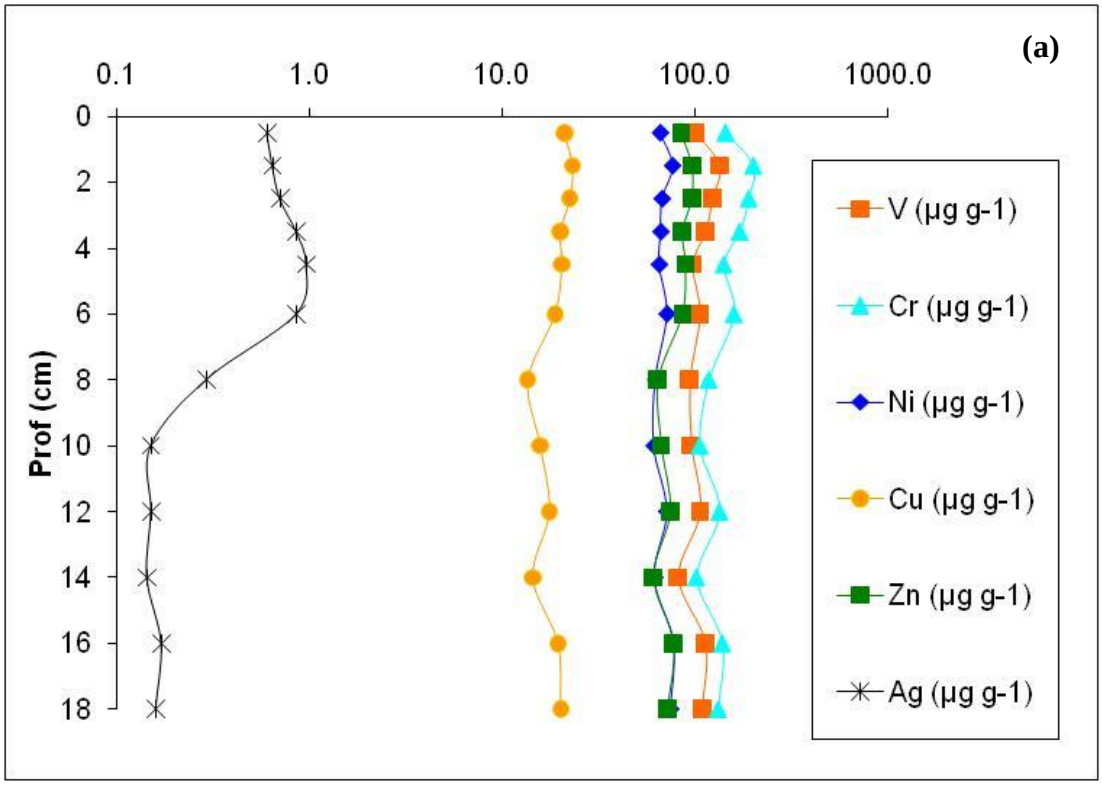
Cette rupture, qui persiste même après la normalisation de l'Ag, du Zn, du V et du Cr à l'Al (Fig. I.16b), peut être interprétée comme indicatrice du début de fonctionnement de l'usine; en effet les 8 centimètres profonds ont des concentrations de Cr, Ag, V et Zn comparables à Akkar qui est un site non pollué. Par la suite, si on prend en compte l'année de l'établissement de l'usine (1957), cette rupture nous permet d'estimer un taux de sédimentation de l'ordre de 0.12 cm an^{-1}.

Une rupture semblable est aussi détectée au niveau de S6 (Fig. I.17a et I.17b) et plus précisément au niveau de 5 cm de profondeur, avec la couche superficielle enrichie en Ni, Cr, V et Zn par rapport aux niveaux plus profonds.

L'épaisseur de la couche contaminée (7 cm à S3 et 5 cm à S6) est expliquée par la position de S3 en face des rejets de l'usine des engrais chimique tandis que S6 est plus éloignée.

Cependant, le fait que les teneurs au niveau des couches les plus profondes en S6 soient supérieures aux valeurs détectées à Akkar suggère qu'elles sont encore influencées par les apports de l'usine chimique et que le fond de la carotte ne correspond pas à un sédiment non contaminé. Cette dernière hypothèse est la plus favorable surtout que les analyses minéralogiques des sédiments de Selaata ont montré une abondance de fluorine CaF_2 (25-50%) qui persiste même au niveau des couches sédimentaires les plus profondes (Fig. I.8c).

Par la suite, les deux ruptures mentionnées ci-dessus, à S3 et à S6, peuvent résulter d'un changement dans le processus de fabrication. Ce changement est accompagné par des rejets plus contaminés en ETM.



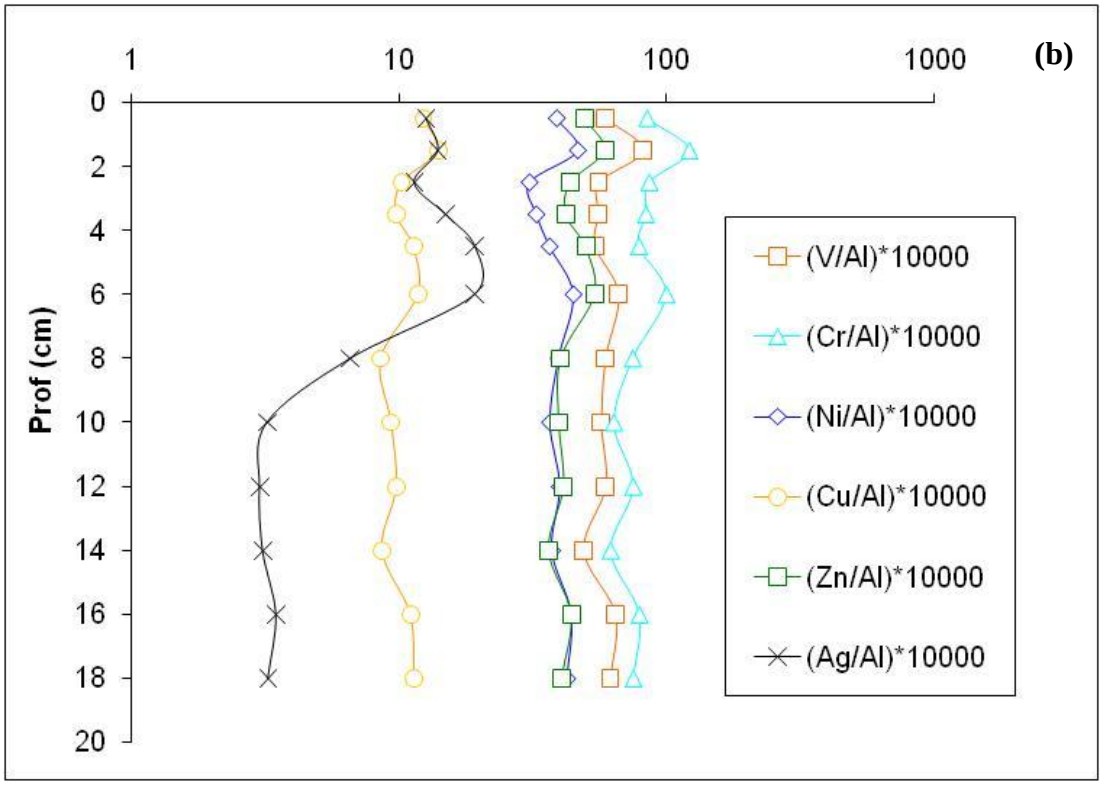
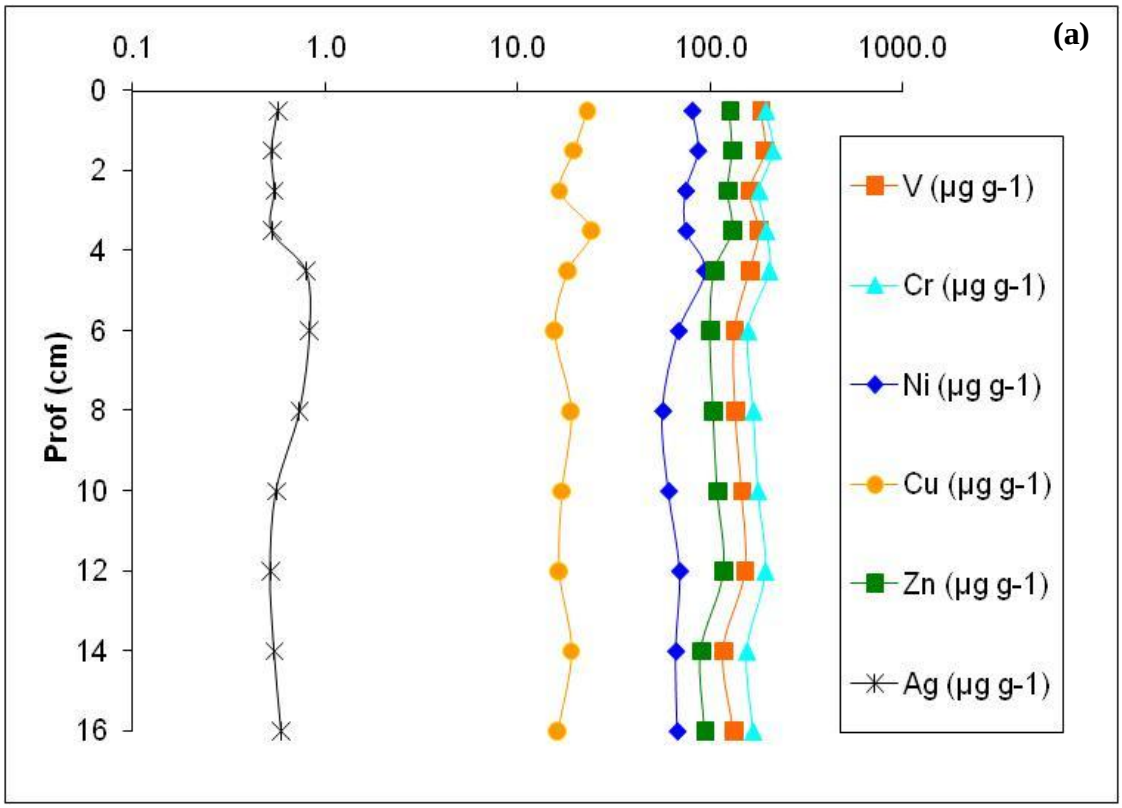


Figure I.16. Profils verticaux des éléments V, Cr, Ni, Cu, Zn et Ag (a) et des rapports V/Al, Cr/Al, Ni/Al, Cu/Al, Zn/Al et Ag/Al (b) à Selaata S3 (suivant l'échelle logarithmique).



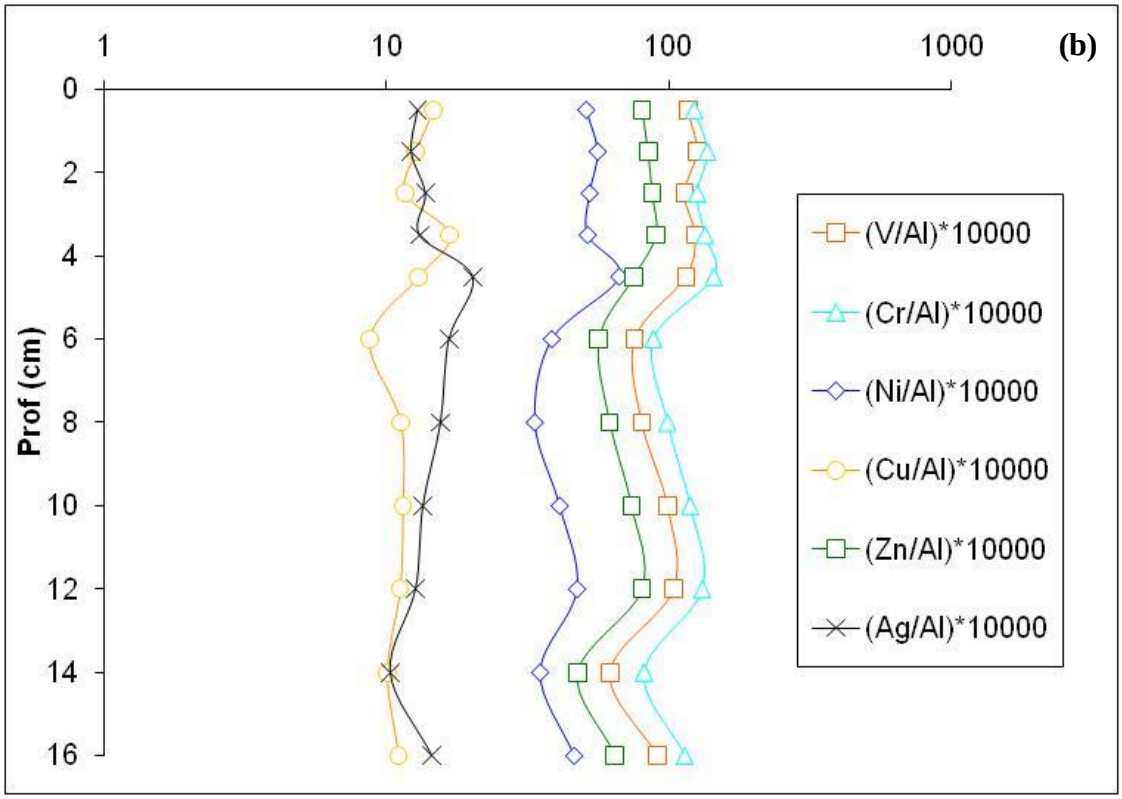


Figure I.17. Profils verticaux des éléments V, Cr, Ni, Cu, Zn et Ag (a) et des rapports V/Al, Cr/Al, Ni/Al, Cu/Al, Zn/Al et Ag/Al (b) à Selaata S6 (suivant l'échelle logarithmique).

Malheureusement la vérification de cet hypothèse ainsi que la datation de ce changement, n'ont pas pu être clarifiés. Notons aussi que la nature de ce changement ne peut pas être identifiée à cause des difficultés dans l'obtention des informations concernant des modifications dans le processus de fabrication appliqué dans l'usine ou dans l'origine et la qualité des matières premières utilisées.

IV. Synthèse et conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté la situation géographique et climatique du Liban. Ce pays situé sur la côte orientale de la Méditerranée, est caractérisé par un hiver bien arrosé et un été sec. Ses formations géologiques ont eu lieu entre le jurassique et le quaternaire. Sa région littorale est taillée dans des roches carbonatées avec alternance de grès d'origine marine ou résultant de la décalcification du calcaire.

Des plages sablonneuses existent souvent à l'extrême Nord et l'extrême Sud du Liban surtout au niveau des caps. Les données bathymétriques montrent la présence d'un plateau continental étroit séparé de la plaine abyssale par une succession de replats étagés. Ce plateau est incisé par des canyons sous-marins dont leur partie amont accumule les sédiments détritiques. Du fait de sa position océanographique, le littoral libanais reçoit les eaux de l'atlantique, de l'océan indien et autrefois du Nil. Les courants maritimes sont faibles et irréguliers avec une prédominance des courants se dirigeant vers le Nord.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons présenté nos résultats originaux correspondant aux caractéristiques physiques (granulométrie, minéralogie, datation) et chimique (éléments majeurs, éléments trace et carbone organique) des sédiments étudiés. Pour notre étude, trois sites représentatifs de la côte libanaise sont choisis entre Beyrouth et l'extrême Nord du Liban ; Akkar site éloigné d'importantes sources de pollutions et très peu étudié de point de vue environnementale, Selaata site situé au voisinage d'une usine de production d'engrais chimiques et Dora site subissant l'impact d'une énorme décharge de déchets solides et situé à coté d'une forte zone de concentration urbaine et industrielle. L'étude de la granulométrie des sédiments montre une faible teneur en fraction fine (fraction<63µm) avec des valeurs qui varient entre 0.05 et 1.38% dans les sédiments de Selaata, entre 3 et 12% pour les sédiments d'Akkar et entre 10 et 19% pour Dora. Cette fraction inférieure à 63 µm sera utilisée dans la détermination de la minéralogie, dans les essais de datation et dans l'analyse d'éléments majeurs (Ca, Mg, Si, Al, Fe) et trace (V, Cr, Ni, Cu, Zn, Li et Ag) et cela afin de s'affranchir des variabilités dues à la granulométrie.

Les analyses radioisotopiques du ^{210}Pb et du ^{137}Cs ont montré qu'il s'agit de sédiments détritiques difficiles à dater et que la baie d'Akkar est probablement un système en érosion. La minéralogie des sédiments indique une prépondérance des minéraux carbonatés tout particulièrement de dolomite et d'ankérite (40-45%) à Akkar, du quartz est présent en abondance à Dora (70-80%), alors que les sédiments de Selaata sont globalement constitués de quartz (25-55%) et de fluorine (25-55%).

Les méthodes d'analyses multifactorielles ACP et AFD appliquées à l'ensemble des données chimiques (éléments majeurs et trace) ont permis de vérifier la discrimination des échantillons selon leur «parenté» chimique et leur origine géographique. Cette discrimination entre les trois familles sédimentaire est également visualisée par projection

des échantillons de sédiments étudiées dans un diagramme ternaire ayant comme sommets %$CaCO_3$+$MgCO_3$, %SiO_2 et %Fe_2O_3+Al_2O_3, ce qui nous a permis de clarifier la nature géochimique des sédiments étudiés; sédiments carbonatés à Akkar, mélange de sédiments silicatés et carbonatés à Dora. Cependant la spécificité des dépôts de Selaata majoritairement composés de quartz et de fluorine est uniquement révélée par analyse minéralogique.

L'impact des activités anthropiques sur les sédiments de la côte libanaise varie selon les sites.

Les sédiments d'Akkar sont à l'abri de toute contamination massive en ETM ce qui est vérifié 1) par des teneurs relativement faibles d'ETM (Cr : 103 ± 12 µg g^{-1}, Cu : 11 ± 3 µg g^{-1}, Zn : 54 ± 9 µg g^{-1} et Ag : 0.08 ± 0.01 µg g^{-1}) comparables à celles des ETM dans l'écorce terrestre (Wedepohl, 1995) et dans les roches sédimentaires argileuses, sablonneuses et carbonatées (Kabata-Pendias et Pendias, 1992) et 2) par des profils d'ETM qui dépendent largement de la distribution de la fraction argileuse du sédiment.

Une contamination en ETM bien marquée s'est révélée à Dora et à Selaata. En effet des teneurs élevés d'ETM (Cr : 226 ± 21 µg g^{-1}, Cu : 92 ± 11 µg g^{-1}, Zn : 249 ± 33 µg g^{-1} et Ag : 4.1 ± 1.2 µg g^{-1}) sont obtenues à Dora, mettant en évidence l'état contaminé de ces sédiments situés à proximité d'un îlot de déchet et subissant l'impact direct de plusieurs sources de pollution, industrielles et portuaires.

D'un autre coté, les teneurs les plus élevées de Ni (72 ± 11 µg g^{-1}) et de V (154 ± 24 µg g^{-1}) sont détectées à Selaata (S6) où des concentrations relativement élevées de Cr (181 ± 19 µg g^{-1}), de Zn (111 ± 15 µg g^{-1}) et d'Ag (0.61 ± 0.11 µg g^{-1}) ont été également analysées. Ces concentrations d'ETM à Selaata, supérieures aux valeurs obtenues dans d'autres sédiments méditerranéens, proviennent en principe des rejets de l'usine de Selaata. En effet, ces ETM se présentent à l'état d'impureté dans le phosphate tricalcique utilisé comme matière première dans l'usine et sont par la suite mobilisés par le processus de fabrication des engrais chimiques (Al-Hajj et Muscat, 2000). Notons que l'impact des rejets de l'usine chimique sur les dépôts avoisinants est clairement révélée 1) par les analyses minéralogiques qui ont montré la présence abondante de CaF_2 dans la fraction inférieure à 63 µm des couches sédimentaires profondes (10-24 cm) et 2) par simple observation d'une épaisse couche de phosphogypse (1.5 m) qui couvre une grande superficie des dépôts de Selaata (Nakhlé, 2003).

Une modification dans la procédure de fabrication appliquée dans l'usine peut être à l'origine de la libération de déchets plus contaminés en ETM. Cette hypothèse est émise suite à l'obtention des profils verticaux montrant un enrichissement superficiel en ETM plus épais à S3, située en face de l'effluent de l'usine, qu'à S6, située dans une baie au Nord de l'usine.

Chapitre II

Etat des connaissances sur le plomb et le cadmium; présentation des méthodologies d'extraction de ces cations métalliques

Dans ce chapitre, nous présentons les sources, les caractéristiques chimiques, la toxicité et le cycle biogéochimique du Cd et du Pb dans le milieu aquatique notamment dans les sédiments marins. Ensuite, nous présentons une étude critique des différentes méthodes d'extractions (simples, séquentielles) appliquées dans la littérature pour l'étude de la biodisponibilité et de la distribution du Cd et du Pb dans la phase solide du sédiment.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous proposons une étude détaillée de l'approche cinétique appliquée dans le cadre de notre étude et nous présentons les différents modèles cinétiques pouvant modéliser les courbes d'extractions expérimentales.

II.1. Définition

Les deux notions les plus utilisées pour désigner le Pb et le Cd sont celle de "métaux lourds" et celle d'"Eléments Trace Métalliques" (ETM).

L'appellation "métaux lourds" a été introduite en 1974 pour désigner des éléments dont la densité est supérieure à 4.5 (Burrel, 1974), puis cette notion a été élargie pour désigner des éléments ayant différentes propriétés physiques et chimiques mais possédant tous une certaine toxicité (Leocoanet, 2000).

A cause de la non spécificité de cette appellation, il s'avère préférable de considérer le Pb et le Cd comme étant des ETM faisant partie des 68 éléments minéraux dont la concentration dans la lithosphère est <0.1%. Ces ETM sont connus par leur toxicité et se diffèrent d'autres polluants toxiques par le fait qu'ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement donc ils s'accumulent dans le biotope (Audry, 2003).

II.2. Sources du Pb et du Cd

Les ETM sont des constituants naturels de l'écorce terrestre. Ils peuvent être libérés à la

surface de la terre sous l'effet de plusieurs facteurs naturels et anthropogéniques.

L'altération géologique, l'érosion et le volcanisme sont à l'origine de 80% de l'émission naturelle. A ces facteurs s'ajoutent les feux des forêts et les sources biogéniques (Callender, 2003).

Le Pb dans les systèmes aquatiques a deux principales sources naturelles, l'apport fluvial et la volatilisation (Cossa *et al.*, 1993). Son émission naturelle annuelle dans l'atmosphère est de 12 10^6 kg. Le Cd provient naturellement de roches schisteuses et ignées, du charbon, du grès, des roches phosphatés qui contiennent en moyenne 15 mg kg^{-1} (UNEP, 1989), des sédiments des lacs et de la mer et du volcanisme des grands fonds (Gesamp, 1984). Son émission naturelle annuelle est de 1.3 10^6 kg (Nriagu, 1990).

Au vingtième siècle et à cause du développement considérable de l'exploitation des minerais et de la combustion des hydrocarbures, l'émission anthropogénique du Pb et du Cd dans l'atmosphère a connu une augmentation dramatique.

La combustion des carburants fossiles, les activités métallurgiques et l'incinération des déchets ont rendu les flux anthropogéniques de ces ETM dépassant largement les flux naturels. Pour le Pb, l'émission anthropogénique était de 332 10^6 kg an^{-1} à la fin des années 80 (Nriagu, 1990), essentiellement de fait de son utilisation comme additif dans l'essence, dans les pigments de peintures et les batteries (Cossa *et al.*, 1993). Les particules émises par les gaz d'échappement étaient principalement constituées de PbBrCl, Pb(OH)Br, PbO_2PbBr_2 et $(PbBrO)_2PbBrCl$.

Comme pour le Pb, les flux du Cd dans l'air, le sol et le système aquatique ont largement augmenté à cause des multiples sources de Cd anthropogénique, comme les mines métalliques, les industries métallurgiques et l'élimination des boues d'égouts (UNEP, 1989). En effet, le Cd est volontairement utilisé dans plusieurs produits fabriqués par l'homme comme les batteries à base de Ni et Cd, dans les pigments de peinture, dans les alliages de Cd et dans plusieurs composés électroniques. De même, il est présent en tant qu'impureté dans des alliages de Zn, de Pb et de Cu, dans l'acier, dans les hydrocarbures, dans le ciment et dans les engrais phosphatés (Chandler, 1996). L'émission anthropique du Cd à la fin des années 80 était de l'ordre de 7.6 10^6 kg an^{-1} (Nriagu, 1990), environ 7 fois plus importante que l'émission du Cd d'origine naturelle.

Or, durant les deux dernières décennies, l'émission du Cd anthropogénique est largement réduite suite à l'établissement de nouvelles réglementations concernant les industries qui fabriquent des produits à base de Cd, et aussi suite à la collection et au recyclage des produits contenant du Cd (Mukunoki et Fujimoto, 1996). Actuellement, l'émission du Cd anthropogénique est considérée de même ordre de grandeur que l'émission du Cd d'origine naturelle.

II.3. Cycle des éléments trace métalliques dans les sédiments

Les processus affectant le cycle et la distribution des ETM dans les sédiments sont multiples (bioturbation, activité bactérienne, précipitation, recristallisation, dissolution, etc.). Du fait de sa complexité, le milieu sédimentaire peut varier très rapidement et d'une façon très locale. Malgré cela nous allons essayer de donner les principaux traits caractérisant ce cycle.

L'étape clé de ce cycle dans les sédiments consiste dans la minéralisation de la matière organique et la réduction des oxydes de Fe et de Mn (Figure II.1) d'autant plus que ces derniers sont considérés comme étant des sites très favorables pour l'adsorption/ complexation des ETM dans les sédiments (Tessier *et al.*, 1996 ; Li *et al.*, 2001 ; Yuan *et al.*, 2004). Ces processus diagénétiques qui ont comme principaux médiateurs les micro-organismes et les bactéries, dépendent de plusieurs facteurs dont le pH, la T°, le E° et la teneur en matière organique.

Les ETM libérés dans le milieu aquatique à l'état particulaire sédimentent facilement, en outre ceux qui arrivent à l'état dissous réagissent avec des ligands organiques (acides humiques et fulviques) et inorganiques (argiles, carbonates, oxydes de Fe et de Mn, etc.) formant ainsi des complexes qui se fixent sur des particules en suspension et puis sédimentent. Ces complexes d'ETM peuvent également rester à l'état dissous et diffuser dans l'eau interstitielle du sédiment (Figure II.1).

Au niveau de l'interface eau-sédiments, dans le cas des sédiments aérobies, la matière organique est d'abord oxydée par l'oxygène dissous puis par les nitrates ce qui modifie la composition chimique des sédiments et de l'eau interstitielle. Ces réactions d'oxydation de la matière organique particulaire entraînent la mobilisation des ETM qui y étaient initialement associés. Les métaux ainsi libérés en phase dissoute peuvent suivre deux voies, i) soit rester en solution (cas du Cd et du Cu) et ensuite diffuser dans la colonne d'eau,

renforçant ainsi le flux benthique, ii) ou bien s'adsorber ou coprécipiter avec des oxydes de Fe et de Mn ou sur des matières humiques condensées présentes à l'interface eau-sédiments (cas du Pb) (Evans, 1977).

Dans des conditions de sédiments suboxiques (anaérobie-oxique: c'est-à-dire absence d'oxygène moléculaire, mais présence d'oxydants tels nitrates, oxydes métalliques, sulfates), les nitrates et les oxydes de Fe et de Mn subissent des processus diagénétiques durant lesquels ils sont utilisés comme récepteurs d'électrons lors de la dégradation bactérienne de la matière organique (Froelich *et al.*, 1979; Burdige, 2006). La réduction des oxydes de Fe et de Mn entraîne leur dissolution et par la suite peut libérer les ETM associés. Ces derniers peuvent suivre deux chemins, ascendant vers la colonne d'eau et/ou descendant vers des centimètres anoxiques plus profonds.

Dans les sédiments anaérobies anoxiques (absence de toute trace d'oxygène), les ETM forment des sulfures insolubles ou s'adsorbent sur des sulfures métalliques tels le FeS et le FeS_2 dont la formation résulte de la présence d'ion ferreux et de sulfures provenant de la réduction des sulfates par les bactéries sulfato réductrices (BSR) (Schippers et Jorgensen, 2001).

Dans le cas du Cd et du Pb, la formation des sulfures de Pb et de Cd est plus rapide que celle de la pyrite ce qui empêche l'adsorption ou l'inclusion du Cd et du Pb dans la pyrite (Morse et Luther III, 1999). Les PbS et CdS formés sont classés parmi les AVS (Acid volatile sulfides) pouvant être détruits quantitativement à froid et en présence d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire à hexamolaire (Cooper et Morse, 1998). Par la suite, une faible réduction du pH du sédiment peut entraîner une forte mobilisation du Cd et du Pb qui se trouvent à l'état de CdS et de PbS, respectivement. Notons aussi que même les sulfures métalliques fortement insolubles, comme la pyrite, peuvent en raison de la bioturbation ou la bioirrigation se trouver en contact d'une eau riche en oxygène, ce qui provoque leur oxydation et par la suite favorise leur passage et les métaux qui y sont associés dans la colonne d'eau. Ils peuvent aussi se trouver dans des zones sédimentaires suboxiques où le MnO_2 est utilisé comme accepteur d'électron lors de la dissolution oxydative du FeS_2 et du FeS (Schippers et Jorgensen, 2002).

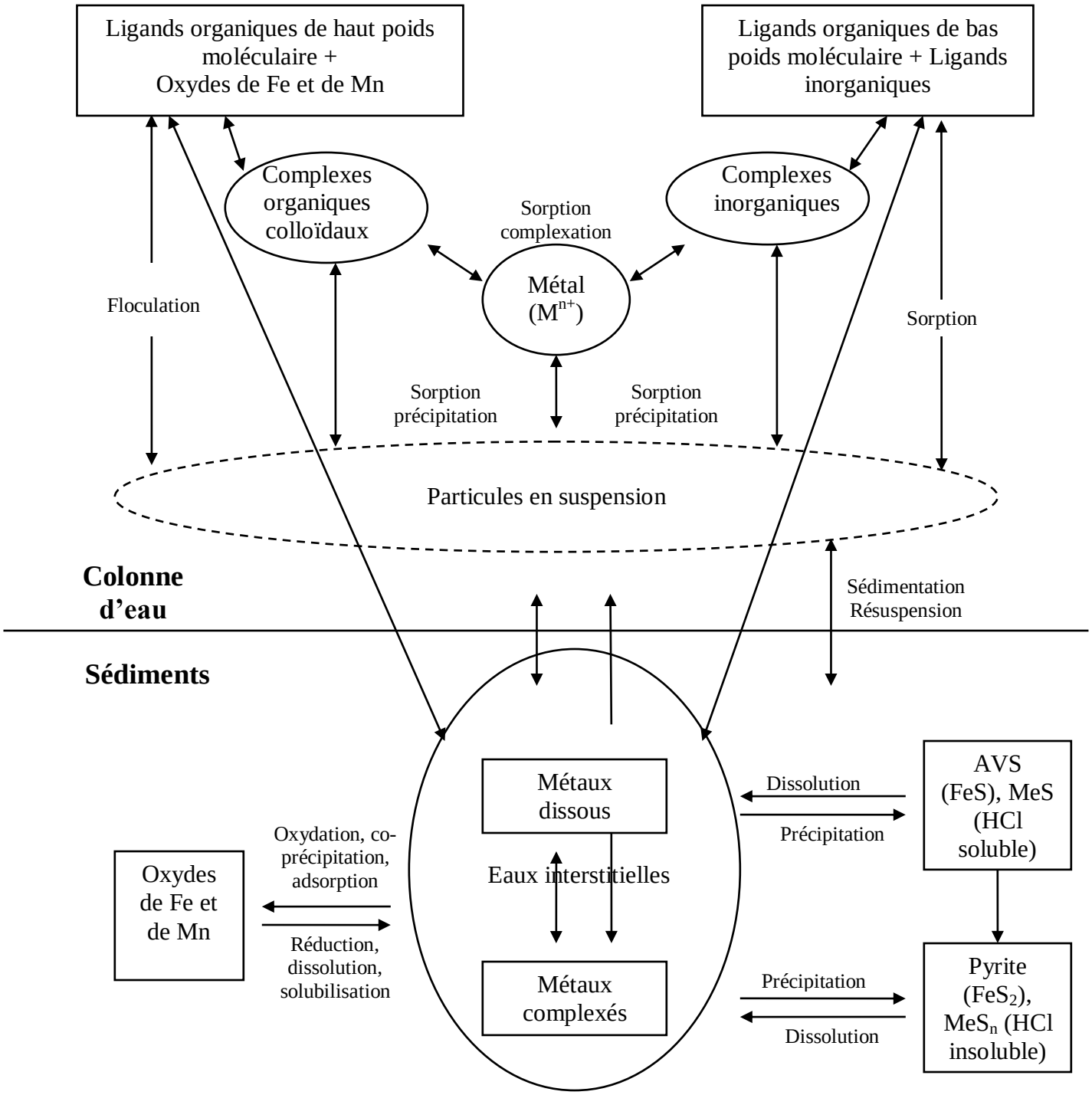


Figure II.1. Modèle conceptuel du cycle des métaux trace dans les eaux de surface et les sédiments côtiers, présenté en tenant compte des principaux supports de ces métaux (les oxydes de Fe et de Mn et les sulfures) (d'après Audry, 2003 et Burdige, 2006).

Outre son rôle dans le remaniement des sédiments et dans l'oxydation de la matière organique, la macrofaune benthique peut perturber profondément le cycle des ETM en se nourrissant du milieu sédimentaire. Ainsi, le suc digestif de ces organismes benthiques est

capable de dissoudre certains ETM comme le Cu (98% de la teneur du sédiment), cette dissolution est faible pour le Pb et le Cd (0.3% de la teneur du sédiment) (Lawrence *et al.*, 1996). Les ETM ainsi mobilisés du sédiment peuvent s'accumuler dans les organismes marins et se bioconcentrer tout le long de la chaine trophique jusqu'à l'Homme.

II.4. Le Plomb

II.4.1. Réactivité chimique

Le Pb appartient au groupe IV A du tableau périodique. Il a deux états d'oxydation stables le Pb (+II) et le Pb (+IV). Il est capable de remplacer l'ion K^+ dans les réseaux cristallins silicatés et le Ca^{2+} dans les carbonates et les apatites. Son minerai principal est le PbS (Leocoanet, 2000).

Le plomb est un métal qui a une très forte affinité pour la matière particulaire et son adsorption sur la matière organique constitue le processus le plus important qui favorise sa sorption. En outre, le Pb libéré par l'altération est largement adsorbé sur les limons et les argiles (Callender, 2003). L'adsorption du Pb avec les oxydes et les oxyhydroxydes de Fe et de Mn dépend des caractéristiques physiques de ces oxydes telles la surface spécifique et la cristallinité ainsi que de la composition de la phase aqueuse (pH, Eh, complexation, présence de cations compétitifs).

Lion *et al.* (1982) ont démontré que l'adsorption du Pb sur les oxydes de Fe augmente avec le pH. Dans une étude plus récente sur la réactivité du Fe et du Pb et leur cycle dans un milieu lacustre, Taillefert *et al.* (2000) ont montré que le Pb dissous est entraîné vers les sédiments du fait de son inclusion dans des complexes résultant de l'agrégation des substances organiques polymériques avec des hydroxydes de Fe hydratés formés dans la colonne d'eau au niveau de la transition oxique-anoxique.

Les carbonates peuvent être aussi une phase importante pour l'adsorption du Pb quand le milieu est pauvre en matière organique et en oxydes de Fe et de Mn (Li *et al.*, 2001).

Malgré sa réputation d'être solidement lié aux particules sédimentaires, le plomb peut être remis en solution lors de la dégradation des phases auxquelles il est associé (voir paragraphe IV.3). Une remobilisation du Pb a été mise en évidence à l'interface eau-sédiment d'un milieu lacustre du fait de la réduction des oxyhydroxydes de Fe et de la redissolution des complexes Fe-EPS (Substances Polymériques Exocellulaires) (Taillefert *et al.*, 1997 ;

Taillefert *et al.*, 2000). Cette dissolution des oxydes de Fe et Mn ainsi que la dégradation aérobie de la matière organique sont les principaux facteurs contribuant à la remise en solution du Pb dans les sédiments (Gobeil et Silverberg, 1987).

En dépit de cette mobilité partielle du Pb, on peut toujours considérer les sédiments comme puits géochimiques pour le Pb surtout que la contribution du Pb diagénétique dans la phase solide du sédiment varie entre 0.3 et 20% du Pb mesuré et ne modifie que légèrement le profile du Pb historique (Gallon *et al.*, 2006).

En effet, l'étude des profils verticaux du Pb dans les sédiments marins permet de clarifier l'historique des dépôts du Pb dans un milieu marin donné. D'une manière générale, il s'avère que les niveaux les plus profonds de carottes sédimentaires, correspondant à des dépôts pré-industriels, présentent des concentrations en plomb de 5 à 20µg g^{-1} comparables aux teneurs du Pb dans les carbonates et le grès et dans certaines roches sédimentaires argileuses et sablonneuses (tableau II.1). En outre, les couches sédimentaires superficielles sont souvent plus riches en Pb et il n'est pas rare de rencontrer des sédiments des plateaux continentaux ayant des concentrations de l'ordre de 50 µg g^{-1} et dépassant quelquefois 100 µg g^{-1} (Cossa *et al.*, 1993), indiquant un enrichissement d'origine anthropique.

II.4.2. Toxicité

L'intoxication au plomb est connue depuis l'époque des romains. Elle conduit au saturnisme (anémie, troubles digestifs, atteinte du système nerveux). Dès lors plusieurs intoxications dues au Pb sont apparues suite à la consommation d'eau venant de tuyauterie en plomb ou à cause de la présence de peinture contenant du plomb (Nakhlé, 2003).

Les concentrations létales du Pb varient selon les espèces tout en notant que quelque soit l'espèce ou le paramètre toxicologique considéré, la toxicité du plomb tétra-éthylé (composé utilisé comme additif dans les essences) est beaucoup plus élevée que celle du plomb sous forme de sel minéral (Amiard *et al.*, 1982).

II.5. Le Cadmium

II.5.1. Réactivité chimique

Le Cd appartient au groupe IIB de la classification périodique. Il est souvent

géochimiquement lié au zinc dans les minéraux selon un rapport qui se situe entre 1/100 et 1/1000 (Chizhikou, 1966). Le Cd forme des composés solubles très stables avec les ions chlorures (Simpson, 1981).

La sorption du Cd est un phénomène capital dans sa biogéochimie, qu'elle implique des ligands organiques ou inorganiques (oxydes, argiles, carbonates, etc.) (Pickering, 1980).

Tableau II.1. Teneurs du Pb et du Cd (tirées de Callender, 2003), avec ajout des concentrations du Pb et du Cd dans les grès, les carbonates, les roches sédimentaires argileuses et sablonneuses et dans les sédiments marins.

Matériel	**Pb (µg g^{-1})**	**Cd (µg g^{-1})**	**Références**
Croûte terrestre	17	0.1	Li (2000)
Sols	26	0.1	Li (2000)
Boues des rivières	23	0.6	Govindaraju (1989)
Boues hémipélagiques	23	0.2	Li (2000) ; Chester (2000)
Grès	5-10	0.5	Kabata-Pendias et Pendias (1992)
Carbonates	3-10	0.035	Kabata-Pendias et Pendias (1992)
Roches sédimentaires argileuses et sablonneuses	18-25	0.22-0.3	Kabata-Pendias et Pendias (1992)
Sédiments des estuaires	54	1.2	Alexander *et al.* (1993) ; Anikiyev *et al.* (1993) et Hanson (1997)
Sédiments marins	17-188	0.06-1.22	Cuong et Obbard (2006)

Des études établies par Murray et Meinke (1974) ont montré que la sorption du Cd sur le matériel particulaire diminue lorsque ce dernier est riche en phosphate. La compétition avec d'autres ions comme le Ca, Co, Cu, Ni et Pb peut inhiber l'adsorption du Cd. C'est le cas de

son adsorption sur les hydroxydes de Fe où il y a une forte compétitivité avec le Ca (Cowan *et al.*, 1991).

La libération du Cd qui coprécipite avec les oxydes de Fe amorphes nécessite une attaque acide. Cela s'oppose au comportement de la majorité des ETM qui comme le Pb, coprécipité avec des oxydes de Fe amorphes, se libèrent par réduction (Gomez Ariza *et al.*, 2000).

Contrairement au Hg et Pb, le Cd ne forme pas des liaisons stables avec le carbone. Il se trouve le plus souvent dans les sédiments oxiques adsorbé et/ou lié aux carbonates (Yuan *et al.*, 2004).

Dans un milieu anoxique, le Cd, comme le Pb, forme des sulfures métalliques fortement insolubles et cela avant la formation du FeS ce qui limite son adsorption ou sa coprécipitation avec la pyrite (Morse et Luther III, 1999).

La teneur moyenne en cadmium des sédiments marins se situe autour de 0.2 µg g^{-1} (Cossa et Lassus, 1989). Ces concentrations sont comparables aux teneurs du Cd dans la croûte terrestre et dans les roches sédimentaires argileuses et sablonneuses (Tableau II.1). En outre, des teneurs faibles de Cd (0.035 µg g^{-1}) sont détectées dans les carbonates, ces concentrations sont beaucoup plus faibles que celles obtenues dans les grès (0.5 µg g^{-1}) (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

II.5.2. Toxicité

Le cadmium très toxique est à l'origine de la maladie Itai-Itai apparue au Japon (1950) suite au déversement du Cd dans les eaux d'une rivière et dont les principaux symptômes sont des fortes douleurs dans les os avec la fragilisation de ceux-ci (Nakhlé, 2003).

En effet, comme le Pb, le Cd à l'état élémentaire n'est pas toxique. Mais c'est sa présence à l'état ionique qui lui facilite le passage dans le sang des organismes vivants et par la suite, entraîne des effets toxiques au niveau des différentes cibles notamment des poumons, des reins et des os. Actuellement, le Cd est classé comme cancérigène chez l'Homme contribuant, entre autres, aux cancers bronchiques (Picot, 2003).

II.6. Notion de " Spéciation chimique "

Le terme spéciation a été largement utilisé dans la chimie des sols et des sédiments et cela

pour (i) signaler un processus identifiant et quantifiant les formes et les phases présentes dans un matériel, les espèces chimiques définies fonctionnellement, opérationnellement ou correspondant à un composé spécifique ou à un état d'oxydation d'un élément, et (ii) pour décrire le taux et la nature des espèces, des formes et des phases présentes (Ure, 1990). Ensuite, la spéciation a été définie comme étant la détermination d'une forme spécifique (monoatomique ou moléculaire) ou bien la configuration selon laquelle un élément peut être présent dans un groupe d'atomes correspondant à différentes matrices (Hetland *et al.*, 1991). Afin de s'affranchir de l'ambigüité, l'Union International de la Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) a défini séparément la spéciation et l'analyse de spéciation.

La spéciation d'un élément ou tout simplement -spéciation- est la distribution d'un élément suivant des espèces chimiques définies dans un système donné (composition isotopique, état d'oxydation, complexes organiques et inorganiques, complexes organométalliques, complexes macromoléculaire).

Tandis que l'analyse de spéciation est l'activité analytique d'identification et de mesure de la quantité d'une ou de plusieurs espèces chimiques individuelles dans un échantillon (Templeton *et al*., 2000). Donc, pour déterminer la spéciation d'un élément, il faut déterminer toutes les formes chimiques selon lesquelles il est présent dans un milieu donné, ce qui est très difficile d'autant plus que l'analyse d'une forme chimique modifie et déstabilise souvent les autres formes chimiques présentes.

Or, dans l'environnement, les ETM se trouvent sous différentes formes chimiques et la mesure de la concentration totale de ces ETM ne suffit pas pour déterminer leur biodisponibilité et leur toxicité. Ces faits expliquent l'intérêt majeur qui est donné à la quantification de certaines formes chimiques biodisponibles ou très toxiques comme le MeHg (espèce chimique *sensus stricto*) et à la détermination des fractions des ETM mobiles capables de s'accumuler dans les organismes vivants, voire de modifier leur fonctionnement. Dans ce dernier cas les méthodes analytiques appliquées mesurent la fraction de l'élément qui passe dans un réactif donné d'où l'apparition du terme "fractionnement" et "élément trace extractibles" (Ure *et al.*, 1993 ; Quevauviller, 2002).

II.7. Fractionnement cinétique versus extraction séquentielle

La spéciation des métaux dans les sédiments marins est peu connue à cause de la complexité

du milieu sédimentaire (réaction d'oxydo-réduction, modification des apports, bioturbation et bioirrigation) (Cossa, 2006).

Les méthodes d'analyses de spéciation chimique d'ETM associés à la phase solide du sédiment peuvent être classées en deux groupes :

II.7.1. Extractions simples

Il s'agit de méthodes basées sur le lessivage du sédiment à l'aide d'un seul réactif d'extraction. Ces méthodes sont définies comme étant du "fractionnement fonctionnel" car elles séparent les métaux selon leur fonction (biodisponibilité, mobilité, cations échangeables) (Ure *et al.*, 1993).

Ce genre d'extractions s'effectue à l'équilibre et permet de donner une idée sur la disponibilité chimique des métaux et sur leur réactivité vis-à-vis de l'augmentation de la salinité, du changement de l'acidité ou en présence d'un agent complexant (Teun van Elteren et Budic, 2005). Ainsi, l'étude comparative établie sur des sédiments fluviaux par Leleyter et Baraud (2005) a montré que l'HCl 0.2M et l'EDTA 0.05M sont des solvants plus agressifs vis-à-vis du Pb et du Cd que les sels comme le $MgNO_3$ 1M. Ces auteurs ont également montré que pour les sédiments marins le Pb est plus abondamment extrait par l'EDTA (50-85%).

Ces extractions permettent aussi d'estimer l'origine des ETM extraits (naturelles ou anthropiques) d'autant que le Pb extrait par des acides dilués (HNO_3 et/ou HCl) s'est révélé de signatures isotopiques comparables à celles correspondant au Pb d'origine anthropique (Graney *et al.*, 1995).

Ces extractions simples ont été largement appliquées à des échantillons de sols. Comme solvant d'extraction, l'eau a été utilisée pour mobiliser la fraction la plus disponible du Cd. des solutions salines comme le $CaCl_2$ 0.05M et le $NaNO_3$ 0.1M sont utilisées respectivement pour l'extraction du Cd et du Pb liés au sol en position d'échange ionique (Sahuquillo, 2003). Pour l'extraction du Cd et du Pb se trouvant dans des complexes organiques ou organométalliques, des agents complexants comme l'EDTA 0.05M sont utilisés. Pour la mobilisation de la fraction de métaux liée aux carbonates, le CH_3COONa 1M à pH=5 est utilisé et pour l'extraction des métaux associés aux oxydes de Fe et de Mn, le $NH_2OH.HCl$ 0.5M à pH=1.5 est utilisé (Rao *et al.*, 2008). Des comparaisons entre les laboratoires ont conduit à l'élaboration des échantillons de référence certifiés pour l'extraction des métaux

trace se trouvant dans les sols par EDTA, DTPA et par l'acide acétique (Quevauviller, 2002).

Les extractions simples sont utilisées en science du sol pour estimer la fraction biodisponible d'un ETM, d'autant que des corrélations ont été trouvées entre les quantités d'ETM extraites par des solvants comme le $CaCl_2$ 0.01M, le $NaNO_3$ 0.1M, le NH_4OAC 1M et le NH_4Cl 1M et celles contenues dans les plantes (Krishnamurti *et al.*, 2000; Menzies *et al.*, 2007). Or, ce genre d'étude n'a pas été établi pour les sédiments marins ce qui empêche toute simulation entre les concentrations extraites et celles biodisponibles.

L'absence des méthodes d'extraction simples certifiées pour les sédiments, la non spécificité des solvants d'extraction et par la suite la difficulté de corréler entre ce qui est extrait et une phase bien déterminée du sédiment ainsi que le risque d'avoir des extractions incomplètes selon le rapport v/m (v : volume du solvant d'extraction et m : masse du sédiment), constituent des handicaps majeurs pour ces méthodes (Quevauviller, 2002; Teun van Elteren et Budic, 2004).

II.7.2. Extractions séquentielles

Les extractions séquentielles sont basées sur l'utilisation successive de plusieurs réactifs afin de dissoudre l'une après l'autre les différentes phases géochimiques du sédiment ou du sol. Cette technique est la plus utilisée pour obtenir des informations sur la distribution des ETM, dont le Pb et le Cd, dans les différentes phases géochimiques des sédiments (Serif *et al.*, 2000 ; Ngiam et Lim, 2001 ; Yuan *et al.*, 2004).

L'application des extractions séquentielles a permis d'établir des corrélations entre des quantités mobilisées à partir de certaines phases géochimiques et la fraction biodisponible de certains ETM, e.g. des corrélations positives significatives sont obtenues entre la fraction échangeable du Cd et les quantités de Cd assimilés par des organismes benthiques *Ruditapes philippinarum* (Fan et Wang, 2001).

La comparaison des profils verticaux des éléments extraits par différents solvants a assuré une meilleure compréhension des processus diagénétiques dans les sédiments (Clark *et al.*, 2000) et la combinaison de l'extraction séquentielle à des études isotopique (Li *et al.*, 2001 ; Bacon *et al.*, 2006) a permis d'identifier l'origine du Pb associé aux différents compartiments du sédiment ou du sol.

Plusieurs types d'extractions séquentielles des ETM (à l'excepté du Hg) dans les sédiments, ont été utilisés dans la littérature (tableau II.2) dont le protocole proposé par Tessier *et al.* (1979) qui a été largement appliqué et qui a subit plusieurs modifications (Rauret, 1998). L'utilisation de ce protocole expérimental permet de différencier les métaux extraits comme échangeables, liés à des carbonates, liés ou adsorbés sur des oxydes de Mn et des oxydes de Fe, associés à des sulfures ou à la matière organique et liés à du matériau lithogénique (oxydes insolubles, silicates). Son application a donné d'importantes informations sur la distribution géochimique du Pb et du Cd dans les sédiments. D'après Fan *et al.* (2002), 30 à 50% du Pb sont liés aux oxydes de Fe et du Mn et 20 à 40% sont liés aux carbonates, le pourcentage du Pb dans la fraction échangeable est très réduit (1-2%). Ces teneurs sont semblables à celles obtenues par Stone et Droppo (1996) qui en plus ont signalé une augmentation de la biodisponibilité potentielle du Pb (fraction du Pb en position d'échange cationique et/ou adsorbée sur des oxydes de Fe et de Mn et des carbonates ou complexée avec de la matière organique) avec la diminution du diamètre des particules sédimentaires. Li *et al.* (2001) ont trouvé que la partition du Pb entre les phases de l'extraction proposée par Tessier *et al* (1979) dépend, outre de la nature des sédiments, de l'ampleur de la contamination des sédiments étudiés. Ainsi, au niveau des sites éloignés de la pollution anthropogénique, l'association du Pb aux différentes phases s'est revélée selon l'ordre : résiduel > oxyde de Fe et de Mn > organique > carbonate > échangeable, or le Pb au niveau des sites les plus pollués devient plus associé aux oxydes de Fe et de Mn.

Dans les sédiments anoxiques de la mer Noire, 45 à 79% du Pb est liée à la fraction oxydable (matière organique et sulfures) et 20 à 54% est lié à la fraction carbonatée (Kiratli et Ergin, 1996). Le Cd est plus associé à la phase carbonatée dans les sédiments carbonatés d'une rivière adriatique où l'étude de la fraction résiduelle s'est avérée inutile (Surijia et Branica, 1995).

Le caractère opérationnel des résultats de ces extractions et qui sera détaillé ultérieurement ainsi que le besoin de réaliser des comparaisons entre les sédiments, ont poussé le Bureau européen des Communautés de Références (BCR) (appelé actuellement Standards Measurements and Testing Programme) à harmoniser une extraction séquentielle à trois étapes et à établir un matériel sédimentaire de référence le CRM 601 utilisé pour les métaux (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) (Quevauviller, 1998; 2002).

Tableau II.2. Tableau des procédures d'extractions séquentielles et des phases discriminées par chaque étape de l'extraction (d'après Clark *et al.* (2000) avec ajout de l'extraction proposée par Kersten et Forstner (1986).

Echangeable	Adsorbé, Carbonates	Oxydes de Mn	Organique soluble	Oxihydroxydess de Fe amorphes	Oxydes de Fe cristalline	Sulfures et matière organique	Résiduelle (silicate)	a
	NaOAc à pH 5				Citrate dithionate tamponné	H_2O_2	Séparation selon la taille des particules	1
		$NH_2OH.HCl$ 1M dans HNO_3 0.01M		$NH_2OH.HCl$ 0.25M / HCl	Citrate dithionate tamponné	$KClO_3$-HCl-HNO_3	HF-HNO_3	2
NH_4OAc 1M à pH 4.5		$NH_2OH.HCl$ 0.1M dans NH_4OAc 1M		$NH_2OH.HCl$ / HCl à pH 4.5		H_2O_2 / NH_4OAc	HF	3
$MgCl_2$ 1M à pH 7	NaOAc 1M à pH 5			$NH_2OH.HCl$ 0.04M dans HOAc 25%		H_2O_2-HNO_3	HF-$HClO_4$	4
			NaOCl à pH 9.5	$(NH_4)_2C_2O_4$ 0.175M dans $H_2C_2O_4$ 0.1M à pH 3.3	Citrate dithionate tamponné		$HClO_4$-HNO_3	5
HOAc 1M		$NH_2OH.HCl$ 1M dans HNO_3 0.01M		$NH_2OH.HCl$ 0.25M dans HOAc 25%		H_2O_2 / NH_4OAc dans HNO_3 6%	HF-HNO_3-$HClO_4$	6
NH_4OAc 1M à pH 8.3	NH_4OAc 1M à pH 4.8	$NH_2OH.HCl$ 1M pH 2 HOAc		$H_2C_2O_4$ tamponné 0.1M		H_2O_2 30%, pH 2 (HNO_3 0.02M)	HNO_3 14.5M	7
NH_4OAc 1M à pH 4.5		$NH_2OH.HCl$ 0.1M à pH 4.5		$(NH_4)_2C_2O_4$ 0.175M dans $H_2C_2O_4$ 0.1M à pH 3.3	$(NH_4)_2C_2O_4$ 0.175M dans $H_2C_2O_4$ 0.1M sous UV		HF-HCl	8
		$NH_2OH.HCl$ 0.1M	NaOCl	$NH_2OH.HCl$ 0.25M/HCl	$NH_2OH.HCl$ 1M dans HOAc 25%		HNO_3	9
NH_4OAc 0.1M à pH 4.5		$NH_2OH.HCl$ 0.1M à pH 2.5		$(NH_4)_2C_2O_4$ 0.175M dans $H_2C_2O_4$ 0.1M à pH 3.3 à l'obscurité	$(NH_4)_2C_2O_4$ 0.175M dans $H_2C_2O_4$ 0.1M sous UV		HF-HNO_3-HCl	10
NH_4OAc 1M	NaOAc 1M, pH 5			$NH_2OH.HCl$ 0.04M dans HOAc 25%		H_2O_2 30%	HF-HNO_3-$HClO_4$	11
$Mg(NO_3)_2$ 1M à pH 7	NaOAc 1M à pH 5	$NH_2OH.HCl$ 0.1M dans HNO_3 0.01M	$Na_4P_2O_7$ 0.1M à pH 10	$(NH_4)_2C_2O_4$ 0.2M dans $H_2C_2O_4$ 0.1M à pH 3.3 à l'obscurité	$(NH_4)_2C_2O_4$ 0.2M dans $H_2C_2O_4$ 0.1M à pH 3 avec HOAc 0.1M	H_2O_2 30% - HNO_3 avec $Mg(NO_3)_2$ dans HNO_3 20%	HF-$HClO_4$	12
$BaCl_2$ 0.1M/ NH_4Cl	NaOAc 1M à pH 5				Citrate dithionate tamponné	HNO_3-HCl		13

[a] Références : **1** Rose et Suhr, 1979; **2** Chao et Theobald, 1976 ; **3** Gatehouse *et al.*, 1977; **4** Tessier *et al.*, 1979; **5** Hoffman et Fletcher, 1978; **6** Filepek et Theobald, 1981 ; **7** Kersten et Forstner, 1986; **8** Sondag, 1981 ; **9** Cardoso-Fonseca et Martin, 1986; **10** Bogle et Nichol, 1981; **11** Kitano et Fujiyashi, 1980 ; **12** Krishnamurti *et al.*, 1995; **13** Clark, 2000 .

La méthode d'extraction BCR sépare les ETM en trois groupes i) ceux qui sont échangeables, dissous dans l'eau ou dissous dans l'acide acétique, ii) ceux qui sont adsorbés sur des oxydes de Fe et de Mn (fraction réductible par action du $NH_2OH.HCl$ ou un autre agent réducteur) et iii) ceux qui sont liés à la matière organique ou aux sulfures (fraction oxydable par H_2O_2 ou un autre agent oxydant). Cette méthode a été améliorée et une étape supplémentaire pour l'analyse du résidu dans lequel le métal est fortement associé à des structures cristallines est ajoutée (Sahuquillo *et al.*, 1999). Le BCR-701 est un sédiment lacustre utilisé comme matériel de référence certifié pour valider la méthode ainsi modifiée. L'application de l'extraction BCR à quatre étapes a permis à Tuzen (2003) de montrer que la fraction la plus importante du Pb (54%) se trouve dans la fraction oxydable des sédiments d'une rivière en Turquie. Par contre, 56 à 62% du Pb se trouve lié à la fraction résiduelle des sédiments de Singapore (The Cuong et Obbard, 2006). Dans la même étude, le Cd qui est plus mobilisable que le Pb, se trouve le plus (33%) dans la fraction soluble dans l'acide pour certains sites et pour d'autres, il est plus lié à la fraction oxydable (50%), il est presque absent dans la fraction réductible. Au niveau des sédiments côtiers de l'Espagne, 15 à 56 % du Cd est lié à la fraction acido-soluble et 60% du Pb se trouve lié à la fraction résiduelle (Morillo *et al.*, 2004).

Des corrélations établies entre le Pb et le Cd extraits par la méthode BCR et le taux total du Fe-Mn ont montré une grande influence du taux de Fe et de Mn sur la distribution du Cd dans la fraction réductible et du Pb dans la fraction oxydable. La distribution du Pb et du Cd dans la fraction réductible est positivement corrélée à celle du carbone organique (Yuan *et al.*, 2004).

Ces résultats montrent la complexité du milieu sédimentaire et des associations des ETM (Pb et Cd) à ses differentes phases géochimiques.

L'application de la méthode d'extraction BCR sur des sédiments méditerranéens calcaires (Guevara-Riba *et al.*, 2004) a montré que les changements dans l'acidité du milieu (ajout CH_3COOH 0.11M) peuvent mobiliser 10% du Pb et 30-50% du Cd, la mobilisation de 60-70% de Cd et de 80-90% du Pb s'effectue dans des conditions réducteurs et acides (CH_3COOH 0.11M+ $NH_2OH.HCl$ 0.5M).

Usero *et al.* (1998) ont comparé la méthode d'extraction adoptée par le BCR à deux autres méthodes : celles de Tessier *et al.* (1979) et de Kersten et Forstner (1986). Ils ont trouvé que

les concentrations totales du Pb extrait par ces trois méthodes sont semblables (~180mg Kg^{-1}) mais les différences résident dans la distribution du Pb suivant les différentes phases géochimiques.

Le taux de Pb extrait à partir de la fraction soluble dans l'acide selon la méthode de Kersten et Forstner (1986) est presque le double de celui extrait à partir de la même fraction selon les deux autres méthodes. Le taux du Pb correspondant à la fraction réductible est le plus important lors de l'application de la méthode proposée par Tessier *et al*. (1979) et celui extrait à partir de la fraction oxydable est plus importante selon la méthode de Kersten et Forstner (1986). Par contre selon la méthode d'extraction BCR, 72% du Pb se trouve dans la fraction résiduelle et la fraction la moins abondante correspond à la phase soluble dans l'acide.

Par la suite, nous pouvons clairement remarquer le caractère opérationnel de ces méthodes d'extractions séquentielles qui sont très souvent critiquées dans la littérature. En effet, ces méthodes aboutissent à la quantification d'un élément dans une phase donnée, cette phase pouvant être mal définie ou la procédure "insuffisamment spécifique" (Ure *et al.*, 1993). Le manque de sélectivité des réactifs (Rauret, 1998; Gomez Ariza *et al.*, 2000), les risques de réadsorption des métaux extraits ou de précipitation des complexes formés avec les solvants sur la phase solide du sédiment constituent leurs principaux inconvénients (Nirel et Morel, 1990 ; Yousfi et Bermond, 1997). Outre les problèmes déjà cités, ces extractions restent toujours incomplètes à cause de l'insuffisance des calculs thermodynamiques et de l'absence de l'aspect cinétique indispensables pour toute modélisation (Tack et Verloo, 1995). Ajoutons le fait que ces extractions s'effectuent à l'équilibre, condition qui est loin d'être atteinte dans l'environnement.

Ces multiples handicaps des extractions séquentielles nous ont poussé à adopter une autre approche pour l'étude de la mobilité du Pb et du Cd dans nos sédiments, il s'agit de l'approche cinétique.

II.7.3. Approche cinétique

7.3.1. Introduction

Il s'agit d'une approche basée sur l'étude de la cinétique d'extraction des éléments à partir du sédiment ou du sol, à l'aide d'un seul réactif d'extraction. Elle permet, par application

des modèles cinétiques, de donner une meilleure compréhension de la labilité relative des complexes métalliques se trouvant dans la phase solide des sédiments ou des sols (Manouchehri, 2006).

Jusqu'à présent, l'application de cette approche cinétique sur les sédiments est resté limitée. Les premières études qui sont apparues correspondaient au suivi de la cinétique de désorption des ETM des sédiments des rivières (Yu et Klarup, 1994 ; Lin et Chen, 1998) et qui a permis de modéliser la mobilité des ETM dans ces sédiments. Plus récemment, Fangueiro *et al.* (2002 et 2005) ont établi un protocole expérimental optimal pour l'étude du fractionnement cinétique des ETM des sédiments et ont également appliqué différents modèles pour la modélisation des courbes cinétiques obtenues.

L'étude de la cinétique de l'oxydation des sédiments anoxiques en présence d'un excès d'EDTA a permis un fractionnement géochimique des ETM contenus dans ces sédiments. En effet, les fractions de métaux rapidement oxydées par l'EDTA se sont révélées associées au FeS amorphes et les fractions de métaux lentement oxydées correspondant à d'autres sulfures métalliques comme CuS, PbS et ZnS (Vanthuyne et Mayes, 2006).

7.3.2. Réactifs utilisés

Les réactifs les plus utilisés dans les fractionnements cinétiques sont les acides et les agents complexant comme l'EDTA (éthylène diamine tétra acétate) et le NTA (acide nitrilotriacétique), le citrate, le chlorure d'ammonium et le nitrate d'ammonium (Krishnamurti *et al.*, 1999).

L'EDTA est un agent chélatant synthétique qui forme des complexes forts avec les métaux à l'aide de ses groupements donneurs d'électrons qui se lient aux cations métalliques par des liaisons de coordination formant ainsi des structures cycliques dites "chélates". Par la suite, il est fortement utilisé pour la mobilisation des métaux dans les sédiments et dans les sols (Nowak *et al.*, 2001).

Dans la chimie des sols, l'EDTA a été utilisé à plusieurs reprises dans la littérature, dans la dépollution de sites contaminés (Davis et Singh, 1995 ; Zeng *et al.*, 2004), dans la procédure d'extraction séquentielle normalisée établie par le Programme de Tests et Mesures Standards (Quevauviller *et al.*, 1998), comme modèle de ligands naturels pouvant expliquer le transfert des ETM de la solution du sol aux plantes (Bermond *et al.*, 2005; Manouchehri, 2006).

Il est également utilisé dans d'autres études où la fraction du métal extraite du sol par

l'EDTA est considérée comme la fraction maximale pouvant être mobilisée en présence d'un complexant, aidant ainsi à prédire les risques à long-terme (Labanowski *et al.*, 2007).

Pour les sédiments, l'EDTA est utilisé dans les fractionnements cinétiques de certains métaux (Yu et Klarup, 1994 ; Fangueiro *et al.*, 2002) et dans plusieurs études visant à mobiliser des ETM adsorbés sur des compartiments du sédiment (Davis et Updhyaya, 1996 ; Bordas et Bourg, 1998). L'EDTA est également largement utilisé dans la photographie, la fabrication du textile et les détergents.

Ces études ont montré que selon le pH et la concentration de la solution d'EDTA, les ETM comme le Cd, le Pb et le Cu peuvent être désorbés ou au contraire peuvent s'adsorber avec l'EDTA sur la phase solide du sédiment. D'autre part, la présence de cet agent complexant peut toujours dans certaines conditions de concentration (EDTA en excès) et de pH (neutre) complexer les métaux dissous et par suite jouer un rôle dans la dépollution des sédiments (Fangueiro, 2004).

En fait, l'EDTA est capable d'extraire les métaux se trouvant dans des produits organiques et organométalliques insolubles, les métaux inclus dans les oxydes ou associés à des minerais argileuses ainsi que les métaux adsorbés sur des composés inorganiques (Paya-Perez *et al.*, 1993). D'après Nowak *et al.* (2001), l'EDTA peut augmenter la concentration des métaux dissous par deux méthodes (i) en dissolvant la phase solide (e.g. formation des complexes Fe(III)EDTA) et (ii) par la remobilisation des métaux adsorbés ou précipités sur la phase solide du sédiment. Son pouvoir complexant, qui varie selon le métal extrait et la nature du sédiment, est très faible avec les métaux se trouvant dans certaines structures minérales silicatées (Fangueiro *et al.*, 2005). Nowak *et al.* (2001) ont montré que l'EDTA non complexé ajouté sur des sédiments riverains carbonatés, est rapidement transformé en CaEDTA qui, à son tour, remobilise très rapidement certains ETM comme le Zn.

7.3.3. Protocoles appliqués

L'influence du pH et de la concentration d'EDTA sur la cinétique de l'extraction du Cu, Zn, Fe et Mn à partir des sédiments, a été étudiée par Yu et Karup (1994). Ces auteurs ont trouvé que dans des conditions de pH faible (pH<4) et des solutions d'EDTA concentrées (0.05M), les métaux sont abondement extraits à partir des sédiments.

Bordas et Bourg (1998) se sont plus intéressés au temps nécessaire pour que l'extraction atteigne l'équilibre. Ils ont remarqué qu'à pH=7.2, lorsque l'EDTA est en excès par rapport

aux métaux Cu, Pb et Cd présents dans les sédiments, un temps de 8 heures est suffisant pour atteindre un pseudo-équilibre. Or, même après 30h d'agitation, l'équilibre total n'est pas toujours atteint ce qui a été expliqué par des échanges ioniques qui continuent à s'effectuer entre les complexes M-EDTA rapidement formés et les métaux adsorbés sur la phase solide du sédiment. De même, leur étude a montré une corrélation positive importante entre la concentration de métaux extraits et la concentration d'EDTA pour les valeurs inférieures à 2.5 x 10^{-4}M, ce qui n'est pas le cas avec les concentrations supérieures à 2.5 10^{-4}M (Bordas et Bourg, 1998).

Fangueiro *et al.* (2004) ont développé un protocole expérimental pour le fractionnement cinétique par l'EDTA des ETM qui se trouvent dans les sédiments. Ils ont trouvé que les conditions optimales correspondant au maximum d'extraction avec le minimum de variabilité sont les suivantes: [EDTA] = 0.05mol L^{-1}, pH=6 et m/v= 0.15 kg l^{-1} (avec m = masse du sédiment et v = volume de l'EDTA ajouté). L'agitation est effectuée pour des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 h, un flacon étant utilisé pour chaque temps de la cinétique. Ce protocole expérimental sera appliqué ultérieurement dans l'étude de la cinétique de désorption du Pb dans les sédiments de la côte libanaise.

7.3.4. Modèles cinétiques

L'interprétation qualitative et quantitative des fractions de métaux extraits est largement facilitée par l'application des modèles et des équations cinétiques. Les modèles cinétiques qui sont souvent utilisés pour simuler les courbes d'extraction au niveau des sédiments sont le modèle de diffusion, le modèle de réactions multiples de premier ordre, l'équation Elovich et l'équation à deux constantes.

Le modèle de diffusion ou le modèle parabolique :

Dans ce modèle l'étape limitante n'est pas la complexation du réactif d'extraction avec le métal mais c'est la diffusion du complexe ainsi formé à partir d'une surface cylindrique ou à l'intérieur des particules (Crank, 1976).

Il s'agit d'un modèle basé sur la loi de Fick utilisé pour déterminer si des phénomènes de diffusion sont cinétiquement limitants dans l'extraction des métaux trace. Ce modèle est présenté par l'équation 1:

$$\delta C/\delta t = - D(\delta^2 C/\delta r^2 + 2/r\ \delta C/\delta r) \qquad (1)$$

C est la concentration de la substance qui a diffusé à un temps t ; **D** est le coefficient de diffusion correspondant ; **r** le rayon de la particule sédimentaire ; **t** le temps.

Crank (1976) a présenté la quantité de substance étudiée M_t qui entre ou qui quitte une sphère de rayon a et au temps t ainsi :

$$M_t/M_\infty = 1 - 6/\pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} 1/n^2 \exp(-Dn^2\pi^2 t/a^2) \qquad (2)$$

avec M_∞ la quantité de substance étudiée (ou de complexe métal-ligand ML) qui entre ou qui quitte la sphère de rayon a après un temps infini. Crank (1976) a également signalé que pour les premiers temps de la diffusion, l'équation (1) peut être simplifiée ainsi:

$$M_t/M_\infty = k(t)^{1/2}. \qquad (3)$$

Ce modèle de diffusion qui présente l'avantage d'avoir une signification physique claire, s'ajuste bien aux données expérimentales correspondant à l'extraction des ETM (Pb, Cd, Zn et Cu) dans les sédiments pour des temps $0< t <5h$ (Lin et Chen, 1998). Or il n'a pas réussi à donner un bonne simulation de la mobilisation du Pb, du Cd et du Cu à partir des sédiments pour la période d'extraction allant de 0 à 24 h (Yu et Klarup, 1994 ; Fangueiro *et al.*, 2005).

L'équation à deux constantes et l'équation Elovich :

Le modèle cinétique correspondant à l'équation à deux constantes peut être présenté dans l'équation 4 (Kuo et Mikkelsen, 1980):

$$C = A\, t^B \qquad (4)$$

Cette équation peut être linéarisée:

$$\ln C(t) = B \ln t + \ln A \qquad (5)$$

C est la concentration du métal extrait au temps t et A et B sont des constantes.

En outre, l'équation Elovich s'écrit (Halvin et Westfall, 1985):

$$dC/dt = a\, e^{-b} \qquad (6)$$

Avec C la concentration du métal extrait au temps t et a et b sont des constantes

Les deux modèles présentés ci-dessus (Eqn. (4) et (6)) s'ajustent bien aux données expérimentales ($r\sim 0.9$) mais les constantes utilisées n'ont aucune signification physico-chimique (Yu et Klarup, 1994 ; Fangueiro *et al.*, 2005). Ils sont des modèles empiriques utiles dans la prédiction des quantités de métaux extraits à des intervalles de temps non étudiés.

Modèle à deux compartiments :

Le modèle qui a une signification physico-chimique claire et qui s'ajuste souvent aux données d'extraction des ETM dans les sédiments et pour tout le temps de la cinétique jusqu'à atteindre l'équilibre correspond au modèle à deux compartiments (Chen *et al.*, 1998 ; Fangueiro *et al.*, 2005).

En effet, il s'agit d'une version plus simplifiée du modèle de réactions multiples de premier ordre. Dans ce modèle, on suppose l'existence d'une réaction de premier ordre correspondant à la désorption du métal à partir d'un compartiment du sédiment. Et vu la multitude de compartiments dans le sédiment, on devait avoir une multitude de réactions. Or, l'allure des courbes expérimentales (Fig. II.2) obtenues lors de l'extraction de certains ETM comme le Pb, le Cd et le Cu des sédiments (Yu et Klarup, 1994 ; Fangueiro *et al.*, 2005) a permis de limiter le nombre de compartiments à deux : le premier à partir duquel les métaux sont très rapidement extraits et le second à partir duquel les métaux sont plus lentement extraits.

Par la suite, dans le modèle de deux réactions de premier ordre, on suppose l'existence de deux réactions concourantes qui diffèrent par leur vitesse. Chaque réaction du premier ordre correspond à un des deux compartiments déjà cités du sédiment, en supposant toujours que la réaction rapide est presque achevée quand la réaction lente commence (Yu et Klarup, 1994). Les métaux extraits à partir de ces deux compartiments sont considérés par plusieurs auteurs comme représentant une estimation de la fraction potentiellement mobilisable ou biodisponible dans les sols et les sédiments. La fraction de métaux rapidement mobilisable constitue le risque environnemental le plus important (Varrault, 2001 ; Bermond *et al.* 2005 ; Fangueiro *et al.*, 2005 ; Degryse *et al.*, 2006).

Chaque compartiment peut être décrit selon l'équation :

$$dQ_i/dt = k_i(Q_i^0 - Q_i) \qquad (7)$$

Q_i représente la quantité de métaux extraite par gramme du compartiment i au temps t.

Q_i^0 représente la quantité de métaux extraite par gramme du compartiment i à l'équilibre (t = 24h).

k_i la constante de la réaction du premier ordre pour chaque compartiment i.

L'intégration des réactions correspondant aux deux compartiments, en supposant que la désorption du métal à partir d'une fraction est indépendante de l'autre, donne l'équation suivante :

$$Q = Q_1^0(1-\exp^{-k1}t) + Q_2^0(1-\exp^{-k2}t) \qquad (8)$$

L'ajustement du modèle ainsi obtenu aux courbes cinétiques expérimentales par application de la méthode de déconvolution itérative (voir annexe A.1) permet d'obtenir les constantes cinétiques de dissociation k_1 (décrivant les cations à cinétique de désorption rapide) et k_2 (décrivant les cations à cinétique de désorption lente) et de quantifier la fraction du métal rapidement extraite (Q_1^0) et lentement extraite (Q_2^0).

La fraction du métal non extrait estégale à :

$$Q_3^0 = Q_{tot} - Q_2^0 - Q_1^0 \qquad (9)$$

Q_{tot} étant la concentration totale du métal dans les sédiments.

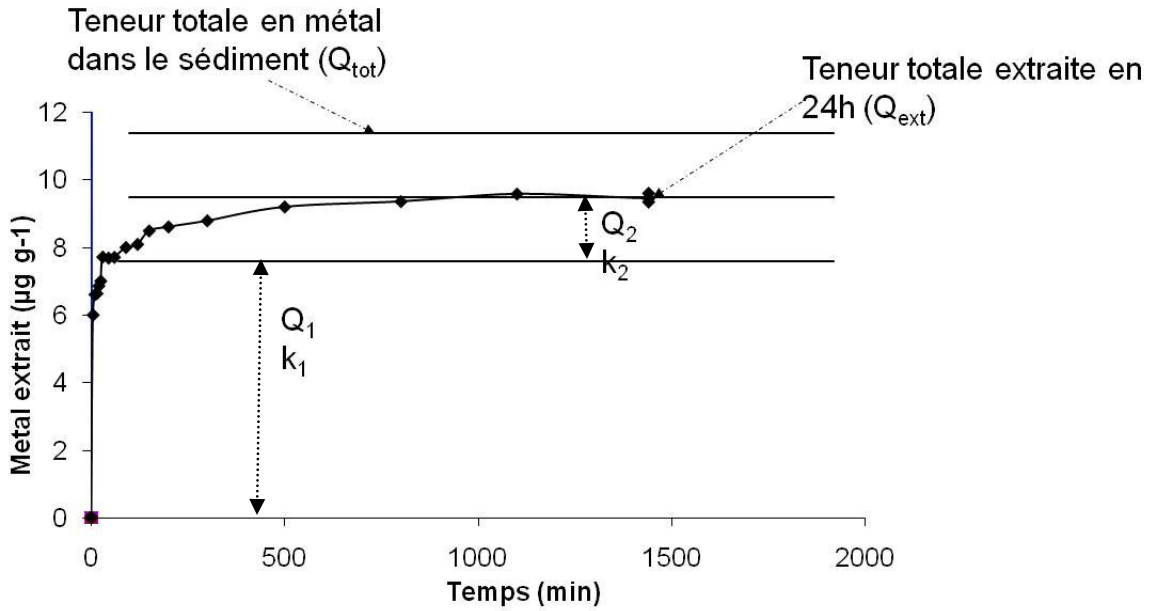


Figure II.2. Illustration des paramètres Q_1, Q_2, Q_3, k_1 et k_2 obtenus par le modèle à deux compartiments à partir d'une courbe d'extraction d'un cation trace donné en fonction du temps.

La validité du modèle à deux compartiments en tant que modèle simulant le fractionnement cinétique des ETM (Pb et Cd) des sols, a été vérifiée par Labanowski *et al.* (2008) qui ont montré graphiquement l'occurrence de deux segments distincts expliquant l'évolution de la vitesse de désorption des ETM (Pb, Cd, Zn et Cu) en fonction du temps (Fig. II.3).

En effet, ces auteurs ont commencé par le calcul de la quantité du métal désorbée par gramme du sol entre deux temps successifs t_{i-1} et t_i

$M_{(t_{i-1} < t < t_i)} = [C_M(t_i) - C_M(t_{i-1})]. v / m$ (10)

$C_M(t)$, v et m représentent respectivement les concentrations du métal extrait au tems t, le volume du solvant et la masse de l'échantillon.

Ensuite, la vitesse de désorption A par unité de temps entre deux temps successifs a été calculée ainsi : $A_{M(t_{i-1} < t < t_i)} = M_{(t_{i-1} < t < t_i)} / t_i - t_{i-1}$ (11)

M est la quantité du métal désorbée par gramme du sol.

La représentation graphique du log ($A_{M(t_{i-1} < t < t_i)}$) en fonction du temps a clairement montré la présence de deux segments linéaires distincts ayant des pentes et des intersections avec l'axe des y différentes (Fig. II.3).

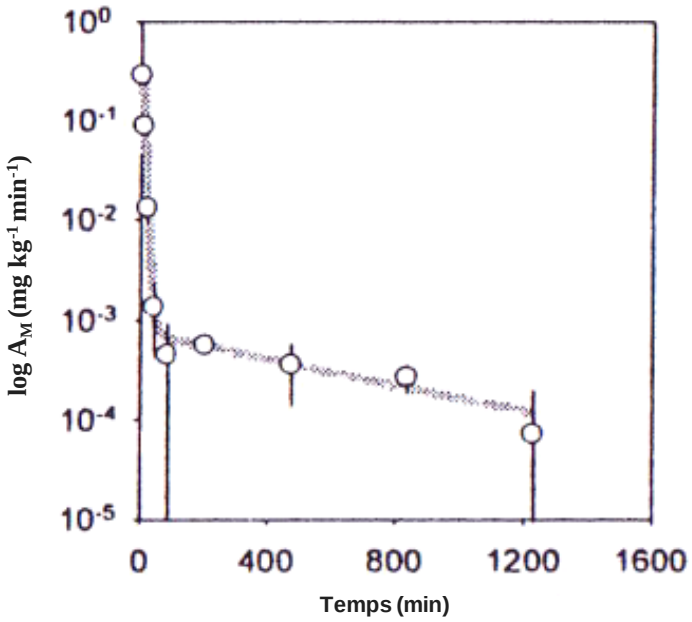


Figure II.3. L'évolution de la vitesse de désorption du Cd par l'EDTA en fonction du temps (tiré de Labanowski *et al.*, 2008).

Cette distinction vérifie la présence de deux compartiments distincts au niveau desquels la vitesse de désorption par unité de temps diminue exponentiellement en fonction du temps. Les vitesses de désorption initiales $A_{M1}(0)$ et $A_{M2}(0)$ ainsi que les constantes cinétiques apparentes λ_{M1} et λ_{M2} correspondant à la désorption d'un ETM des deux compartiments du sol sont déterminées graphiquement à partir des points d'intersection avec l'axe des y et des

pentes des deux segments linéaires respectivement. La quantité de métal extraite de chaque compartiment Q_M sera alors égale au rapport $A_M(0)/ \lambda_M$.

Ce modèle à deux compartiments dont la résolution graphique ou statistique permet l'obtention de paramètres cinétiques facilitant l'interprétation qualitative et quantitative des métaux désorbés, sera ultérieurement utilisé dans le cadre du fractionnement cinétique du Pb des sédiments côtiers du Liban.

II. 8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un état de connaissance sur les ETM, en particulier le Pb et le Cd (leurs sources, leur cycle géochimique, leur réactivité chimique et leur toxicité) ainsi qu'une étude bibliographique concernant les différentes méthodologies de leur extraction de la phase solide des sédiments. Ces données sont indispensables pour une bonne compréhension de l'accumulation des ces ETM dans les sédiments ainsi que des différents processus diagénétiques qui peuvent influencer cette distribution. Notons de même, que l'étude bibliographique des méthodes de fractionnement de ces ETM s'est avérée indispensable surtout que la détermination des teneurs totales du Cd et du Pb dans la fraction solide du sédiment ne permet pas d'évaluer leur mobilité voire leur biodisponibilité.

Le Pb et le Cd sont des ETM qui peuvent être libérés par différents facteurs naturels (l'érosion, volatilisation, volcanisme, etc.) ou anthropogéniques (combustion des carburants fossiles, activités métallurgiques, etc.). Leur réactivité chimique varie selon les caractéristiques du sédiment (Eh, pH, éléments majeurs, etc.) et l'adsorption constitue un phénomène capital dans leur géochimie.

Leur cycle dans les sédiments est largement influencé par l'oxydation de la matière organique et la réduction des oxydes de Fe et de Mn ce qui provoque la mobilisation du Cd et du Pb qui y sont associés. La formation de sulfures de Cd et de Pb joue également un rôle important dans l'intégration de ces ETM dans la phase solide des sédiments anoxiques. Or ces réactions diagénétiques dont l'impact sur les teneurs des ETM (Pb et Cd) dans les sédiments est limité, n'empêchent pas l'utilisation des carottes sédimentaires en tant qu'archives environnementales permettant de dresser l'historique de la contamination en Pb et Cd dans un milieu donné.

La spéciation du Pb et du Cd dans les sédiments marins est peu connue à cause de la complexité de ce milieu naturel. Les extractions simples de ces ETM, à l'aide d'un seul réactif et qui s'effectuent à l'équilibre, sont utilisées pour fractionner les ETM selon leur fonction (biodisponibilité, réactivité chimique, etc.) (Ure *et al.*, 1993).

Les fractions de Pb et de Cd liées aux différentes phases géochimiques sont quantifiées à l'aide des extractions séquentielles. Ces méthodes sont basées sur l'utilisation successive de plusieurs réactifs afin de dissoudre l'une après l'autre les différentes phases géochimiques du sédiment. Elles sont largement critiquées dans la littérature à cause de leur manque de sélectivité, de leur caractère opérationnel et du risque de réadsorption des métaux extraits (Bermond et Malenfant, 1990 ; Yousfi et Bermond, 1997 ; Rauret, 1998 ; Gomez Ariza, 2000 ; Clark *et al.*, 2000).

Un autre fractionnement du Pb et du Cd dans les sédiments est récemment effectué; il s'agit du fractionnement cinétique. Cette approche a l'avantage d'indiquer, en plus des classiques équilibres de distribution, la labilité relative des complexes formés entre les ETM et le sédiment. L'éthylène diamine tétra acétate EDTA à fort pouvoir complexant, est le réactif le plus utilisé pour la mobilisation cinétique des métaux dans les sédiments et dans les sols (Nowak *et al.*, 2001). Dans l'approche cinétique, plusieurs modèles cinétiques sont appliqués pour simuler les données expérimentales. Ces modèles peuvent expliquer le transfert du Pb et du Cd entre la phase solide et la solution du sédiment. Le modèle qui s'ajuste souvent aux courbes d'extractions cinétiques est le modèle à deux compartiments qui répartit les ETM comme le Pb et le Cd en trois fractions, la première rapidement extraite, la deuxième lentement extraite et la troisième inerte.

Le fractionnement cinétique en utilisant l'EDTA comme solvant sera appliqué ultérieurement pour l'étude de la mobilité du Pb dans les sédiments côtiers du Liban.

Chapitre III

Le plomb et ses isotopes dans les sédiments de trois sites côtiers Libanais : identification de ses sources de contamination et de sa mobilité

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats originaux que nous avons obtenus après avoir effectuer des mesures des teneurs de Pb et des rapports isotopiques $^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{206}Pb/^{204}Pb$ et $^{206}Pb/^{208}Pb$ dans les différentes couches sédimentaires d'Akkar, de Dora et de Selaata et dans des extraits d'EDTA. Ces analyses nous ont permis de déceler l'impact des sources anthropiques et des sources naturelles sur les profils verticaux du Pb dans les sédiments et sur la fraction du Pb pouvant être mobilisée par l'EDTA. Ces données sont détaillées dans l'article intitulé "*Lead and its Isotopes in the Sediment of three Sites on the Lebanese Coast: Identification of Contamination Sources and Mobility*".

III.1. Problématique et approche scientifique

Le présent article intitulé "*Lead and its Isotopes in the Sediment of three Sites on the Lebanese Coast: Identification of Contamination Sources and Mobility*" traite de la contamination et des sources du plomb des sédiments de la côte libanaise.

Outre le Pb d'origine naturelle (altération des roches), les sources potentielles du Pb anthropique au Liban sont diverses (combustion des carburants, centrales thermoélectriques, industries de fabrication d'engrais chimiques et de ciments, combustion des déchets ménagères) (Nassif, 2004). Ce Pb libéré dans l'atmosphère est acheminé par transport fluvial et/ou atmosphérique vers la mer. Dans le milieu marin, le Pb a tendance à se complexer avec de la matière organique et/ou s'adsorber sur des argiles et, par la suite, à sédimenter vers le fond (Callender, 2003).

Une fois incorporé aux sédiments marins, le Pb n'est que peu mobilisé; ce piégeage fait des sédiments un milieu intéressant pour retracer l'historique de la contamination.

Les quelques études effectuées jusqu'à présent au Liban sur la contamination par le Pb des sédiments marins ont visé à déterminer les concentrations totales du Pb dans les sédiments superficiels ou dans les eaux interstitielles de certains sites côtiers (Shiber, 1980 ; Nakhlé,

2003 ; Nassif, 2004). En outre, le présent article, vise à i) établir les profils verticaux du Pb total dans des carottes sédimentaires prélevées au niveau de trois sites de la côte libanaise (Akkar, Dora et Selaata), afin d'appréhender la chronologie des apports, ii) tracer les profils verticaux du Pb/Al dans le but de s'affranchir des variabilités liées à la fraction argileuse du sédiment, iii) déterminer les sources du Pb présent dans les sédiments ainsi que les sources du Pb pouvant être mobilisé de ces sédiments.

Le traçage des sources du Pb dans les sédiments est réalisé par analyse des rapports des isotopes stables du Pb $^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{206}Pb/^{204}Pb$ et $^{206}Pb/^{208}Pb$ dans les différentes couches sédimentaires. Cette technique est largement appliquée actuellement pour tracer les sources et les mouvements du Pb dans l'environnement.

En effet, le Pb se compose de quatre isotopes stables ^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb. Le premier isotope n'est pas radiogénique et donc est resté inchangé depuis la formation de la terre. En outre, les trois autres isotopes ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb sont produits d'une façon continue au cours du temps par la désintégration α des isotopes radioatifs ^{238}U, ^{235}U et ^{232}Th, respectivement. Dans un but de simplification mathématique, on mesure le plus souvent les abondances relatives de ces isotopes de Pb et qui sont représentées par les rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{206}Pb/^{204}Pb$ et $^{206}Pb/^{208}Pb$ (Leocoanet, 2000). Ces rapports isotopiques diffèrent entre les gisements selon le temps de résidence du Pb dans la roche mère (en contact avec ses parents radioactifs) et suivant l'abondance des isotopes ^{238}U, ^{235}U et ^{232}Th présents dans cette roche (Maring *et al.*, 1987).

Actuellement, la signature isotopique du Pb dans l'environnement semble être dictée par trois sources: le Pb d'origine naturelle, le Pb utilisé comme additif dans l'essence et le Pb industriel (activités sidérurgique, cimenteries). Dans la pratique, le Pb naturel présente souvent des rapports $^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{206}Pb/^{204}Pb$ et $^{206}Pb/^{208}Pb$ plus élevés que ceux du Pb provenant des activités anthropiques notamment la combustion des carburants et les activités industrielles (Veron *et al.*, 1999). Ainsi, la mesure de ces rapports isotopiques nous a permis de déterminer l'impact des sources anthropiques et naturelles sur la distribution verticale du Pb dans les sédiments. Notons aussi que les sources du Pb pouvant être mobilisé des sédiments étudiés par l'éthylène diamine-tétra-acétique (EDTA) sont determinées par une analyse des rapports isotopiques stables du Pb dans les extraits d'EDTA (voir chapitre II).

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Baie d'Akkar

Les concentrations du Pb à Akkar sont faibles (6.2 -15.8 µg g^{-1}) comparables aux teneurs obtenues dans la croûte terrestre notamment dans les roches carbonatées (Nriagu et Pacyna, 1988).

Or, malgré ces faibles teneurs de Pb, le profil vertical du Pb dans les sédiments d'Akkar présente un enrichissement en passant des couches les plus profondes vers les 12 centimètres superficielles. Au niveau de ces derniers centimètres, le Pb présente plusieurs fluctuations qui se stabilisent après la normalisation du Pb à l'Al (article ci-après : Fig. 5a). Les anomalies de distribution des concentrations en plomb, suggèrent que l'anthropisation au niveau des sédiments des baies d'Akkar est modérée.

L'étude des signatures isotopiques du Pb à Akkar a permis d'expliquer sa distribution dans les sédiments (article ci-après : Fig. 6).

En effet, le Pb dans les 12 cm superficiels et en grande partie d'origine anthropique $1.17<{}^{206}Pb/{}^{207}Pb<1.18$. Par contre, le Pb dans les couches plus profondes est plus radiogénique $1.19<{}^{206}Pb/{}^{207}Pb<1.22$ témoignant de la part plus importante des sources naturelles (article ci-après : Fig. 6a).

De plus, la signature isotopique de la couche la plus profonde d'Akkar ${}^{206}Pb/{}^{207}Pb = 1.22$ est plus radiogénique que la signature isotopique naturelle de certaines couches sédimentaires méditerranéennes ${}^{206}Pb/{}^{207}Pb = 1.2 \pm 0.005$ (Alleman, 1997) et presque égale à celle du Pb dans les roches du Miocène silicatés abondant à Akkar. Ces éléments suggèrent que la concentration du Pb correspondant à la couche la plus profonde d'Akkar (~ 6 µg g^{-1}) est typique de la teneur du Pb de ces carbonates.

III.2.2. Baie St Georges (Dora)

Des concentrations de Pb très élevées, typiques d'un milieu contaminé, ont été détectées à Dora (70-101 µg g^{-1}) (article ci-après : Tableau 3).

Le profil vertical du Pb à Dora est caractérisé par une rupture au niveau (8-9) cm qui sépare les sédiments profonds plus riches en Pb des sédiments superficielles moins riches (article

ci-après : Fig. 5b). La normalisation du Pb à l'Al (destinée à s'affranchir des variations de la fraction argileuse) permet d'établir un profil vertical Pb/Al plus continu dont les valeurs augmentent sans rupture avec la profondeur.

Les rapports isotopiques du Pb à Dora $1.16<{}^{206}Pb/{}^{207}Pb<1.17$ sont plus faibles que ceux du Pb à Akkar (article ci-après : Fig. 6a) montrant une contribution plus importante du Pb anthropique. Ces rapports ne présentent pas de variations majeures avec la profondeur ce qui indique que les sources du Pb qui arrive dans la baie de Dora n'ont pas changé au cours du temps.

La projection des échantillons de sédiments d'Akkar et Dora dans un plan à deux axes ${}^{206}Pb/{}^{207}Pb$ et ${}^{206}Pb/{}^{204}Pb$ a montré que ces sédiments sont alignés sur un axe ayant comme extrémités les signatures isotopiques tirées de la littérature (article ci-après : Tableau 4) du Pb d'origines naturelles et celles du Pb provenant de la combustion des carburants (article ci-après : Fig. 7). On en déduit que le Pb dans les sédiments d'Akkar et Dora provient en proportions variables de ces deux sources.

III.2.3. Baie de Selaata

Les concentrations du Pb dans les sédiments de Selaata varient entre 5 et 35 µg g^{-1}. Ces teneurs augmentent en passant de la carotte située en face du rejet de l'usine de phosphogypses (S3), à la carotte située dans une baie au Nord de l'usine (S6) (article ci-après : Fig. 5c).

Les rapports Pb/Al ne permettent pas de s'affranchir des variabilités du Pb dans les sédiments de Selaata ce qui montre que ces variations ne sont pas liées à des changements dans l'abondance de la fraction argileuse du sédiment.

Les signatures isotopiques du Pb dans les sédiments de Selaata sont fortement radiogéniques $1.25<{}^{206}Pb/{}^{207}Pb<1.6$, $18.79<{}^{206}Pb/{}^{204}Pb<25.56$, $0.5<{}^{206}Pb/{}^{208}Pb<0.67$ (article ci-après : Fig. 6). Ces signatures isotopiques doivent provenir de la roche phosphatée $Ca_3(PO_4)_2$, riche en uranium (48 µg g^{-1}) utilisée comme matière première dans l'usine de Selaata (Al-Hajj et Muscat, 2000).

III.2.4. Composition isotopique en Pb des extraits EDTA

L'étude de la mobilité du Pb dans les sédiments, en utilisant l'EDTA comme solvant, a

montré qu'après 24 heures 81%, 77% et 62% du Pb sont mobilisés à partir des sédiments à Akkar, Dora et Selaata, respectivement. Ces pourcentages élevés sont comparables à ceux de la littérature et sont expliqués par la constante de formation élevée du complexe EDTA-Pb (log ß= 18.3).

Les rapports isotopiques du Pb extrait aux différents temps d'extraction (10, 30 et 1440 minutes) varient selon le site et selon la profondeur du sédiment (article ci-après : Tableau 5) tout en restant moins radiogéniques que le Pb résiduel (non extrait par EDTA) (article ci-après : Fig. 8). Ceci suggère que la fraction anthropique du plomb est plus mobilisée que la fraction naturelle.

Pour conclure, nous pouvons dire que grâce à la minéralogie, la composition chimique et le traçage isotopique du Pb, notre étude a élucidé l'impact du Pb anthropique sur les teneurs du Pb dans les sédiments de trois sites distincts le long de la côte libanaise. Les baies de Selaata et de Dora qui subissent l'influence des sources de contamination industrielles et urbaines, présentent des teneurs élevées de Pb à signatures isotopiques très variables provenant surtout des rejets industriels et de la combustion des hydrocarbures. En outre, des faibles concentrations de Pb sont détectées dans les couches sédimentaires profondes d'Akkar, elles proviennent de l'érosion des roches silicatées du Miocène. Au niveau de la carotte sédimentaire d'Akkar aussi, un enrichissement en Pb d'origine anthropique est clairement détecté dans les couches superficielles.

Article I

Lead and its Isotopes in the Sediment of three Sites on the Lebanese Coast: Identification of Contamination Sources and Mobility

***Abi-Ghanem[1], C., J.F. Chiffoleau[2], A. Bermond[3], K. Nakhlé[1], G. Khalaf, D. Borschneck[4] and D. Cossa[2]**

[1] Centre National des Sciences Marines, CNRSL, PO Box 534, Batroun, Lebanon

[2] *Ifremer, LBCM, Centre de Nantes, BP 21105, F.44311 Nantes cedex 3, France*

3 Agro-ParisTech, 16, rue C. Bernard, F.75231 Paris cedex 5, France

[4] *CEREGE CNRS, Aix-Marseille University, Europôle Mediterranéen de l'Arbois, BP 80, 13545 Aix-en-Provence, France.* *** Corresponding author:** Abi-Ghanem Carine

Present address: Centre National des Sciences Marines, PO Box 534, CNRSL, Batroun, Lebanon. Telephone number: 00961 3 83 12 86; Fax number: 00961 6 741 584; E-mail address: carine.a.ghanem@hotmail.fr

Abstract: We measured Pb concentrations and isotopic composition in sediment samples collected from three sites along the Lebanese coastal zones; Akkar, Dora and Selaata. Akkar is located away from any direct source of contamination, while Dora and Selaata receive respectively urban and industrial wastes. Measuring stable isotope ratios of Pb ($^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{206}Pb/^{204}Pb$ and $^{206}Pb/^{208}Pb$) makes it possible to clearly identify the two principal sources of lead in Akkar and Dora sediments: Pb emitted from gasoline combustion and Pb originating from natural rocks. Lead isotopic ratios in Selaata deposits show an exceptional radiogenic signature for marine sediments which indicates the impact of the phosphogypsum discharged by Selaata's chemical power plant. Lead isotopic analysis applied to EDTA extracts, to test the mobility of Pb, show that extracted lead is less radiogenic than residual lead.

***Key words**: lead, Pb isotopes, sediment, Lebanon, coastal area.*

I. Introduction

Lead (Pb) is present in the continental crust as a trace element. Its presence in near-shore marine sediments is the result of the mixing of material from various sources: coastal erosion, biogenic and mineral elements, river borne particles and atmospheric deposits. Each of these materials presents its own natural Pb concentrations and is, to various degrees, impregnated by anthropogenic inputs. The main anthropogenic sources for Pb are metallurgy industries, fuel combustion (especially coal), waste incinerators, glass production, gasoline additives, (e.g., Snakin and Prisyazhaya, 2000). To determine the amplitude of the Pb contamination of coastal marine sediment, we must increase our capacity to discriminate natural from anthropogenic lead. It is, thus, important first of all to define the nature and the origin of the coastal sedimentary deposits, before trying to qualify the "contamination level" of the sediments.

In the last century, Pb contaminated the global atmosphere. The analysis of ice sheet data indicates that the early Pb smelters were responsible for beginning the increase in the concentration of Pb in the atmosphere. This increase was heightened by the industrial revolution at the end of the 18th century, and then a sharp increase in atmospheric Pb emissions occurred around 1950, due to the burning of Pb alkyls in gasoline. Finally, atmospheric Pb fluxes decreased 6.5-fold in the last decades of the 20th century, in response to the banning of leaded gasoline throughout most of the world (Callender, 2005).

Following the pioneer work of Patterson *et al.* (1976), stable Pb isotope composition is now frequently used for tracing the sources and the movement of lead in the environment. There are four different stable isotopes of lead: ^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb and ^{208}Pb. The first is not radiogenic and its abundance has remained constant since the formation of the solar system, while the other three are produced by the radioactive decay of ^{238}U, ^{235}U and ^{232}Th, respectively. The ratios of these isotopes in Pb ores differ between geographical regions from which they are extracted. This geographical variability is due to differences in the Pb accumulation generated by radioactive decay over geological time between regions, and to how long Pb and its radioactive parents were together in the mantle crust before the Pb was segregated into ore bodies (Maring *et al.*, 1987). The isotopic signal of Pb in the environment now stems from three major sources: natural, gasoline additives and metal industries (smelters). The Pb generated from natural sources is characterized by its high

$^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{206}Pb/^{208}Pb$ and $^{206}Pb/^{204}Pb$ ratios and when the magnitude of natural sources increases, the isotopic ratios increase (Veron *et al.*, 1999). The lowest ratios are generally obtained for leaded gasoline, especially tetra-ethyl and tetra-methyl Pb distributed by Octel and Novoktam in Western Europe and in North Africa, while gasoline distributed by Ethyl Corporation has higher isotopic ratios (Chow *et al.*, 1975). The industrial emissions have different Pb isotopic compositions, which are in general more radiogenic than the Pb emitted by gasoline combustion (Monna *et al.*, 1995).

Numerous studies concerning Pb isotopes have been conducted in the North Western Mediterranean area (Maring *et al.*, 1987; Alleman, 1997; Luck and Othman, 2002; Mirailles *et al.*, 2003). In the Eastern Mediterranean zone such studies are rare; Erel *et al.* (1997) used the isotopic ratios to trace anthropogenic Pb in the atmosphere and in soils of the Eastern Mediterranean region. He found that anthropogenic Pb existing in aerosols and soils is influenced by alkyl-Pb produced in France and Germany, by aerosols traveling across the Eastern Mediterranean basin from Turkey, and others originating in Greece and the Ukraine. A more recent study conducted by Teutsch *et al.* (2001) in soils of nearby Eastern Mediterranean countries has shown that petrol-lead, mainly manufactured in North America, has penetrated all of the roadside soil and has reached the aluminosilicate fraction in the upper layer of the soil. Other studies of Pb in marine sediments from the Eastern Mediterranean refer to total lead (Krumgalz and Fainshtein, 1991; Herut *et al.*, 1993) without discussing their sources. In Lebanon, there are four major potential sources of Pb: gasoline combustion, industries (thermoelectrical, cement and fertilizer industries), untreated urban waste combustion and the weathering of rocks (Nassif, 2004). The emission of Pb generated in the atmosphere from gasoline combustion decreased between 1993 (the year of the introduction of unleaded gasoline in Lebanon) and 1999, from around 700 tons yr^{-1} to around 400 tons yr^{-1}, with the highest Pb concentration found in the air of some urbanized industrial zones (Hashisho and El-Fadel, 2001). No recent data are available from environmental samples within the last decade, and the atmospheric Pb generated by industrial plants has never been precisely monitored: the only available data come from estimations. For example, El-Fadel *et al.* (2000) indicate that water in front of the electrical power plant of Jiyeh (South of Lebanon) has a concentration of Pb 9 times higher than that of other industrial sites along the Lebanese coastal zone, and studies conducted on the river-

sediments and soils of the Nahr-Ibrahim region, which receives urban and industrial effluents, have shown that the mean Pb concentrations in the river sediments and in the nearby soils are 91 µg g^{-1} and 297 µg g^{-1} respectively, comparable to those of polluted soils and sediments elsewhere in the world (Korfali and Davies, 2004).

The aim of this paper is to characterize the Pb anthropic impregnation level of the Lebanese near-shore sediments of three bays: Akkar, Selaata and St Georges (Dora). These sites have been selected on the basis of previous work, which indicate that the Akkar bay is far from any direct contamination source, while the Dora and Selaata sites are characterized by urban and industrial inputs respectively (Nakhlé, 2003; Nassif, 2004). In order to sort out natural variability and the influences of contamination, we first determined the mineralogy and the major ion composition of the sediments (Ca, Fe, Al, Mg, Si) and then the stable isotopic Pb composition of the sediments. In addition, in order to try to gain access to the age of the deposit and time changes, we sampled short sediment cores and analyzed them for chemical chronometers (^{210}Pb and ^{137}Cs). Finally, additional leaching experiments were designed to study the possible mobility of anthropogenic and natural Pb associated with these coastal deposits.

II. Material and methods

II.1. Sampling and environmental settings

The Lebanese coastal zone, which constitutes a part of the carbonate platform that covers most of the Eastern Mediterranean basin, results geologically from the carbonated marine sedimentation between the Jurassic and the Quaternary periods (Abdel-Rahman and Nader, 2002). Geological surveys indicate the presence of a thick layer of dolomite, marls or chalk. In fact these carbonate rocks are the only ones that reach the current littoral. Volcanic rocks also exist in two different layers in the stratigraphic sequence. The volcanic complexes (basalts and ashes) of the Jurassic cover a low surface and are exposed to the level of the deep valleys of Mount-Lebanon. The volcanic rocks (mainly basaltic) of Quaternary Miocene age cover a large surface of the plate of Akkar (Sanlaville, 1977).

Sediment cores were collected between October and November 2006, along the Lebanese coastal zone in three sites, Akkar (A), Dora (D) and Selaata (S3-S6-S4) indicated in figure 1

and described in table 1. Akkar is one of the less studied areas in Lebanon from an environmental point of view. The chosen site is located facing the apparently non-contaminated bay of Akkar, away from any important industrial activity or urbanization. Dora is a heavily urbanized and industrialized zone of the St Georges bay adjacent to the Beirut harbour, characterized by a dumpsite peninsula that received 120 10^6 kg of solid wastes per year until 1998, the year of its closure (CDR/ECODIT-IAURIF, 1997). The Selaata bay is near a chemical plant established in 1957, which produces phosphoric acid, triple superphosphate, aluminium sulfate and sulfuric acid (Al-Hajj and Muscat, 2000).

One core was collected at Akkar and one at Dora, and three cores were sampled at Selaata; the first one (S3) in front of the chemical power plant and in direct contact with its effluent, the second core (S6) from a bay to the north of the Selaata plants, relatively protected from marine currents, where higher amounts of fine sediments are supposed to be present. A supplementary core, S4, located between S3 and S6, was also collected for mineralogical analysis. The cores were collected by using acid pre-washed metacrylate tube cores (40 cm long, with an inner diameter of 7cm) vertically introduced into the sediment by divers. They were plugged on both sides with plastic covered rubber stoppers and maintained in a vertical position in a refrigerator at +4°C. In the laboratory, the cores were sliced at 1-cm thick interval for the first 5 cm and at 3-cm intervals for the remaining depth. The sediment sub-samples were put in polyethylene bags and were air-dried in an oven at 50°C until reaching constant weight, with frequent manual agitation in order to avoid their cementation. Finally, the sediment slices were dry sieved (<63 µm) using an acid pre-cleaned nylon sieve. Only the fine fraction (<63 µm) was used for the analyses.

II.2. Chemical analyses

II.2.1. Total digestion

For Al, Si, Mg, Ca, Fe, Pb and the stable Pb isotope ratios: $^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{206}Pb/^{208}Pb$, $^{206}Pb/^{204}Pb$ analysis, an aliquot of approximately 200 mg of dry sediment was digested for 2 h 30 min at 120°C with 250µl HNO_3 (65%), 750µl HCl (30%) and 6 ml HF (48%) in Teflon bombs according to the protocol described by Loring and Rantala (1990). All reagents used were SupraPur® from Merck. Then, the digested samples were transferred into

polypropylene tubes where 2.7 g of boric acid were added. The solution was then diluted to a final volume of 50 ml with deionised distilled water. The concentrations of analyzed elements were determined using an inductive coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS, Thermo Electron Corporation, Element X Series). The determinations were validated using certified reference materials MESS-3 and BCSS-1. A blank sample and certified reference material were included with each batch of 15 samples in the total digestion procedure and then analyzed with ICP-MS. The values obtained for the blank are below detection limits. The certified and the mean measured values of Mg, Al, Si, Ca, Fe and Pb in the two materials of reference MESS3 and BCSS1 are presented in table 2. Mass fractionation in the Pb ratio measurements was monitored by frequent measurements of the Pb standard NIST-SRM 981 (common Pb isotopic standard). Differences between the NIST-SRM 981 measured and its certified standard ratios are used for mass corrections of lead isotope ratios in the sediment samples. The relative standard deviation of measured isotope values varies between 0.2 and 0.6%.

II.2.2. Kinetic extraction

The kinetic extraction of Pb was studied using the fine fraction (<63 µm) for Akkar and Dora and the total fraction for Selaata (S6). Because of time limitations, we have applied kinetic extraction on only two sediment levels from each of the three sediment cores. The two sediment levels used in the extraction are the (0-1) cm and the (21-23) cm levels of the Akkar and Dora sediment cores, and the (0-1) cm and the (15-17) cm level of the Selaata sediment core. The protocol applied is the one proposed by Fangueiro *et al.* (2002). The chelatant agent used is EDTA 0.05M adjusted to pH 6.5 with NaOH 8M. The Pb desorption kinetic was studied at three different time intervals (10 min, 30 min and 24 h). For each time period, a flask (60 ml) containing 0.5g of sediment and 50 ml of the EDTA solution was used, and the flasks were stirred with an end-over-end shaker. After agitation, the solution was filtered through a 0.45µm cellulose acetate membrane (Millipore). To facilitate the filtration step, a preliminary centrifugation of the solution (for 3 min at 6000 rpm) was made prior to its passage through the cellulose acetate membrane. Then the pH of the filtrate was measured and the solution stored at 4°C. Three replicates were made for each sample at the extraction time of 24h; their relative standard deviation was < 5%. All the reagents used

were of analytical-reagent grade and purchased from Merck. The concentration of Pb extracted with EDTA was measured with a Hitach Z-5000 EAAS equipped with a Zeeman correction. A matrix modifier ($NH_4H_2PO_4$) and the technique of standard addition were used to overcome matrix interferences. The relative standard deviation of Pb measurements obtained for the analysis of three discrete subsamples of selected samples was < 5%. After the measurements of the concentration of Pb, the pH of the extract was adjusted at about 4 with HNO_3 1.54N and stored at 4°C for further isotopic analysis. The lead isotopic measurements were analyzed with the ICP-MS according to the procedure described above.

II.2.3. X and γ ray measurements

Samples for the X-ray mineralogical determinations were finely crushed in an agate mortar and sieved on a zero background silicon plate. X-ray powder diffraction patterns were performed on a Philips PW 3710 diffractometer using Co $_{K\alpha}$ radiation (λ = 1.79 Å) with a secondary flat graphite monochromator. The diffractometer optic used to record all samples was a front fixed slit of 1°, a 1° scattered radiation slit after the sample and a detector slit of 0.2mm. The X-ray tube operating conditions were 40kV and 40mA. The 2θ range was 3.5 – 78° in 0.02 steps and a counting time of 12s. X'Pert Highscore plus software (Panalytical) with ICDD PDF-2 database was used to identify and quantify minerals in the samples.

^{210}Pb and ^{137}Cs measurements were performed using a low background γ rayspectrometer equipped with a semi-planar Ge detector coupled with a multichannel analyzer. Unsupported Pb ($^{210}Pb_{ex}$) was derived from the total ^{210}Pb activity was measured at 46.5keV by subtracting the ^{226}Ra activity.

III. Result and discussion

In order to reduce the effect of sediment grain size on the variability of the physico-chemical measurements, we selected for analyses the sediment fraction finer than 63 µm.

III.1. Mineralogical composition

X-ray diffraction patterns show a high contribution of dolomite $CaMg(CO_3)_2$ and ankerite $Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2$ (40-45%) at Akkar sediments with a lower contribution of calcite $CaCO_3$ (20-25%) and quartz SiO_2 (10-20%) (Fig. 2a). Dora sediments are highly enriched in quartz

(70-80%) with a lower amount of calcite (10-20%) (Fig. 2b). The Selaata sediment mineralogical composition is mainly represented by the two compounds quartz (25-55%) and fluorite CaF_2 (25-55%) whose presence in Selaata deposits testifies of the input of the phosphogypsum industries (Fig. 2c).

III.2. Major elements

Vertical profiles of Ca, Mg, Si, Fe and Al in Akkar, Dora and Selaata sediments are presented in figure 3. At Akkar, the vertical profiles of Ca and Mg presented several fluctuations especially a change at 9 cm levels where the ratio Mg/Ca increased from 0.15 to 0.26 (Fig. 3a). Al presented a gentle downward increase, from 1.8 to 3%. Fe and Si varied between 2.9 and 4.3% and between 6.7 and 8.7% respectively, with relatively homogenous vertical profiles with two fluctuations at 12 and 20 cm (Fig. 3a). Noteworthy is an Al rich and Ca poor superficial layer.

At Dora the lowest values of Ca (10-14%) and Mg (0.8-1%) were found with stable vertical profiles (Fig. 3b) whereas high Si concentrations (18.4-28.2%) were detected. Al and Fe concentrations in Dora's sediment core vary respectively between 2 and 3.1% and between 4.3 and 5.8% (Fig. 3b).

At Selaata, Ca and Mg concentrations varied from 12 to 24 %, and from 2.3 to 3.7% respectively. Si concentrations (9 - 21%) presented homogenous vertical profiles (Fig. 3c). Al concentrations (1.4-2.2%) were also homogenous along the profile. Fe concentrations at Selaata S3 varied from 3.1 to 4.9%, with highest concentrations in the first 6 cm (Fig. 3c).

The sediment major element composition is summarised by a ternary plot (Fig. 4) in which we distinguish three different sample populations corresponding to the sediments of Akkar (A), Dora (D) and Selaata (S6 and S3). Akkar sediments are the most enriched with $CaCO_3$ and $MgCO_3$ (70-80%) while Dora's sediments exhibit the highest content in SiO_2 (45-60%). Selaata's sediments cluster between Akkar and Dora sediments. It is important to notice that the contribution of Fe and Al, is similar for the three types of sediments in mass percentages, expressed as Fe_2O_3 + Al_2O_3, ranging from 5 to 15%. We can conclude that the chemical composition of Akkar and Dora sediments is consistent with the mineralogical results. However, the specificity of Selaata sediments, indicated by mineralogical analysis, is not

clearly revealed in this ternary plot, especially that our major element analysis does not allow differing between Ca corresponding to carbonates and that originating from fluorite.

III.3. ^{210}Pb and ^{137}Cs

$^{210}Pb_{ex}$ and ^{137}Cs were undetectable (<0.05 Bq g^{-1}) in the Akkar and Dora samples. This result precludes the aging of these sediments and suggests that the two sites are mainly composed of detritic sediments from coastal erosion (or anthropogenic quarry material) with a very slight influence of biogenic marine origin and recent continental alluvial deposits. At Selaata $^{210}Pb_{ex}$ values in the S6 samples were low (0.19-0.25 Bq g^{-1}, ±20%) and quite homogenous in the eleven samples analyzed between the benthic interface and the 16 cm depth. This suggests that the origin of $^{210}Pb_{ex}$ is to be found in the Selaata phosphoric acid plant waste. The fact that $^{210}Pb_{ex}$ in the Selaata deposits does not exhibit any linear decrease and that ^{137}Cs is undetectable make it very difficult to date these sediments.

III.4. Lead distributions and sources

Pb concentration profiles were established for the three sites (Fig. 5). The variation of Pb concentrations in sediment can result from differences in the grain size, the mineralogy, the redox potential, and from anthropogenic impact. For this reason the grain-size normalization approach, by selecting for analyzes the finer than 63 µm sediment fraction was completed by a geochemical correction, which consists of a normalizing technique using a tracer element (Kersten and Smedes, 2002). The tracer element chosen in this study is Al because of its capacity to represent sediment clay fraction, and also because it is poorly influenced by anthropogenic inputs and by organic matter degradation (Roussiez *et al.*, 2005). Then, once the total Pb concentration distribution is described, we tried to trace the different origin of Pb by calculating lead isotopic ratios. Particular attention will be given to the $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio, which will give us a better understanding of the impact of anthropogenic Pb, especially since this stable isotope ratio has a very low analytical error and is insensitive to mineralogical changes in the sediments (Monna *et al.*, 1995; Roussiez *et al.*, 2005).

Then we plotted our results in a $^{206}Pb/^{207}Pb$ and $^{206}Pb/^{204}Pb$ diagram (Fig. 6), using as end-members data from literature concerning the isotopic composition of some leaded gasoline,

corresponding to countries from which Pb is imported to Lebanon, some industrial aerosols and some natural rocks (Table 4).

III.4.1. Akkar

Pb concentrations in the sediments of Akkar ranged from 6.2 µg g^{-1} in the deepest layer to 15.8 µg g^{-1} in the superficial layer (Fig. 5a). These levels are in the low range of the mean earth crust composition (Table 3) especially for carbonated rocks, which according to Nriagu and Pacyna (1988) are relatively enriched with Pb (71 µg g^{-1}), while typical Pb concentrations is 23 µg g^{-1} in schist and granite, 10 µg g^{-1} in sandstone and very low in some magmatic rocks as gabbro 2 µg g^{-1}. However, they are quite comparable with the first measurement made in the Akkar watershed sediments (Thomas *et al.*, 2005) and the marine sediment of the adjacent Batroun region (Table 3).

The vertical profile of Pb concentrations exhibited its highest value (16 µg g^{-1}) and quite large variations within the first 12-14 cm below the water sediment interface, and then regularly decreased from 14 to 6 µg g^{-1} downward in the core (Fig. 5a). Noteworthy is the fact that this 12-14 cm change was also detected on the Mg/Ca ratio profile (Fig. 3a). The variability between 0 and 12 cm completely disappears (except for two points) when plotting the Pb/Al ratio *versus* depth (Fig. 5a). The regular Pb concentration decrease between 20 cm and 28 cm is related to the changes of Si concentrations (Pb (µg g^{-1}) = -1.7 %Si + 21.3; R^2= 0.84, $p<0.05$ and n= 5) and also concerns higher amounts of ankerite [$Ca(Fe,Mg,Mn)(CO_3)_2$] and lower amounts of quartz (Fig. 2a). However, the regular increase of Pb concentrations and Pb/Al in the lower part of the core (12cm down) is not solely accounted for by these mineralogical changes. To clarify whether or not the Pb distribution is affected by anthropogenic inputs the Pb isotopic signature will be useful. Applying stable Pb isotopic analysis to Akkar sediments clearly shows that the Akkar $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio (Fig. 6a) has quasi stable low values in the first 20cm ($1.165< {}^{206}Pb/^{207}Pb <1.18$), this ratio becomes more radiogenic ($1.18< {}^{206}Pb/^{207}Pb <1.22$) in the deepest 10 cm and reaches a value of 1.22 without achieving any constant feature. The increase of Pb concentrations in the upper 20 cm of the sediments core, namely in the first 2 cm (Fig. 5a), correlates well with the low $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio at these levels. This behavior classically obtained by other authors (Ferrand *et al.*, 1999), indicates an anthropogenic origin of the lead enrichment. The small

fluctuations of the $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio in the first 20cm can be related to various contributions of different types of gasoline combustion and industrial emission (Table 4). The increase in the $^{206}Pb/^{207}Pb$ profile between 10 and 5 cm from 1.164 to 1.184 can be related to a higher contribution of industrial lead and to the decrease in leaded gasoline emission in 1993, when unleaded gasoline was introduced in Lebanon (Nakhlé, 2003). In addition the $^{206}Pb/^{207}Pb$ profile presents an increase between 16 and 22 cm, which lies at the same depth as a decrease in total lead concentration (Fig. 5a). In the deepest layer of the sediment core the $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio 1.22 is almost equal to the signature of the Miocene silicate rock (Luck et Othman, 1998) and is more radiogenic than the value considered as the natural isotopic composition of a Mediterranean sediment $^{206}Pb/^{207}Pb = 1.2 \pm 0.005$ (Alleman, 1997). These findings allow us to conclude that lead in this deepest sediment layer of the Akkar core corresponds to the natural pre-anthropogenic Pb, and is likely to originate from the erosion of Miocene Limestone, abundant in Akkar (Sanlaville, 1977).

III.4.2. Dora

Dora sediment has the highest concentration of Pb for this study (70-101 µg g^{-1}). These values, compared to other sediments in the world and in the Mediterranean zone, reflect large anthropogenic inputs (Table 3). High Pb concentrations in the sediments of Dora were previously detected (Shiber, 1980; Nassif, 2004). These high concentrations are consistent with the high Pb level in water, up to 360 ng L^{-1}, measured by Nakhlé (2003), while natural concentrations in Mediterranean waters are lower than 50 ng L^{-1}. In addition, the evidence for anthropization are the inputs of the Antélias River, which receives industrial and urban waste water from the city of Beirut with a significant input of particulate lead (Hashisho and El-Fadel, 2001; Nakhlé, 2003).

The Pb profile in the sediment core of the Dora bay presents a two-layer pattern, below and above 9 cm. In the superficial 8cm, Pb concentrations were constant, with values ~80 µg g^{-1} (Fig. 5b). In the deepest layer, the lead profile is much more heterogeneous with two peaks higher than 100 µg g^{-1} at 10 and 22 cm depth. The normalization of Pb to Al minimizes the vertical fluctuations in the profile. From the overall profile a slight tendency toward an upcore decrease of the Pb/Al ratio appears (Fig. 5b). This feature may be related to the closure of the Dora dumpsite that occurred in 1998. This hypothesis would suggest a 1cm

sedimentation rate in the area, which is reasonable for a coastal area. However, this is not corroborated by our $^{210}Pb_{ex}$ values, which were undetectable.

The $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios at Dora (Fig. 6a) are less radiogenic than the one for Akkar, indicating a greater contribution from anthropogenic sources. In general the $^{206}Pb/^{207}Pb$ vertical profile does not present significant variations with depth (1.16-1.17), which indicates that Pb sources haven't changed with time. The lowest values of the $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio for the highest Pb concentrations, which confirm the anthropogenic origin of this lead enrichment, are to be noted (Fig. 5b). In addition, the natural isotopic signature of lead has not yet been detected in the sediment core of Dora, since the highest value for the $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio is 1.17 less radiogenic than the natural isotopic signature (Table 4). The enrichment (up to 100 µg g^{-1}) in the 10 and the 22 cm layers of Dora sediments is well correlated with the lowest $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio ~ 1.158-1.159, indicating an increase in the anthropogenic inputs of lead.

The measured isotope ratios $^{206}Pb/^{207}Pb$ and $^{206}Pb/^{204}Pb$ in the sediment of Akkar and Dora, compared to data in the literature (Fig. 7), show that almost all these sediments lie along a straight line with the two end-members leaded gasolines and natural rocks. Thus, it may be concluded that these two sources are the main sources responsable for the lead present in the sediments of Dora and Akkar. Most of the results for the Dora plot are near the unradiogenic end-member (leaded gasoline) and some levels have an isotopic composition equal to that of a water treatement plant (Luck et Othman, 1998). This phenomenon indicates that lead in the Dora sediment is more highly influenced by anthropogenic sources. However, because of the multiplicity of these sources in Dora, which is a highly urbanized and industrialized zone, it is difficult to determine the contribution of each. Isotopic values from the Akkar sediments shifted more radically to the radiogenic natural end-member, showing consistently in total Pb concentrations that these sediments are less contaminated than those of Dora. It may also be clearly seen that the deepest level for the Akkar core is equal to the isotopic Pb signature of the Miocene silicate rocks. These results allow us to consider that the ratios $^{206}Pb/^{207}Pb$ =1.22 and $^{206}Pb/^{204}Pb$ = 19.21 is representatif of the local natural Pb during pre-industrial times, and that the concentration of lead at this level (6.2 µg g^{-1}) are comparable to the natural pre-anthropogenic lead concentration in these carbonate sediments.

III.4.3. Selaata

Pb concentrations in Selaata sediments range between 5 and 35 µg g^{-1} in the two cores analyzed (Table 3). The vertical distributions of Pb and its isotopes in Selaata sediment cores show considerable variability between cores and with depth (Fig. 5c). In S3 Pb concentrations range between 4.8 µg g^{-1} and 18.2 µg g^{-1} with a minimum value at the level of 10 cm. At the other levels lead presents slight fluctuations arround the value of 14.0 µg g^{-1}. The S6 sediment core collected closer to the waste discharge pipe of the phosphogypsum plant, is globally more highly enriched with lead, especially at the superficial 10 cm level. Nakhlé (2003) estimates 13.612 kg to be the amount of particulate lead discharged annuallly by the plant. The normalization of Pb to Al gives profiles very similair to the original lead profile (Fig. 5c) and does not compensate for the enrichement in some layers, which indicates that the enrichment of Pb in the Selaata sediments is not due to a modification in the clay content of the sediments, but is more likely linked to the discharge of the induustry.

The isotopic composition of Pb in Selaata sediment ($1.25<{}^{206}Pb/{}^{207}Pb<1.6$, $18.79<{}^{206}Pb/{}^{204}Pb<25.56$ and $0.5<{}^{206}Pb/{}^{208}Pb<0.67$) (Fig. 6) is very unusual for marine sediments. This isotopic signature is more radiogenic than most of the ore bodies, in which ${}^{206}Pb/{}^{207}Pb$ ratio ranges between 0.92 and 1.2 (Sturges and Barrie, 1989) and where the highest value of the ${}^{206}Pb/{}^{207}Pb$ detected in the literature (around 1.3) is obtained for ores mined from rocks in Missouri, USA, containing large concentrations of uranium (Maring *et al.*, 1987). There is no specificity in the geological structure of natural rocks in the Selaata area (Sanlaville, 1977) to relate these high radiogenic values to particular source. It seems however that this source is Pb enriched (anthropogenically?). Indeed, the isotopic ${}^{206}Pb/{}^{207}Pb$ ratio is inversely correlated to a high degree with total Pb concentrations in S6 (${}^{206}Pb/{}^{207}Pb = -0.007$ Pb (µg g^{-1}) + 1.45; $R^2= 0.84$, $p<0.01$ and $n = 11$). The Selaata industry uses phosphate rocks (tricalcium phosphate), imported from Syria, as raw material. This raw material contains 48 µg g^{-1} of uranium (unpublished data Nakhlé K.). The major waste byproduct of the plant is phosphogypsum, discharged at a rate of 250 10^3 kg per day^{-1} (Nakhlé, 2003) and thus covering a large surface of the seabed sediments near the chemical plant (personal communication of the divers of the CSM). This sediment can contain as much as 60 times the levels of radioactive material normally found in phosphate rock (TEBODIN, 2000) and a "considerable content of the natural uranium radioactive decay series" was found in the

industrial wastewater of the plant (Al-Hajj and Muscat, 2000). These facts are consistent with the extremely radiogenic isotopic signature in Selaata sediment and suggest that the reason for this particular $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio may be the characteristics of the phosphate rock processed in the Selaata plant. Selaata chemical plant inputs on the nearby marine deposits is clearly revealed by X-ray mineralogical analyses which have shown that 25-55% of the fine fraction of these sediments is composed of fluorite CaF_2 which is a harmful compound naturally present in the phosphate rock $Ca_3(PO4)_2$ processed in the Selaata industry (Al-Hajj and Muscat, 2000).

Thus the high radiogenic isotopic ratios of Selaata deposits and their fluctuations indicate the specificity and the originality of the sediments studied. They are very different from other areas in the Lebanese coastal zone, and have an isotopic signature superior to other superficial coastal sediment lead imprints collected in the Mediterranean basin where the ratio $^{206}Pb/^{207}Pb$ fluctuates between 1.175 and 1.193 (Alleman, 1997; Miralles *et al.*, 2003).

The isotopic profile of the three isotopic ratios in S3 is characterized by a shift at a depth of 6-8 cm which separates the deepest sediment and the more superficial 6 cm of radiogenic sediment (Fig. 6). This phenomenon could be the result of a modification in the source of the primary material and indicates that the raw material actually used is more radiogenic.

III.5. Kinetic extraction with EDTA

EDTA is a non specific strong complexant able to extract elements that are sorbed or organically bound to the sediment. It is used in sequential extraction procedure and as a single extractant that trace the mobility of an element in sediments or soils (Fangueiro *et al.*, 2002). Kinetic extractions with EDTA applied to sediments are a time-based fractionation approach, which uses one specific added chemical reagent (EDTA) to study the desorption fluxes of the metals from sediments at different period of time within 24 hours (Fangueiro *et al.*, 2005). In our study we have limited the extraction times to three different periods of time: 10, 30 and 1440 minutes. Lead extracted with EDTA after 24 hours of extraction time is in the range of 81%, 77%, 62 % for Akkar, Dora and Selaata respectively. Thus a majority of Pb is mobilized after 24h, which is consistent with the high value of the complexation constant of Pb with EDTA (log K= 18.3). The percentage and the isotopic signature of Pb extracted with EDTA from the different sediment levels are presented in table 5. The

isotopic ratio of the residual fraction is predicted by applying the following equation proposed by Bacon *et al.* (2006) for sequential extraction procedure:

$$R_{residue} = (R_{tot} \times C_{tot} - R_{1440} \times C_{1440}) / (C_{tot} - C_{1440})$$

where $R_{residue}$ is the isotopic ratio in the residual fraction, R_{tot} is the isotopic ratio in the unfractionated sediment and R_{1440} is the isotopic ratio of Pb extracted with EDTA after 1440 minutes of extraction time. C_{tot} and C_{1440} correspond to total Pb concentration in the sediment and the concentration of Pb extracted after 1440 min, respectively. The amplitude of variation in the $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios of the extracted Pb was large. The highest values were found for the Selaata sediments ($1.26<^{206}Pb/^{207}Pb<1.43$), and the least radiogenic isotopic ratio for the Dora sediments ($1.14<^{206}Pb/^{207}Pb<1.15$) (Table 5). This indicates that EDTA can mobilize different types of Pb. Isotopic signatures of lead extracted with EDTA from Akkar and Dora sediments are plotted in a $^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{206}Pb/^{204}Pb$ diagram (Fig. 8) where we can clearly see that the residual fraction of Akkar and Dora have isotopic signature close to that of natural rocks (Table 4), while the Pb extracted has an isotopic signature closer to industrial and Mediterranean aerosols for Akkar and to leaded gasoline for Dora (Table 4). It seems therefore that lithogenic Pb is not significantly extracted with EDTA (0.05M), while EDTA tends to rapidly mobilize the anthropogenic lead.

On the other hand, we can see an increase in the isotopic signature of lead extracted from Akkar sediments with the time of extraction and with the passage from the superficial sediment layer to the deeper sediment layer, which means that the contribution of naturally originated Pb in the fraction of Pb mobilized increases. The isotopic signatures of lead extracted at Dora at different times indicate an anthropogenic origin of lead whatever the sediment layer and the duration of the extraction (Fig. 8).

For Selaata sediments, the Pb extracted is highly radiogenic (Table 5). The results indicate that EDTA kinetic extractions were quickly efficient for mobilizing radiogenic Pb. According to the mineralogy, this leachable Pb at Selaata would originate from the phosphate rock processed in the chemical plant (Fig. 2c). Table 5 also indicates that the isotopic ratios of extracted lead increase with the time of extraction and were higher in the deep layer (16 cm) than in the superficial sediments (0.5 cm).

IV. Summary

The sediment cores from the three sites studied along the Lebanese coast (Akkar, Dora and Selaata bays) are mostly composed of carbonate materials and quartz, with the specific abundant presence of fluorite at the Selaata bay. Chemical composition, dating and mineralogy reveal that the main sediment origins are the erosion of local rocks, terrestrial alluviums and phosphogypsum from industrial wastes for Akkar, Dora and Selaata respectively. The results of total Pb concentrations and the stable isotopic Pb compositions indicate that Pb contamination is wide spread all along the Lebanese coast, however with great differences between locations. At Akkar, located far from any direct source of contamination, lead concentrations (6-16 µg g^{-1}) are in the low range of the mean earth crust composition. However, vertical profile Pb concentration presents a two-layer distribution. Normalizing Pb to Al allows the overcoming of most of the fluctuations in the total Pb profile of Akkar sediments in the upper 12 cm sediment layers, but the increase tendency from the bottom upward is maintained in the lower part of the core. This suggests that Pb concentration variations in the upper layer of the core result from the changes in the abundance of clay mineral, while, in spite of the low concentrations (6-12 µg g^{-1}) the bottom pattern results from the increase in the anthropogenic Pb inputs with time. Studying the isotopic composition of Pb in Akkar sediments, especially the 206/207 ratio values, which range 1.17-1.18 in the upper 12 cm of the sediment, allowed the confirmation of the presence of anthropogenic Pb. In the deepest 16 cm layers the ratios were higher and varied between 1.19 and 1.22, with an upcore increase that lies in the same area as the total Pb enrichment. Thus, we can conclude that even if the Pb concentrations are low, the impact of the contamination is demonstrated, and that the Pb concentration of 6.2 µg g^{-1} may be considered as the pre-anthropogenic lead concentration in these carbonate sediments. However, the low $^{210}Pb_{ex}$ values preclude the possibility of dating the beginning of this anthropization.

The Dora bay, adjacent to a huge dumpsite in the Beirut harbor (St Georges bay), is the most Pb contaminated site. The high concentrations (up to 100 µg g^{-1}), coupled to isotopic Pb signatures, indicate that this zone is highly influenced by anthropogenic inputs. The Pb vertical profile in the sediment core presents a two-layer pattern separated at 9 cm, with the highest concentrations in the deepest layer. The Pb/Al vertical profile shows an upward

decrease pattern and allows minimizing fluctuations of Pb in the deeper part of the core, which testify to the influence of mineralogical changes in the Pb profile. The low $^{206}Pb/^{207}Pb$ isotopic ratios in Dora sediments (1.16 - 1.17) indicate the high quantity of anthropogenic lead in the vicinity of the Dora dumpsite.

In the Selaata sediments, located near a chemical power plant and an urban area, lead ranges from 5 to 35 µg g^{-1} and its profile presents great variability between cores and with depth. Profiles of Pb/Al do not allow the overcoming of lead fluctuations, indicating that these latter are not associated to changes in the clay content of the sediment. Lead isotopic ratios at the Selaata deposits are highly radiogenic $1.25<^{206}Pb/^{207}Pb<1.6$, $18.79<^{206}Pb/^{204}Pb<25.56$, $0.5<^{206}Pb/^{208}Pb<0.67$; these values are unusual for marine sediments. This isotopic signature should be related to the wastes realeased by the Selaata chemical plant; which, according to X-ray mineralogical determinations, contain phosphogypsum and fluorite, as a result of the processing of the phosphate rock (tricalcium phosphate).

Lead isotopic analysis was also applied to EDTA 0.05M extracts to test the mobility of Pb from different sources. Result indicate that the mobility of Pb is high (> 60%) after 24 h, and that in the Akkar and Dora sediments the Pb extracted with EDTA is more anthropogenic than the residual Pb. Howeever, the heterogeneity of Selaata sediments didn't allow obtaining such results for Pb extracted from Selaata deposits.

Based on mineralogy, chemical composition and isotopic Pb tracing, our study succeeds in showing the impregnation of anthropogenic lead in sediments from three distinct types of the near-shore environment of Lebanon. The Selaata and Dora bays, which are urbanely and industrially impacted, present high Pb concentrations with very different isotopic signatures, mainly from industrial waste mineral rocks, and gasoline combustion. The sediments from Akkar bay, albeit having low Pb concentrations due to the presence of Miocene silicate and carbonate rocks, exhibit isotopic signatures with clear anthropogenic components.

REFERENCES

Abdel-Rahman, A., Nader, F. 2002. Characterization of the Lebanese Jurassic-Cretaceous carbonate stratigraphic sequence: a geochemical approach. Geological journal 37, 69-91.

Al-Hajj, Z., Muscat, C. 2000. From Europe to the Mediterranean. A Greenpeace report focusing on pollution by the fertilizer industry and the shift of such dirty technologies from Europe to developing countries in the Mediterranean. Greenpeace Report, pp. 31.

Alleman, L. 1997. Apport des isotopes stables du plomb au suivi des trace métalliques en méditerranée et en atlantique nord. Thèse à l'Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille III, pp. 258.

Bacon, J.R., Farmer, J.G., Dunn, S.M., Graham, C.G., Vinogradoff, S.I. 2006. Sequential extraction combined with isotope analysis as a tool for the investigation of lead mobilization in soils: Application to organic-rich soils in an upland catchment in Scotland. Environmental Pollution 141, 469-481.

Callender, E. 2003. Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. Environmental Geochemistry 9. Elsevier, Oxford, pp. 67-106.

Chow, J., Snyder, C., Earl, J. 1975. Isotope ratios of lead as pollutant source indicators. IAEA-SM 191, 95-108.

CDR/ECODIT-IAURIF, 1997. Council for Developpement and Reconstruction. Regional Environmental Assessment Report on the Coastal Zone of Lebanon. Final Report. Prepared by ECODIT-IAURIF. pp. 235.

Cuong, D.T., Obbard J.P. 2006. Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure. Applied Geochemistry 21, 1335–1346.

El-Fadel, M., Khoury, R., Abou Ibrahim, A., Zeinati, M., Sbayti, H., Bou Zeid, E. 2000. Preliminary Characterization of Lebanese Coastal Waters. Report submitted to USAID.

Erel, Y., Veron, A., Halicz, L. 1997. Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. Geochimica et Cosmochimca Acta 61, 4495-4505.

Fakhri, M. 2005. Interactions de deux sources continentales, naturelle et anthropogénique, sur les carctéristiques physico-chimiques et biologiques du milieu marin de Batroun au Liban Nord (Méditerranée Orientale). Thèse à l'université de la Méditerranée (Aix Marseille II), pp. 275.

Fangueiro, D., Bermond, A., Santos, E., Carapuca, H., Duarte, A. 2002. Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: search for optimal experimental conditions. Analytica Chimica Acta 459, 245-256.

Fangueiro, D., Bermond, A., Santos, E., Crapuca, H., Duarte, A. 2005. Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: choice of kinetic equations and models to achieve maximum information. Talanta 66, 844-857.

Ferrand, J.L., Hamelin, B., Monaco, A. 1999. Isotopic tracing of anthropogenic Pb inventories and sedimentary fluxes in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). Continental Shelf Research 19, 23-47.

Flegal, A.R., Patterson C.C. 1983. Vertical concentration profiles of lead in the central Pacific at 15°N and 20 °S. Earth and Planetary Science Letters 64, 19–32.

Hashisho, Z., El-Fadel, M. 2001. Impacts of Traffic-Induced Lead Emission on Air, Soil, and Blood Lead Levels in Beirut. Air, Soil and Water Pollution, In press.

Herut, B., Hornung, H., Krom, D.M., Kress, N., Cohen Y. 1993. Trace Metals in Shallow Sediments from the Mediterranean Coastal Region of Israel. Marine Pollution Bulletin 26, 675-682.

Ibrahim Korfali, S., Davies, E., Davies B. 2004. The Relationships of Metals in River Sediments (Nahr-Ibrahim, Lebanon) and Adjacent Floodplain Soils. CIGR Journal of Scientific Research and Development 6, L W 04 010.

Kersten, M., Smedes F. 2002. Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. Journal of Environmental Monitoring 4, 109-115.

Krumgalz, B.S., Fainshtein, G. 1991. Trace Metals and Organic Matter in Nearshore Sediment cores from the Eastern Mediterranean (Haifa Bay of Israel). Marine Environmental Research 31, 1-15.

Loring, D.H. 1990. Lithium- a New Approach for the Granulometric Normalization of Traces Metal Data. Marine Chemistry 29, 155-168.

Loring, D.H., Rantala, R.T.T. 1990. Sediments and suspended particulate matter: total and partial methods of digestion. ICES techniques in marine environmental sciences ICES 9, pp.14.

Luck, J.M., Othman, D.B. 1998. Geochemistry and water dynamics. II. Trace metals and Pb-Sr isotopes as tracers of water movements and erosion processes. Chemical Geology 150, 263-282.

Luck, J.M., Othman, D.B. 2002. Trace element and Pb isotope variability during rainy events in the NW Mediterranean: constraints on anthropogenic and natural sources. Chemical Geology 182, 443-460.

Maring, H., Dorothy, M.S., Buat-Ménard, P., Dulac, F., Patterson, C.C. 1987. Stable lead isotope tracers of air mass trajectories in the Mediterrean region. Nature 330, 154-156.

Martin, J.M., Meybeck, M. 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. Marine Chemistry 7, 173-206.

Miralles, J., Radakovitch, O., Veron, A., Cochran, J.K., Masqué, P., Sanchez-Cabeza, J.A. 2003. Pollutant lead sources and deposition in the Western Mediterranean. Journal de physique IV 107, 875-878.

Monna, F., Othman, D.B., Luck, J.M. 1995. Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France): constraints on the origin(s) and flux(es) of metals. Science of the Total Environment 166, 19-34.

Nakhlé, K. 2003. Le mercure, le cadmium et le plomb dans les eaux littorales libanaises : Apports et suivi au moyen de bioindicateurs quantitatifs (Eponges, bivalves et gasteropodes). Thèse à l'Université Paris 7 Denis Diderot, pp. 237.

Nassif, N. 2004. Pollutions chimiques en milieu marin : essai de modélisation et approche réglementaire. Thèse à l'Institut National Agronomique Paris-Grignon. pp. 529.

Nriagu, J.O., Pacyna, J.M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature 333, 134-139.

Patterson, C., Settle, D., Glover, B. 1976. Analysis of lead in polluted coastal seawater. Marine Chemistry 4, 305-319.

Roussiez, V., Ludwing, W., Probst, J.L., Monaco, A. 2005. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): An approach based on ^{133}Cs normalization and lead isotope measurements. Environmental Pollution 138, 167-177.

Sanlaville, P. 1977. Etude géomorphologique de la région du littorale du Liban. Publications de l'Université Libanaise, Tome I et II.

Shiber, JG. 1980. Metal concentrations in marine sediments from Lebanon. Water, Air and Soil Pollution 13, 35-43.

Snakin, V.V., Prisyazhnaya, A.A. 2000. Lead contamination of the environment in Russia. Science of the Total Environment 256, 95-101.

Sturges, W.T., Barrie, L.A. 1989. The use of stable lead 206/207 isotope ratios and elemental composition to discriminate the origin of lead in aerosols at a rural site in Eastern Canada. Atmospheric Environment 23, 1645-1657.

TEBODIN. 2000. Dutch note on BAT for the phosphoric acid industry, RIZA, pp. 16.

Teutsch, N., Erel, Y., Halicz, L., Banin, A. 2001. Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. Geochimca et Cosmochimca Acta 65, 2853-2864.

Thomas, R.L., Shaban, A., Khawlie, M., Nsouli B. 2005. Geochemistry of the sediments of the El-Kabir River and Akkar watershed in Syria and Lebanon. Lake, Reservoir: Research and Management 10, 127-134.

Veron, A., Flament, P., Bertho, M.L., Alleman, L., Flegal, R., Hamelin, B. 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. Atmospheric Environment 33, 3377-3388.

Yu, D., Klarup, D. 1994. Extraction kinetics of copper, zinc, iron, and manganese from contaminated sediment using disodium ethylenediaminetetraacetate. Water, Air and Soil Pollution 75, 205-225.

Tables

Table 1. Description of the core sampling sites.

Site	Core	Coordinates (Latitude, Longitude)	Water column depth above the core (m)
Akkar	A	34°33’700N; 035°58’127E	18.5
Selaata	S3	34°16’779N; 035°39’008E	14
Selaata	S4	34º16’779N; 035º39’008E	6
Selaata	S6	34°17’205N; 035°39’685E	15
Dora	D	33°54’155N; 035°33’218E	8

Table 2. Means and standard deviations of certified and measured values corresponding to the certified reference materials (CRM) MESS3 and BCSS1.

CRM	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	Ca (%)	Fe (%)	Pb (µg g^{-1})
MESS-3 : certified value	1.6	8.59±0.23	27	1.47±0.06	4.34±0.11	21.1±0.7
measured value	1.71±0.11	8.59±0.5	26.2±1.91	1.48±0.7	4.45±0.7	21.1±2.28
BCSS-1 : certified value	1.47±0.13	6.26±0.22	30.9±0.5	0.54±0.05	3.29±0.1	22.7±3.4
measured value	1.4±0.02	6.34±0.13	31.1±0.59	0.66±0.14	3.3±0.17	22.3±1

Table 3. Pb concentrations in Lebanese coastal marine sediments compared to other regions.

Type of sample	Origin	Pb ($\mu g\ g^{-1}$)	Fraction analysed / digestion method	Reference
Earth crust	World average	16.0	HNO_3 + HCl + HF	Martin and Meybeck (1979)
Marine sediment[a]	North America and Western Europe	19.0-30.0	<53 µm / HNO_3 + HCl + HF	Loring (1990)
Marine sediments	Singapore	26.1-29.8	<63 µm / HNO_3 + HF	Cuong and Obbard. (2006)
Background marine sediment	Israel	4.0-5.0	<250 µm / HNO_3	Herut *et al.* (1993)
Eastern Mediterranean coastal sediment[b]	Israel	12.0-14.0	<250 µm / HNO_3	Krumgalz and Fainshtein (1991)
Lebanese coastal marine sediment	Lebanon, Antelias	21.5	<80 µm / HNO_3 + HF	Nassif (2006)
Lebanese coastal marine sediment	Lebanon, Batroun	11.0	<80 µm / HNO_3 + HF	Nassif (2006)
Lebanese coastal marine sediment	Lebanon, Selaata	17.0-24.0	<80 µm / HNO_3 + HF	Nassif (2006)
Lebanese coastal marine sediment	Lebanon, Akkar	6.2-15.7	<63 µm / HNO_3 + HCl + HF	This study
Lebanese coastal marine sediment	Lebanon, Dora	70.7-101.4	<63 µm / HNO_3 + HCl + HF	This study
Lebanese coastal marine sediment	Lebanon, Selaata	4.8-34.5	<63 µm / HNO_3 + HCl + HF	This study

(a) Adjacent to industrial and urban areas, (b) deepest level in a core.

Table 4 Isotopic ratios reported from the literature.

Sample	Type	Country	Date	$^{206}Pb/^{208}Pb$	$^{206}Pb/^{207}Pb$	$^{206}Pb/^{204}Pb$	Reference
Leaded gasoline	Agip(IPI) Savona	Italy	1996	0.475	1.155	18.016	Alleman (1997)
Leaded gasoline	IP Sportno	Italy	1996	0.472	1.139	17.723	Alleman (1997)
Leaded gasoline	Esso Gène	Italy	1996	0.474	1.152	17.987	Alleman (1997)
Leaded gasoline	Total La Mède	France	1995	0.461	1.093	16.919	Alleman (1997)
Leaded gasoline	Sgell Rognac	France	1995	0.467	1.119	17.389	Alleman (1997)
Leaded gasoline	Elf Feyzin	France	1995	0.460	1.09	16.915	Alleman (1997)
Leaded gasoline	Mobil Rognac (Shell)	France	1995	0.468	1.122	17.454	Alleman (1997)
Leaded gasoline	BP Lavera	France	1995	0.455	1.068	16.556	Alleman (1997)
Leaded gasoline	Esso Marseille	France	1995	0.461	1.091	16.944	Alleman (1997)
Leaded gasoline	Afriqui Tiznit	Morocco	1995	0.469	1.125	17.489	Alleman (1997)
Leaded gasoline	Agip Agadir	Morocco	1995	0.467	1.116	17.365	Alleman (1997)
Aerosols[a]		Israel	1995	0.476	1.158	18.030	Erel *et al.* (1997)
Aerosols[a]		Israel	1995	0.476	1.156	17.930	Erel *et al.* (1997)
Aerosols[b]		France	1995	0.487	1.179	18.525	Veron *et al.* (1999)
Aerosols[b]		France	1995	0.489	1.183	18.619	Veron *et al.* (1999)
Fe-Mn metallurgy		France	1995	0.467	1.118	17.368	Veron *et al.* (1999)
Fe-Mn metallurgy		France	1995	0.463	1.106	17.208	Veron *et al.* (1999)
Lead smelter		France	1995	0.470	1.134	17.653	Veron *et al.* (1999)
Natural rock	Miocene carbonate		1998	0.487	1.203	18.847	Luck and Othman (1998)
Natural rock	Paleocene carbonate		1998	0.487	1.205	18.864	Luck and Othman (1998)
Natural rock	Miocene silicate		1998	0.487	1.222	19.185	Luck and Othman (1998)
Natural rock	Paleocene silicate		1998	0.484	1.204	18.894	Luck and Othman (1998)

(a) aerosols from Turkey travelling across the Eastern Mediterranean basin, (b) aerosols from a steel metallurgy plant.

Table 5 Percentage and ratios of Pb extracted with EDTA at different periods of time from two sediment layers of Akkar (A), Dora (D) and Selaata (S6).

Sample	Sample depth (cm)	Sample type	Time of extraction (min)	% Pb extracted	^{206}Pb / ^{207}Pb	^{206}Pb / ^{204}Pb	^{206}Pb / ^{208}Pb
A	0.5	EDTA extract	10	53	1.157	17.968	0.477
A	0.5	EDTA extract	30	60	1.162	18.145	0.478
A	0.5	EDTA extract	1440	75	1.161	18.041	0.477
A	0.5	Calculated residual fraction			1.214	19.259	1.447
A	0.5	Unfractionated sediment			1.174	18.343	0.481
A	22	EDTA extract	10	47	1.168	18.189	0.479
A	22	EDTA extract	30	50	1.167	18.219	0.479
A	22	EDTA extract	1440	88	1.173	18.365	0.480
A	22	Calculated residual fraction			1.262	19.395	1.456
A	22	Unfractionated sediment			1.184	18.492	0.485
D	0.5	EDTA extract	10	47	1.148	17.862	0.474
D	0.5	EDTA extract	30	52	1.147	17.903	0.474
D	0.5	EDTA extract	1440	81	1.147	17.852	0.474
D	0.5	Calculated residual fraction			1.205	18.900	0.484
D	0.5	Unfractionated sediment			1.158	18.045	0.476
D	22	EDTA extract	10	32	1.149	17.817	0.475
D	22	EDTA extract	30	35	1.148	17.802	0.474
D	22	EDTA extract	1440	66	1.145	17.720	0.474
D	22	Calculated residual fraction			1.189	18.938	0.906
D	22	Unfractionated sediment			1.160	18.138	0.480
S6	0.5	EDTA extract	10	61	1.360	21.523	0.564
S6	0.5	EDTA extract	30	63	1.385	22.012	0.575
S6	0.5	EDTA extract	1440	63	1.386	22.016	0.586
S6	0.5	Calculated residual fraction			n.d.[a]	n.d.	n.d.
S6	0.5	Unfractionated sediment			1.411	22.440	0.583
S6	16	EDTA extract	10	40	1.418	22.416	0.588
S6	16	EDTA extract	30	45	1.433	22.578	0.594
S6	16	EDTA extract	1440	49	1.433	22.628	0.595
S6	16	Calculated residual fraction			n.d.	n.d.	n.d.
S6	16	Unfractionated sediment			1.386	21.962	0.573

(a) not detected

Figures

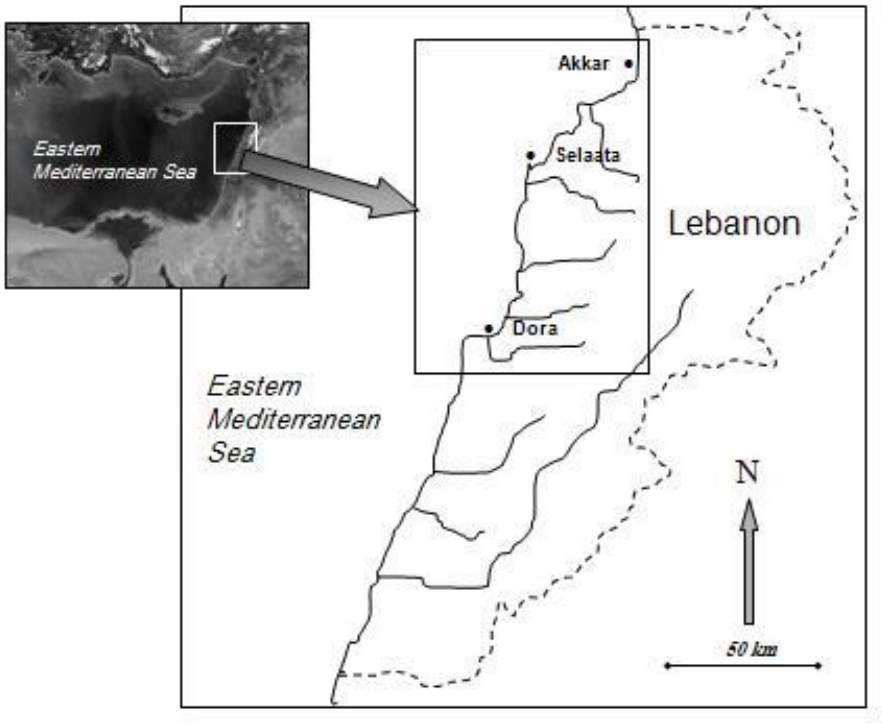
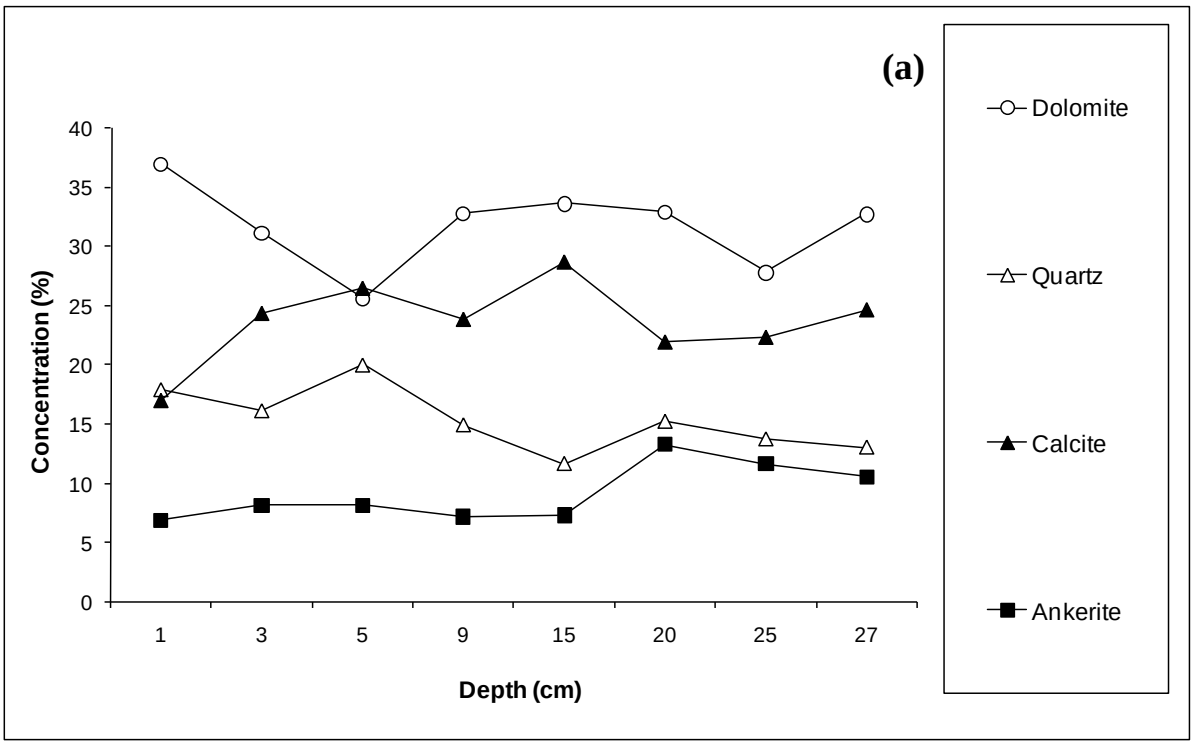
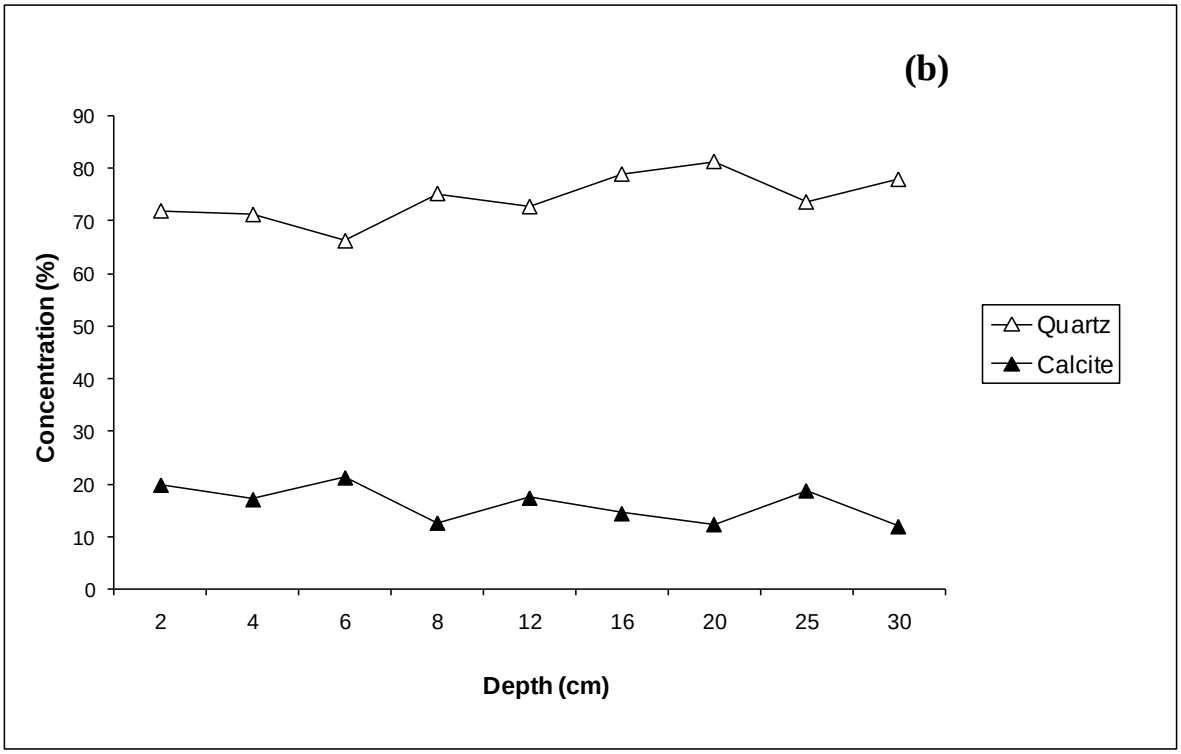


Figure 1. Studied area and locations of the sampling sites.





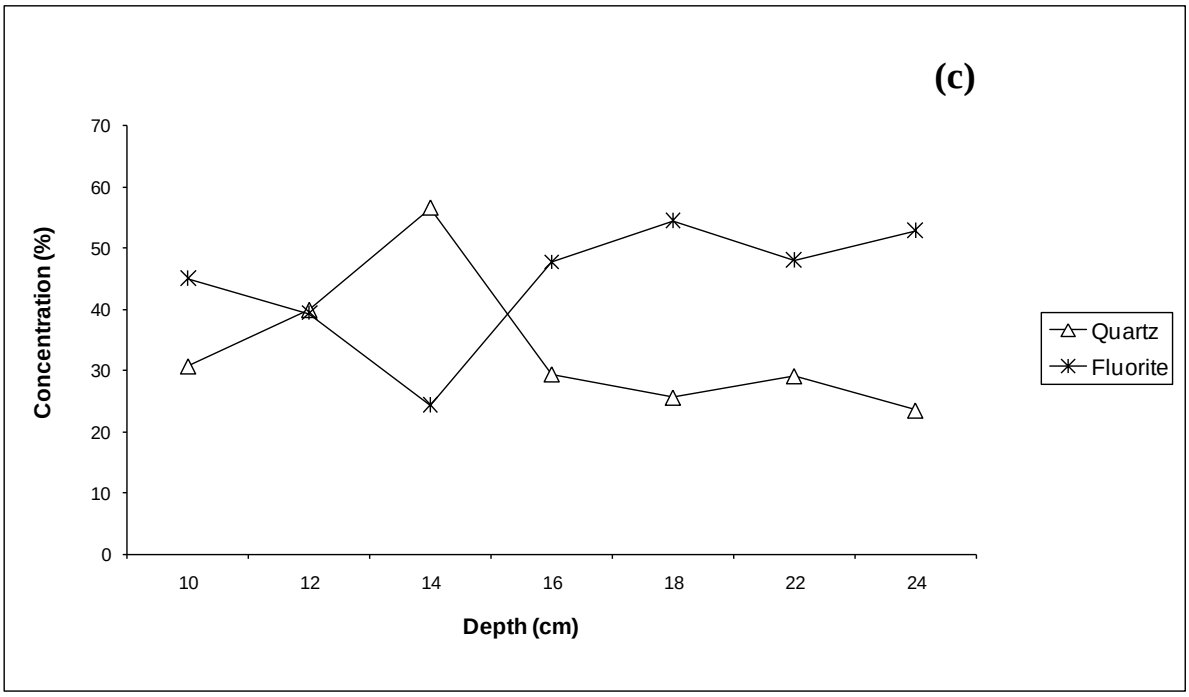
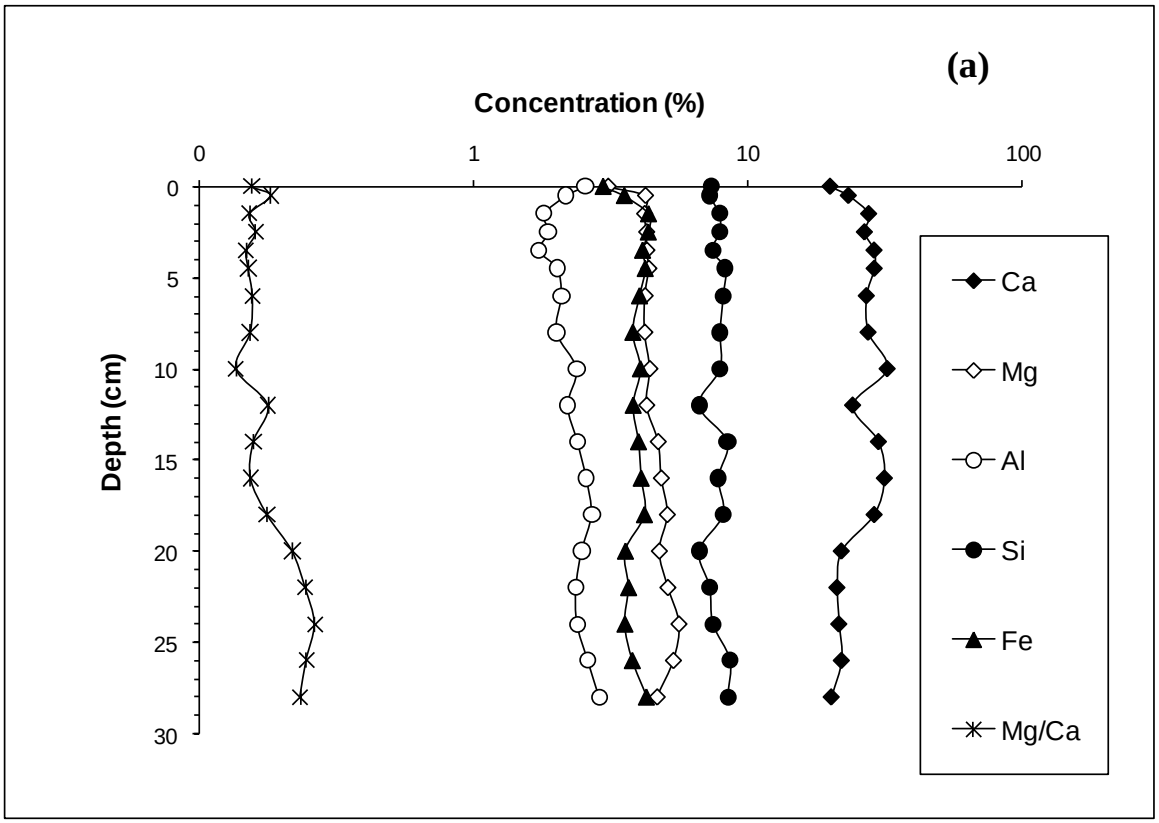
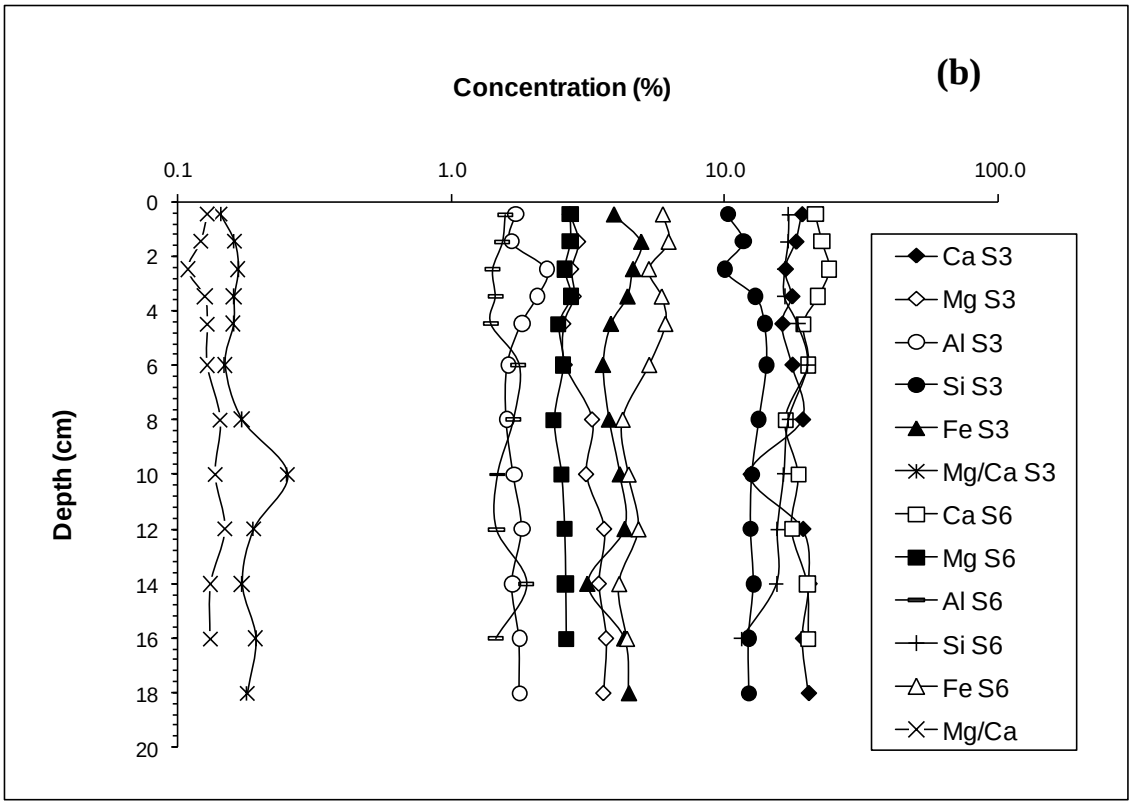


Figure 2. Mineralogical composition of the sediment core. (a) Akkar (b) Dora and (c) Selaata (S4).


(a)
Concentration (%)
0
1
10
100
Depth (cm)
0
5
10
15
20
25
30
Ca
Mg
Al
Si
Fe
Mg/Ca


(b)
Concentration (%)
0.1
1.0
10.0
100.0
Depth (cm)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
Ca S3
Mg S3
Al S3
Si S3
Fe S3
Mg/Ca S3
Ca S6
Mg S6
Al S6
Si S6
Fe S6
Mg/Ca

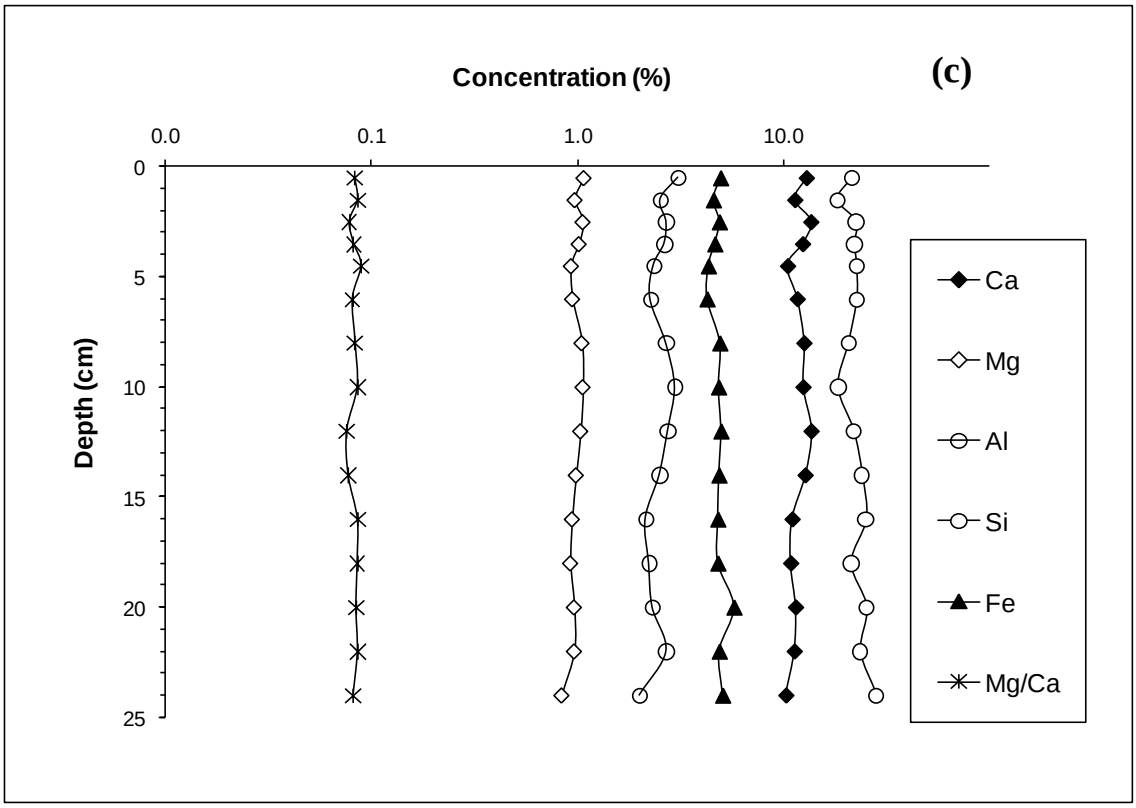


Figure 3. Vertical profiles of Ca, Mg, Si, Fe and Al. (a) Akkar (b) Dora and (c) Selaata (S3 and S6).

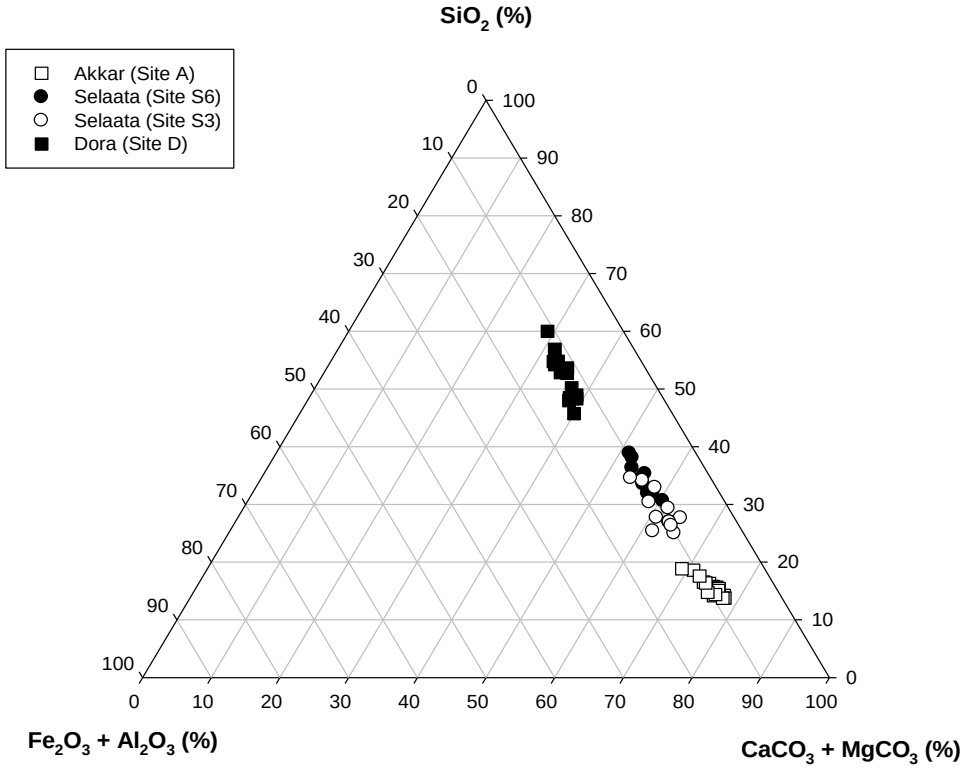
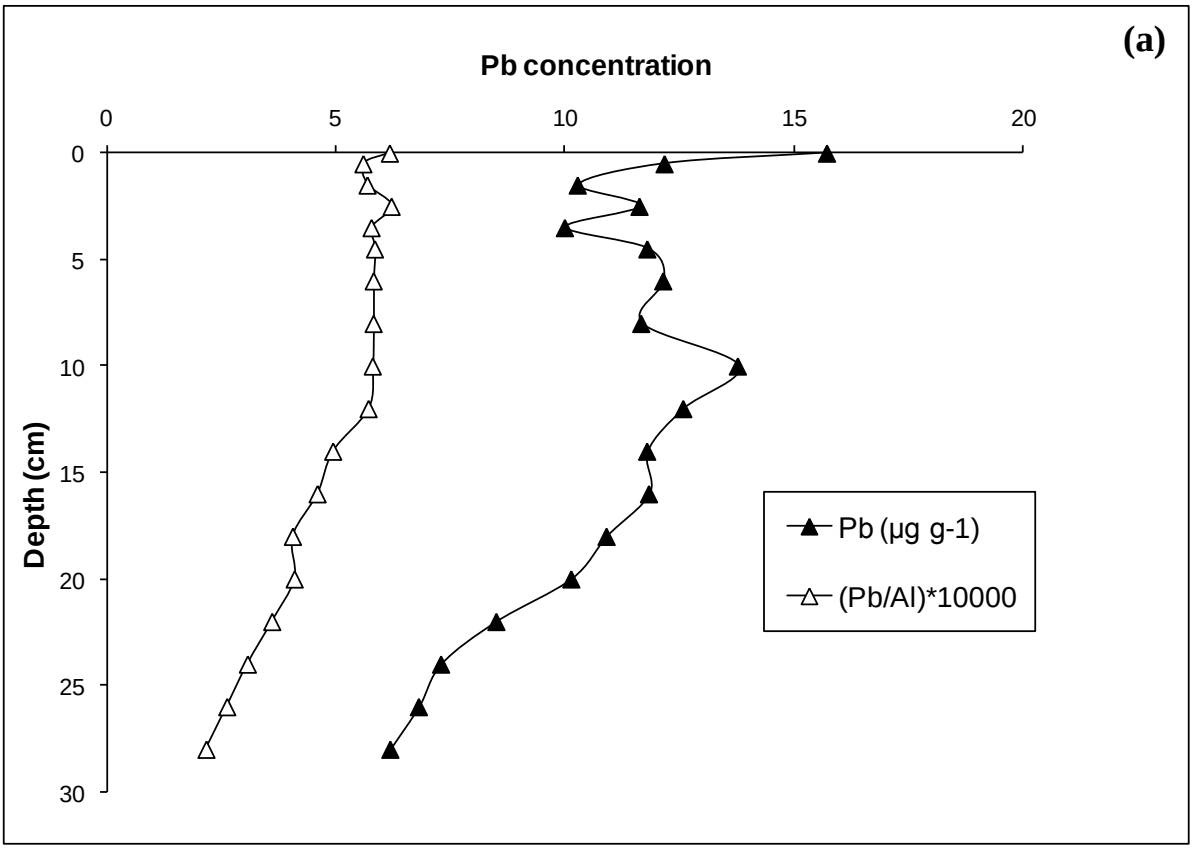
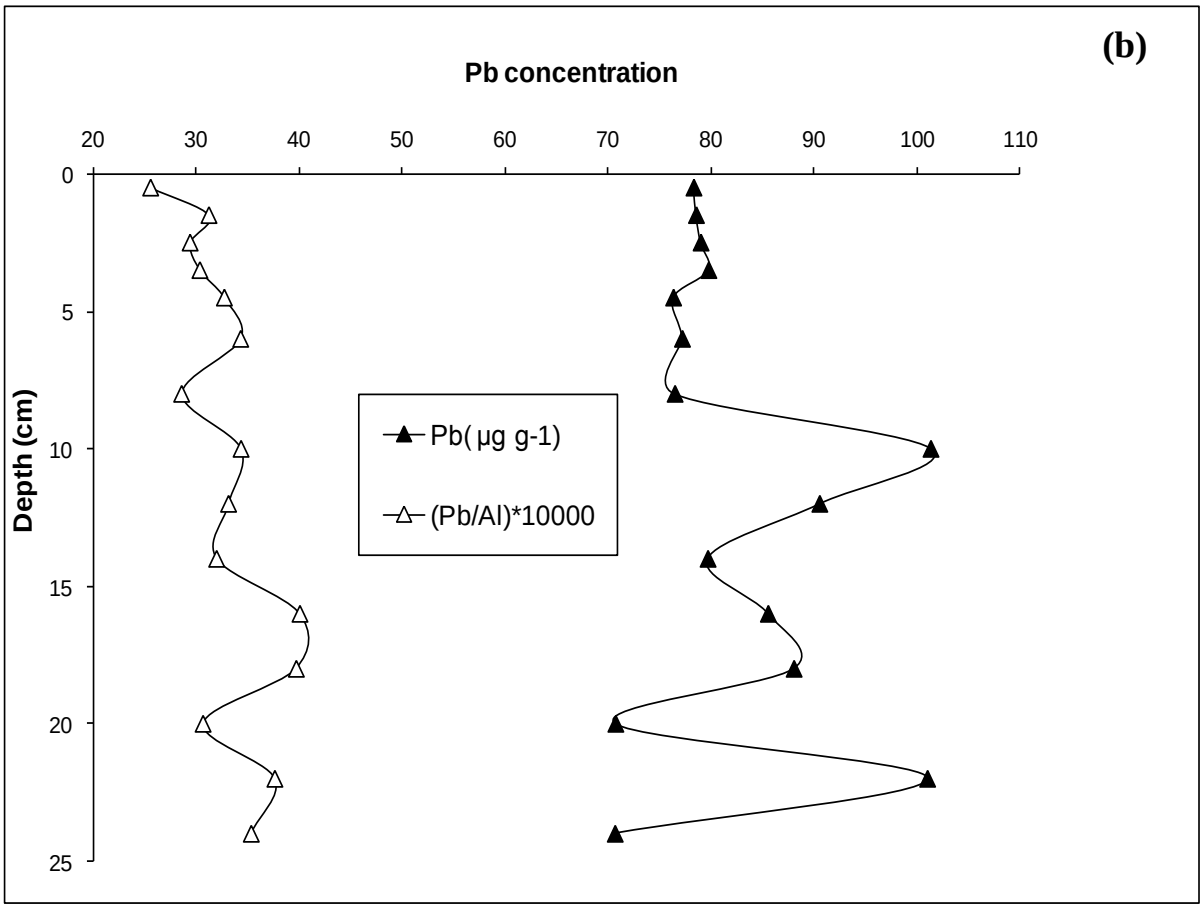


Figure 4. Ternary plot of major elements of Akkar, Dora and Selaata (S3 and S6) sediments.


(a)
Pb concentration
0
5
10
15
20
Depth (cm)
0
5
10
15
20
25
30
Pb (µg g-1)
(Pb/Al)*10000


(b)
Pb concentration
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
Depth (cm)
0
5
10
15
20
25
Pb(µg g-1)
(Pb/Al)*10000

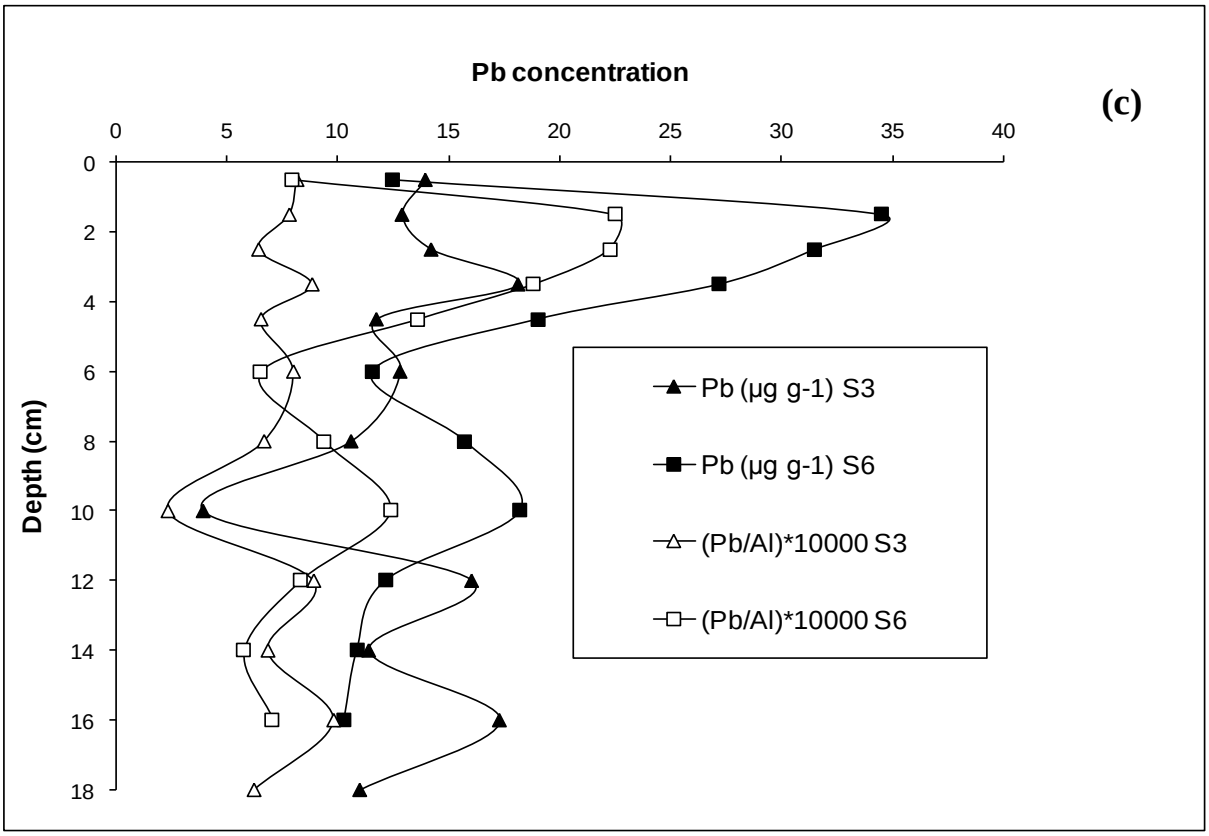
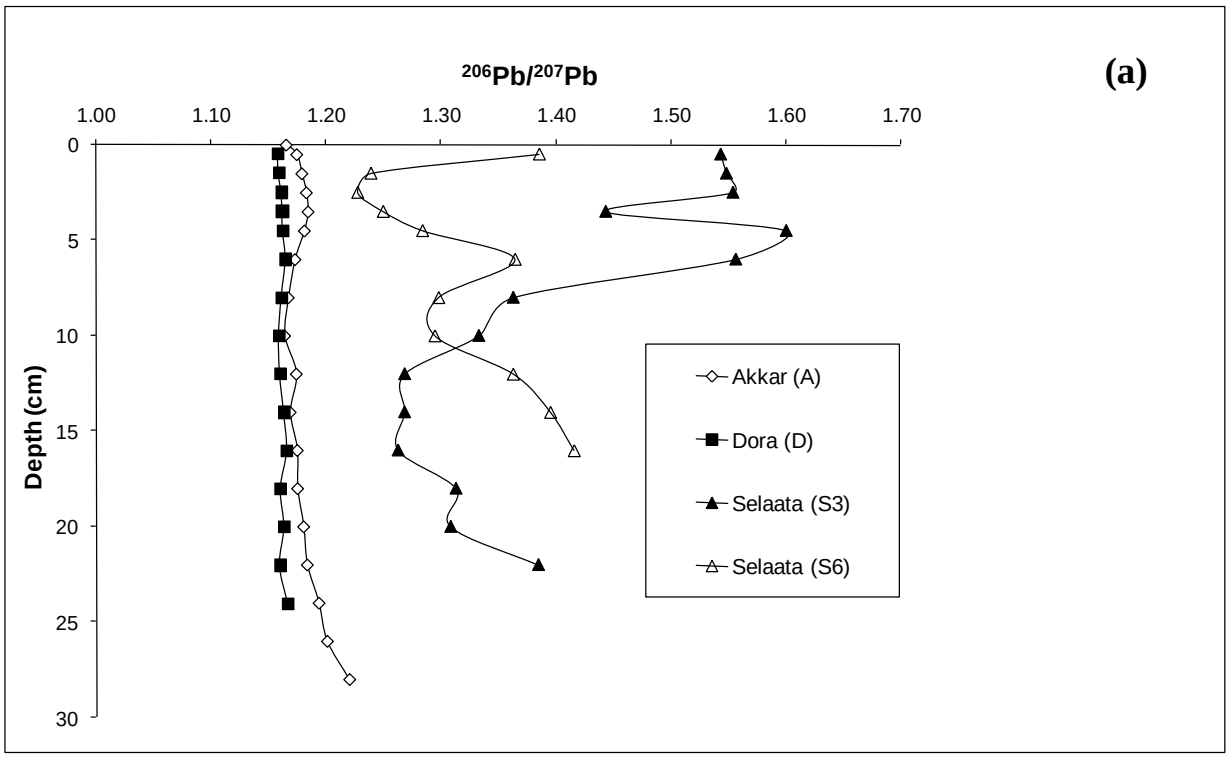
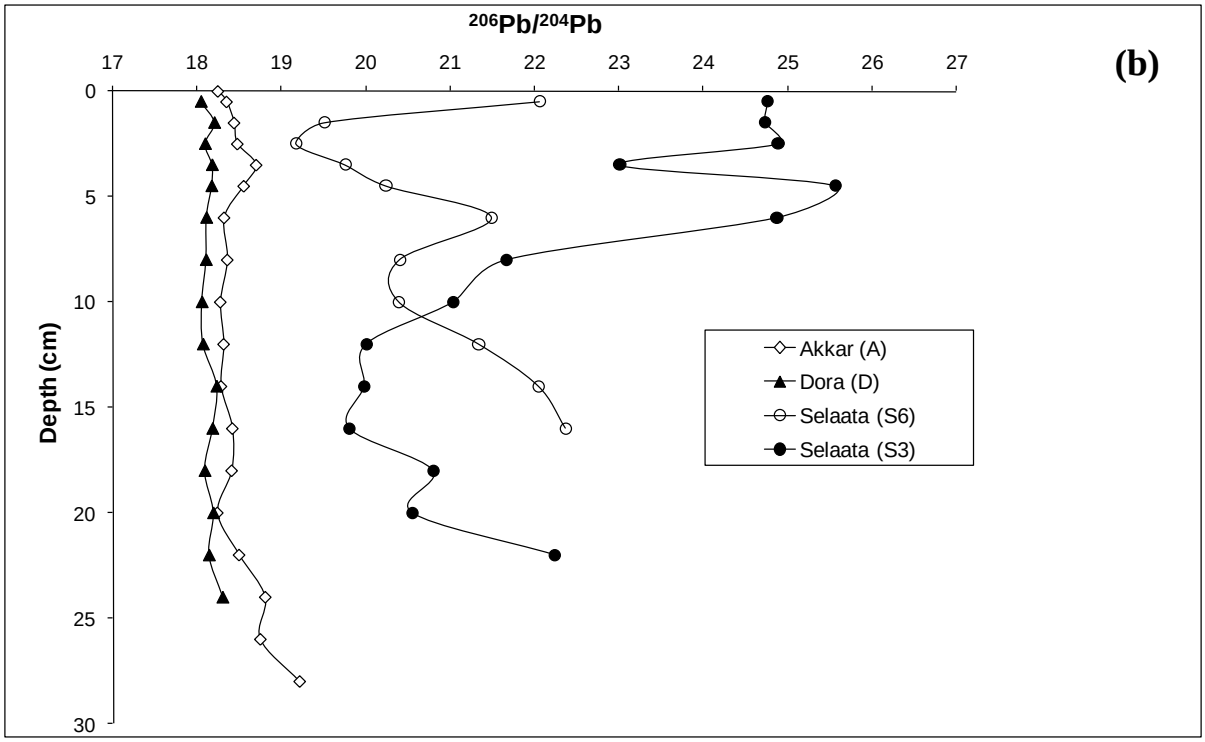


Figure 5. Vertical profiles of total Pb and Pb/Al. (a) Akkar (A), (b) Dora (D) and (c) Selaata (S3 and S6).





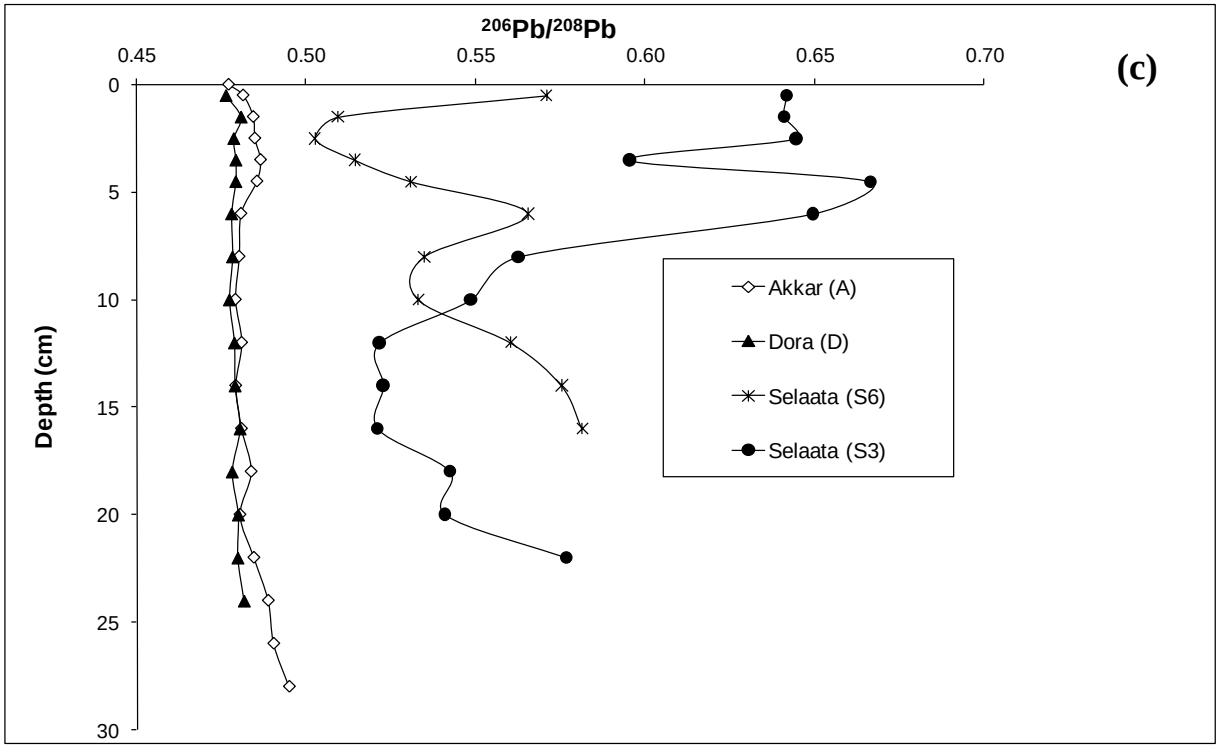


Figure 6. Pb isotopic ratios *vs.* depth profile in the three investigated areas Akkar (A), Dora (D) and Selaata (S3 and S6): (a) $^{206}Pb/^{207}Pb$, (b) $^{206}Pb/^{204}Pb$ and (c) $^{206}Pb/^{208}Pb$.

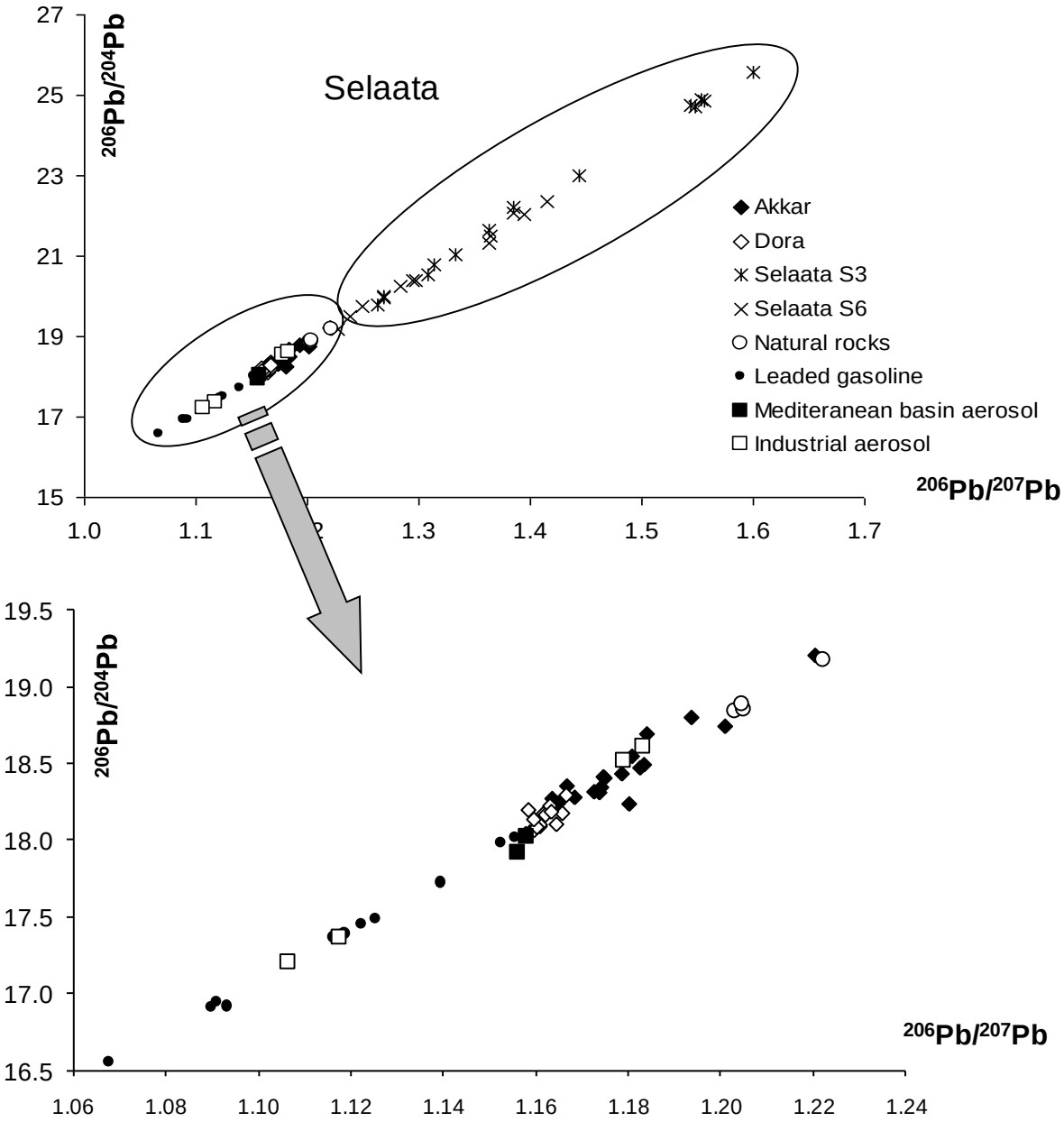


Figure 7. Pb isotopic signatures of the studied sediments with typical sources (leaded gasoline, Mediterranean basin aerosol, natural rocks and industrial aerosols from reference of table 4).

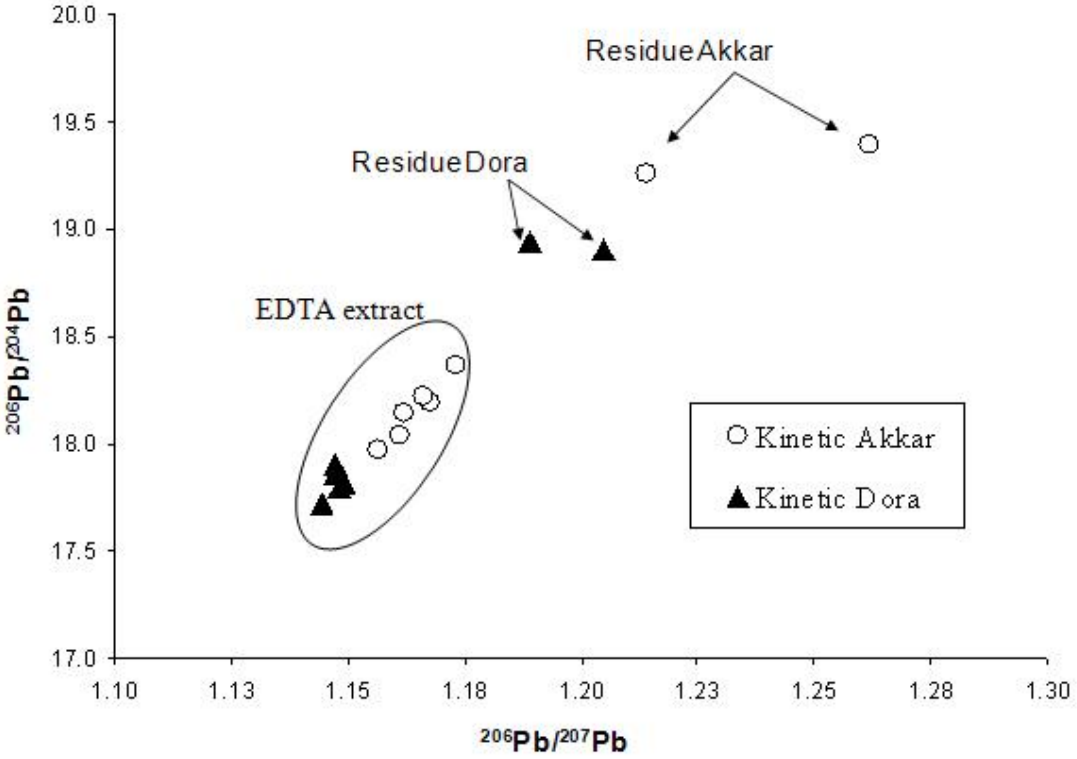


Figure 8. Isotopic signatures of residual Pb and Pb extracted with EDTA at different period of time from Akkar and Dora sediments.

Chapitre IV

Etude de l'extraction du Cd et du Pb par l'EDTA dans les sédiments de trois sites côtiers Libanais : aspects cinétiques et extraction à l'équilibre

Dans ce chapitre, nous étudions la mobilité du Cd et du Pb dans les sédiments d'Akkar, de Dora et de Selaata par application des extractions cinétiques et à l'équilibre de ces deux ETM par l'EDTA 0.05M. La méthode appliquée ainsi que les résultats obtenus sont détaillés dans l'article intitulé *"EDTA extraction of Cd and Pb from Lebanese costal sediments: Kinetic and equilibrium aspects*" soumis au Journal Scientifique Libanais.

IV.1. Problématique et approche scientifique

Un des aspects environnementaux les plus inquiétants au Liban est la contamination des eaux et des sédiments marins de certains sites côtiers en Eléments Trace Métalliques, notamment en Pb et en Cd (Nakhlé, 2003 ; Nassif, 2004 ; Abi-Ghanem *et al.*, soumis). Or, les sédiments qui constituent un filtre pour les contaminants entre la terre et la mer, permettent non seulement l'accumulation des métaux mais aussi peuvent jouer un rôle de source de contaminants pour le système biotique (Ingersoll, 1995).

La détermination des concentrations totales de Pb et de Cd dans la phase solide des sédiments, constitue à elle seule une étape insuffisante pour évaluer le risque que posent ces ETM pour l'Homme. Il est donc intéressant d'étudier la nature et la force des liaisons entre ces éléments trace et les sédiments si on veut évaluer leur mobilité ainsi que leur effet toxique sur la vie biotique.

Pour ce faire, différents types d'extractions chimiques sont appliqués dans la littérature (voir chapitre 2) dont les extractions basées sur le lessivage du sédiment à l'aide d'un seul réactif (Ure *et al.*, 1993) et les extractions séquentielles largement utilisées dans les études sédimentaires. Ces dernières permettent de classifier les ETM selon les phases géochimiques auxquelles elles sont liées (Serif *et al.*, 2000 ; Ngiam et Lim, 2001; Yuan *et al.*, 2003).

Les extractions séquentielles définies d'une façon opérationnelle, sont très critiquées à cause des problèmes de non-spécificité du solvant, de réadsorption des ETM extraits ou de précipitation des complexes formés avec les solvants sur la phase solide du sédiment

ou du sol (Gomez Ariza, 2000; Bermond et Malenfant, 1990 ; Yousfi et Bermond, 1997). Ajoutons aussi que ces méthodes d'extraction sont toujours appliquées à l'équilibre, ce qui est loin d'être atteint dans les milieux environnementaux.

A cause des handicaps signalés ci-dessus, plusieurs auteurs se sont intéressés à des spéciations basées sur des fractionnements cinétiques. Ces fractionnements cinétiques des ETM par divers solvants acides ou par des agents complexant comme l'EDTA sont des méthodes récemment appliquées aux sols et aux sédiments marins. Elles permettent de tenir compte du facteur temps qui joue un rôle déterminant dans les processus de rétention et de transfert des ETM dans les sédiments et dans les sols. Ces fractionnements assurent par la suite une modélisation cinétique des courbes d'extractions à l'aide de plusieurs modèles dont le modèle à deux compartiments qui permet de classifier les ETM présents dans les sédiments en trois fractions i) rapidement extraite, ii) moins rapidement extraite et iii) et non extraite (voir chapitre II). Par la suite, elles donnent une idée sur la mobilité potentielle des ETM présents dans les sédiments et le risque qu'ils présentent pour l'environnement (Ghestem, 1997 ; Varrault, 2001 ; Fangueiro *et al.*, 2005 ; Manouchehri, 2006).

L'EDTA est un réactif d'extraction à fort pouvoir complexant, il présente l'avantage de former des complexes très stables avec la plupart des cations métalliques appartenant aux différents compartiments du sédiment (matière organiques, complexes inorganiques, oxydes et oxyhydroxides de Fe et de Mn, argiles) (Paya-Perez *et al.*, 1993). Par la suite, son utilisation comme solvant d'extraction a permis de mobiliser des fractions importantes d'ETM d'origines géochimiques variées tout en limitant les problèmes de réadsorption ou de repricipitation des ETM sur la phase solide du sédiment.

Cette étude, dont les résultats sont présentés dans l'article qui suit, intitulé *"EDTA extraction of Cd and Pb from Lebanese costal sediments: Kinetic and equilibrium aspects*" constitue une étape préliminaire qui vise à élucider le comportement des sédiments de la côte libanaise, à caractéristiques géochimiques et minéralogiques variées, vis-à-vis de l'EDTA comme solvant d'extraction. Ainsi cette étude va nous permettre d'évaluer la capacité de l'EDTA à extraire le Cd et le Pb présents dans ces sédiments et la possibilité d'effectuer des extractions cinétiques.

En effet, ce genre d'étude s'effectue pour la première fois au niveau des sédiments marins de la côte libanaise. C'est pour cela que nous avons commencé par étudier l'aptitude de l'EDTA à extraire, à l'équilibre, les éléments majeurs Ca, Fe, Mg des couches sédimentaires superficielles et profondes des carottes prélevées à Akkar, Dora et

Selaata. Ensuite, nous avons passé à l'étude de l'extraction à l'équilibre des deux ETM Cd et Pb. Les teneurs élevées de Pb extrait par l'EDTA à l'équilibre, nous ont poussés à compléter les résultats obtenus par une étude de la cinétique de désorption du Pb par l'EDTA, ce qui nous a proccuré un fractionnment plus fin du Pb extrait.

Cette évaluation de la mobilité du Pb et du Cd par extraction à l'EDTA est précédée par une étude détaillée de la distribution verticale du Cd dans les sédiments des sites Akkar, Dora et Selaata.

IV.2. Résultats et discussion

IV.2.1. L'extraction des éléments majeurs (Ca, Fe et Mg) par l'EDTA à l'équilibre

Les quantités de Ca, Mg et Fe extraits par l'EDTA 0.05M à l'équilibre (après 24 heures d'extraction) sont mesurées pour les trois sites Akkar, Dora et Selaata. La détermination de ces quantités est indispensable d'autant plus que l'EDTA est un réactif à forte capacité d'extraction et de nature non sélective et que les éléments majeurs extraits peuvent diminuer la concentration de réactif disponible pour l'extraction des ETM (Pb et Cd).

Le Ca est l'élément majeur le plus abondement extrait par l'EDTA (82-99%) dans les sédiments d'Akkar et Dora (article ci-après : Tableau 4) où il est principalement présent sous forme de calcite $CaCO_3$, dolomite $CaMg(CO_3)_2$ et ankérite (Ca, Mg, Fe)$(CO_3)_2$. En outre, dans les sédiments de Selaata particulièrement riches en fluorine CaF_2 (25-55%), uniquement 31 à 38% du Ca sont extraits par EDTA. Ces pourcentages indiquent le faible pouvoir dissolvant de l'EDTA vis-à-vis de ce composé fluoré déchargé par l'usine, d'autant plus que les concentrations de Ca à Selaata et Dora sont comparables.

D'un autre coté, 60 à 64 % du Mg présent dans les sédiments de Dora est extrait à l'équilibre. Ces concentrations sont plus faibles dans les sédiments d'Akkar et Selaata où les teneurs extraites correspondent, respectivement, à 47% et 50-56%. Ces différences de comportement du Mg, ne pouvant pas être expliquées par les concentrations totales de Mg dans les sédiments étudiés (Tableau 3), sont plutôt liées aux caractéristiques minéralogiques du sédiment. Le Mg est naturellement présent à Akkar sous forme de dolomite et d'ankérite (40-45%) (Abi-Ghanem *et al.*, soumis) avec des faibles quantités (<10%) d'augite (Ca, Mg, Fe) SiO_3 (Table 5). Par contre à Dora et Selaata, ce composé est uniquement présent sous forme de dolomite et d'ankérite. Par la suite, les faibles quantités de Mg extraits des sédiments d'Akkar sont probablement liées à sa présence

sous forme d'augite surtout que, comme nous avons vu précédemment, les dolomites et l'ankérite sont fortement mobilisables par EDTA.

Comparé à Ca et Mg, le Fe dans nos sédiments est faiblement extrait par EDTA : uniquement 3 à 14% du Fe présent est mobilisé après 24 h d'extraction (tableau 4). Ces faibles teneurs peuvent être expliquées par sa présence sous forme d'oxydes et d'oxyhydroxydes très lentement dissous par l'EDTA (Borggaard, 1979; Bordas et Bourg, 1998; Ghestem, 1997) et dont la présence a été révélée par analyses minéralogiques (tableau 5).

L'établissement du bilan effectué sur la somme des concentrations des cations (Ca, Mg et Fe) extraits et les molécules d'EDTA introduites dans la solution (article ci-après : Fig. 4) nous montre clairement que nous sommes en excès d'EDTA. Comparé aux autres niveaux sédimentaires, cet excès est faible pour le niveau sédimentaire superficiel d'Akkar. Le fait que les quantités d'EDTA ne sont pas un facteur limitant l'extraction des éléments majeurs (Ca, Fe et Mg) ou des ETM (Cd et Pb), permet d'émettre des hypothèses simples qui expliquent le fractionnement cinétique des ETM Cd et Pb.

IV.2.2. Distribution verticales du Cd total dans les sédiments d'Akkar, Dora et Selaata et quantités extraites par l'EDTA 0.05 M à l'équilibre

Des teneurs variables de Cd sont détectées dans les sédiments des trois sites Akkar, Dora et Selaata.

Dans la carotte sédimentaire prélevée à Akkar, les concentrations de Cd sont faibles (0.14 et 0.19 µg g^{-1}) et comparables aux teneurs de Cd dans la croûte terrestre (Baize, 1997). Un pic apparaît au niveau 3.5 cm où les teneurs de Cd atteignent la valeur 0.19 µg g^{-1}. Ce pic persiste même après normalisation du Cd à l'Al montrant un possible enrichissement d'origine anthropique (article ci-après : Fig. 2a).

Des concentrations élevées de Cd (0.6- 0.94 µg g^{-1}), typiques d'un milieu contaminé, sont détectées à Dora. Le profil vertical du Cd à Dora présente plusieurs fluctuations irrégulières dont certaines sont lissées après normalisation à l'Al ce qui montre que ces fluctuations sont liées, en grande partie, à des modifications dans la fraction argileuse du sédiment (article ci-après : Fig. 2b).

Les teneurs les plus élevées de Cd (0.36-3 µg g^{-1}) sont détectées dans la fraction (< 63 µm) des sédiments de Selaata (article ci-après : Fig. 2c). Ces teneurs élevées montrent l'impact des rejets de l'usine chimique de Selaata qui décharge chaque année dans la mer

environ 130 kg de Cd particulaire (Nakhlé, 2003). Notons que les concentrations de Cd dans la fraction totale du sédiment de Selaata (S6) sujette à des extractions par EDTA, sont égales à 0.3 µg g^{-1}.

Le pourcentage le plus élevé de Cd extrait par EDTA 0.05M après 24 heures d'extraction (62-65%) est détecté à Selaata (article ci-après : Fig. 5), 60% du Cd sont mobilisés des sédiments d'Akkar et (45-50%) du Cd sont mobilisés des sédiments de Dora. D'où, bien que les sédiments de Dora sont les plus contaminés parmi les échantillons de sédiments subissant l'extraction par l'EDTA, le Cd à Selaata et Akkar est plus mobilisable par EDTA. Ces résultats suggèrent que le Cd à Dora est plus fortement lié à la phase solide du sédiment, comparé au Cd dans les sédiments de Selaata et d'Akkar. Cette forte association peut être expliquée par l'intégration du Cd dans des structures silicaté de ces sédiments riches en quartz et/ou par sa présence sous forme de précipité e.g. octavite $CdCO_3$ (Fuller et Davis, 1987).

IV.2.3. Distribution verticales du Pb total dans les sédiments d'Akkar, Dora et Selaata ; quantités extraites à l'équilibre et fractionnement cinétique par l'EDTA 0.05M

La contamination en Pb et ses sources dans les sédiments d'Akkar, Dora et Selaata est largement étudiées par Abi-Ghanem *et al.* (soumis) qui ont montré i) à Akkar, en dépit des faibles concentrations (6-16 µg g^{-1}), une contribution en Pb d'origine anthropique est détectée dans les couches superficielles (Fig. 3a), ii) à Dora où des teneurs élevées (70-101 µg g^{-1}) typiques d'un milieu contaminé sont détectées, le profil du Pb est caractérisé par une rupture au niveau (8-9) cm qui sépare les sédiments profonds plus riches en Pb des sédiments superficielles moins riches (Fig. 3b), les fluctuations profondes (10-25 cm) de ce profil sont lissées après normalisation à l'Al ce qui montre que ces dernières sont liés à des variations dans la fraction argileuse du sédiment, iii) à Selaata un Pb radiogénique ayant comme origine les rejets de l'usine des engrais phosphatés est présent à des concentrations allant de 10 à 35 µg g^{-1}, le profil vertical de ce Pb est caractérisé par plusieurs fluctuations et par un enrichissement superficiel qui persistent même après normalisation du Pb à l'Al (Fig. 3c).

L'extraction du Pb par l'EDTA 0.05M a montré qu'à l'équilibre, 93% du Pb est extrait de la couche sédimentaire superficielle de Dora, tandis que le pourcentage du Pb

mobilisé de la couche sédimentaire profonde de Dora et d'autre couches sédimentaires d'Akkar et Selaata varie entre 72 et 77% (article ci-après : Fig. 6).

Les teneurs élevées du Pb extrait à l'équilibre des sédiments de Dora (57-78 µg g^{-1}) et à moindre mesure des sédiments d'Akkar (6-9 µg g^{-1}) et de Selaata (3-4 µg g^{-1}) a rendu intéressant et faisable l'étude des fractionnements cinétiques de ce Pb par l'EDTA. Grâce à cette étude cinétique, il est possible de fractionner ces teneurs importantes de Pb extrait, en Pb rapidement mobilisable et lentement mobilisable. Cela n'est pas le cas du Cd dont les quantités extraites même après 24 h d'extraction sont faibles (0.08-0.3 µg g^{-1}) empêchant ainsi l'application du fractionnement cinétique.

Le fractionnement cinétique du Pb dans les couches superficielles et profondes d'Akkar, Dora et Selaata, a donné des courbes d'extraction en fonction du temps correspondant à deux compartiments; une extraction rapide durant les premières 30 minutes et ii) une extraction plus lente pour des $30 < t < 24$ h (article ci-après : Fig. 7).

L'ajustement des données expérimentales au modèle à deux compartiments (voir chapitre II) selon la méthode de déconvolution itérative (logiciel Sigma-Plot®) nous a permis de déterminer les constantes cinétiques de dissociation (k_1 et k_2) et les quantités de métaux (Q_1^0 et Q_2^0) correspondant respectivement aux compartiments rapidement et lentement mobilisables des sédiments (voir Annexe A.1). Un exemple des rapports statistiques de la régression non linéaire effectuée par le logiciel Sigma-Plot® sur des données expérimentales correspondant à la cinétique d'extraction du Pb dans un échantillon de sédiment est présenté en annexe A.3.

Les résultats présentés dans le tableau 6 (article ci-après) nous montrent que Q_1^0 obtenues sont supérieures à Q_2^0 dans les différentes couches sédimentaires étudiées. Quant aux constantes de relaxations du comportement rapidement mobilisable (k_1), elles sont comparables pour Akkar et Dora (0.3-0.4 min^{-1}) et ont une valeur plus élevée (k_1 = 0.6 min^{-1}) au niveau de la couche superficielle de Selaata. Cela indique que dans cette couche des sédiments de Selaata, la fraction de Pb rapidement mobilisable est la plus faiblement liée.

Notons que l'estimation des constantes et des fractions du Pb rapidement et lentement mobilisables, correspondant à la couche sédimentaire profonde de Selaata S6 (15-17) cm, n'a pas pu se réaliser par ajustement de la courbe cinétique obtenue au modèle à deux compartiments. Cela peut être lié aux teneurs relativement plus faibles du Pb extrait de cette couche sédimentaire, comparées à celles extraites des autres couches sédimentaires étudiées (article ci-après : Fig. 7).

Par ailleurs, pour faciliter la comparaison entre les sites, nous avons exprimé les teneurs extraites en pourcentages des fractions (Fangueiro *et al.*, 2005 ; Manouchehri, 2006). Ainsi, les fractions de Pb (rapidement mobilisable F_1, lentement mobilisable F_2 et non mobilisable F_3) sont calculées par rapport à la teneur totale en Pb dans le sédiment (eqs. (1), (2) et (3)).

$F_1 = Q_1^0 \times 100 / Q_{tot}$ (1)

$F_2 = Q_2^0 \times 100 / Q_{tot}$ (2)

$F_3 = Q_3^0 \times 100 / Q_{tot}$ (3)

Les résultats présentés dans la figure 8 (article ci-après) montrent clairement que, grâce à ce fractionnement cinétique, nous avons pu caractériser cinétiquement plus que 60% du Pb présent dans les sédiments d'Akkar et Selaata ($F_1+F_2 > 60\%$) et 90% du Pb dans la couche superficielle de Dora. Notons qu'à l'exception de la couche sédimentaire profonde de Dora, la fraction rapidement mobilisable F_1 est toujours la plus importante ($50<F1<60\%$).

En adoptant l'hypothèse que la fraction rapidement mobilisable du Pb est une estimation de la quantité de cet ETM qui représente le plus de risque pour l'homme, par migration vers la colonne d'eau (Varrault, 2001; Fangueiro *et al.*, 2005), nous pouvons classer les sédiments étudiés comme suit:

$$S6\ (0\text{-}1) > A(0\text{-}1) > A(21\text{-}23) \geq D(0\text{-}1) > D(21\text{-}23)$$

Par la suite, nous pouvons facilement remarquer qu'au niveau d'un même site, le Pb appartenant aux couches superficielles présente un risque environnemental plus important que celui du Pb associé aux couches profondes du sédiment.

D'un autre coté, en comparant entre les sites, le Pb dans la couche superficielle de Selaata et dont la valeur de F_1 est la plus élevée, est le plus biodisponible. Quant au Pb dans les sédiments de la couche la plus profonde Dora, qui a la valeur de F_1 la plus faible, est le moins disponible et présentant par la suite le plus faible risque environnemental. Notons que la validation de ces hypothèses par application d'autres approches (DGT, analyses électrochimiques) serait intéressante.

Finalement, grâce à cette étude, nous avons pu démontrer que l'EDTA assure l'extraction d'une fraction importante du Cd et du Pb des sédiments côtiers libanais. A cela ajoutons le fait que les extractions cinétiques du Pb par l'EDTA 0.05M ont permis de caractériser cinétiquement plus que la moitié du Pb présent dans les sédiments et d'estimer la fraction du Pb rapidement mobilisable qui présente le plus de risque pour l'environnement. Par la

suite, notre travail a ouvert des portes à de futures applications des spéciations cinétiques à d'autres sédiments côtiers du Liban ce qui pourra aider à estimer la biodisponibilité du Pb qu'ils contiennent.

Article II

EDTA extraction of Cd and Pb from Lebanese costal sediments: Kinetic and equilibrium aspects

***C. Abi-Ghanem[1], A. Bermond[2], S. Besançon[2], K. Nakhlé[1] and G. Khalaf[1].**

[1] Centre National des Sciences Marines, CNRSL, PO Box 534, Batroun, Lebanon

2 Agro-ParisTech, 16, rue C. Bernard, F.75231 Paris cedex 5, France

*** Corresponding author:** Abi-Ghanem Carine

Present address: Centre National des Sciences Marines, PO Box 534, CNRSL, Batroun, Lebanon. Telephone number: 00961 3 83 12 86; Fax number: 00961 6 741 584; E-mail address: carine.a.ghanem@hotmail.fr

Abstract: The extractability of Cd and Pb from sediments of three contrasted sites of the Lebanese coast (Akkar, Dora and Selaata) was studied by applying kinetic and equilibrium extractions with EDTA 0.05M. Akkar is far from direct waste inputs, while Dora and Selaata are influenced by urban and industrial effluents. Pb and Cd extractions with EDTA at equilibrium time (24 hours) showed that Cd is highly extracted (66%) from the upper sediment layer of Selaata. On the other hand, the highest percentage of Pb mobilized with EDTA at equilibrium (94%) corresponded to the superficial sediment layer of Dora. The adjustment of Pb kinetic extractions curves to a two-first order reactions model permitted us to kinetically fractionate Pb in the studied sediments into three fractions (readily extractable, less extractable and non extractable) and allowed us to conclude that Pb in Selaata represents the highest environmental risk.

Key words: *cadmium, lead, sediments, mobility, extraction, EDTA, Lebanon.*

1. Introduction

The coastal zone of Lebanon is subjected in many areas to trace metal contamination from domestic and industrial wastes discharged directly into the sea or into several rivers which drain rapidly into the sea (CDR/ECODIT-IAURIF, 1997). These anthropogenic activities have lead to an increase in trace metal levels in the water column and marine sediments in some heavily urbanized and industrialized zones of the Lebanese coast.

Among these trace metals water and sediment enrichments, high levels of Cd and Pb where previously detected by several authors in many coastal areas (Shiber, 1980; Nakhlé, 2003; Nassif, 2005; Abi-Ghanem *et al.*, soumis). However, studies conducted on Pb and Cd contamination in the solid phase of some Lebanese coastal marine sediments, were always limited to a superficial trace metal total quantification and, till now, no works have been done regarding these trace metal extractability.

Marine sediments, especially coastal marine sediments, constitute a major sink for trace metals that arrive to the water column and also a potential source because of the occurrence of trace metal mobilization (Ingersoll, 1995). Since the quantification of total metal concentrations in sediment does not give a clear idea on their mobility and thus on their potential ecological risk, a particular attention is generally given to the study of trace metal bioavailability in the sediments of many parts of the world and to the estimation of the amount of metal mobilized from the solid phase of the sediment in specific environmental conditions. To achieve this purpose, different extraction schemes have been proposed in the literature (Ure *et al.*, 1993). Among these extraction schemes, sequential extraction procedures have been widely applied to trace metal extraction from sediments (Serif *et al.*, 2000 ; Ngiam and Lim, 2001; Yuan *et al.*, 2003), in these sequential extraction procedures, the exchangeable fraction of metals is considered as the most readily released into the environment and thus the most bioavailable fraction (Stone and Droppo, 1996). However the lack of selectivity and the risk of potential precipitation and/or refixation of the extracted metals (Gomez Ariza *et al.*, 2000; Bermond and Malenfant, 1990; Yousfi and Bermond, 1997) are severe limitations to these procedures. Another criticism to these sequential extractions is the fact that they do not take into account kinetics although in the environment it seems likely that most of the mobilization phenomena are time dependent.

The kinetic approach to the speciation of trace metals with EDTA is a new operational speciation approach, recently applied to soils and sediments (Yu and Klarup, 1994; Fangueiro, 2004; Bermond *et al.*, 2005; Manouchehri, 2006). It is based on the desorption fluxes of the metal from the sediment by the action of a single reagent (EDTA) (Fangueiro *et al.*, 2005). EDTA is a synthetic chelating agent that forms strong complexes with metals thanks to its groups donor of electrons that bind with cation *via* coordination associations, thus forming cyclic structures called “chelates”. It is a powerful complexant agent, able to extract trace metals associated to the sediment components throughout various ways:

- ion exchange
- adsorbtion
- organically bound
- or occlusion into inorganic compounds as Fe and Mn oxides and clay minerals (Paya-Perez *et al.*, 1993).

However it has a very weak extracting capacity regarding metals associated or occluded into some mineral structure as silicate compounds (Fangueiro *et al.*, 2005). According to Nowak *et al.* (2001), EDTA extracts metal in two different ways (i) by dissolving the solid phase to which the metal is associated or adsorbed (aluminum, iron or manganese oxides) and (ii) by the remobilization of adsorbed or precipitated metals ions like Pb and Cd by competitive complexation reaction. Its capacity to extract metals varies according to the metal extracted, to the mineralogy of the sediment and to the degree of pollution (Fangueiro *et al.*, 2005).

In general kinetic extraction of trace metals with EDTA allows fractionating trace metals into three fractions i) fraction quickly extracted (called labile) which is supposed to represent the highest potential environmental risk, ii) a less quickly extracted fraction (called slowly labile) and iii) a non extracted fraction (Fangueiro, 2004; Manouchehri, 2006).

Due to the fact that these trace metal mobilization with EDTA were never applied to the Lebanese coastal sediments, we conducted this preliminary study which aims 1) to test EDTA extraction potential regarding Cd and Pb present in three different sites of the Lebanese coast (Akkar, Dora and Selaata) and also 2) to verify the feasibility of applying EDTA kinetic extractions to the aforementioned trace elements, which could clarify Cd and Pb bioavailability in the studied sediments (Varrault, 2001; Fangueiro *et al.*, 2005). For this purpose, we determined the extractability of Cd and Pb with EDTA at equilibrium from the upper and deep sediment layers at Akkar, Dora and Selaata. Since EDTA is a powerful complexant agent and to be sure that it is always in excess, we also studied the quantity of some major cations (Ca, Fe, Mg) extracted with EDTA at equilibrium. And then, we successfully performed a kinetic extraction with EDTA of Pb present in these sediment layers. Pb kinetic extraction curves were modelized using the classical two-first order reaction model. Noteworthy that these extraction studies were coupled to an establishment of Cd and Pb vertical profiles in sediment cores collected at the three Lebanese coastal sites.

2. Material and methods

2.1. Study area

The Lebanese coastal zone, which constitutes a part of the carbonate platform that covers most of the Eastern Mediterranean basin, results geologically from the carbonated marine sedimentation between the Jurassic and the Quaternary periods (Abdel-Rahman and Nader, 2002). Geological surveys indicate the presence of a thick layer of dolomite, marls or chalk. In fact these carbonate rocks are the only ones that reach the current littoral. Volcanic rocks also exist on two different layers in the stratigraphic sequence. The volcanic complexes (basalts and ashes) of the Jurassic cover a low surface and are exposed to the level of the deep valleys of Mount-Lebanon. The volcanic rocks (mainly basaltic) of Quaternary Miocene age cover a large surface of the plate of Akkar (Sanlaville, 1977).

The prospected zone is the coastal zone located between Akkar in the north of Lebanon and Beirut. This zone is selected for its relatively high domestic and industrial activities; it contains more than 30% of the Lebanese industries and more than 40% of the population of Lebanon (Nakhlé, 2003). For our study three sites representatives of the Lebanese coast were selected regarding the fact that they include urban, industrial, and apparently non contaminated zone (Fig. 1; Table 1). Akkar is one of the less studied areas in Lebanon from an environmental point of view. The chosen site is located in front of a seemingly non contaminated bay of Akkar, away from any important industrial activity or urbanization. Dora is a heavily urbanized and industrialized zone of the St Georges bay adjacent to the Beirut harbour, characterized by a dumpsite peninsula that received 120 10^6 kg of solid wastes per year until 1998, the year of its closure (CDR/ECODIT-IAURIF, 1997). The Selaata site is nearby a chemical plant established in 1957, which produces phosphoric acid, triple superphosphate, aluminium sulfate and sulfuric acid (Al-Hajj and Muscat, 2000).

2.2. Sampling methods

The three stations were sampled for solid phase sediment between October and November 2006. For this purpose, acid pre-washed plastic (methacrylate) cores (40 cm of high and 7cm of inner diameter) (A, D, S6) (Table1) were vertically introduced in the sediments by divers. After delivery of the cores onboard, they were plugged on both sides with plastic covered rubber stoppers and maintained in a vertical position in a refrigerator at 4°C. On return to the laboratory, the cores were sliced at 1-cm thick interval for the first 5 cm and at 3-cm intervals for the remaining depth.

2.3. Laboratory analyses

Prior to the analysis, sediments were put in polyethylene bags and air-dried in an oven at 50°C until reaching constant weight, with frequent manual agitation in order to avoid their cementation. Then the sediment slices were dry sieved (<63 µm) using an acid pre-cleaned nylon sieve, the fraction (<63 µm) being used for further analysis. Noteworthy that kinetic extraction analysis of Selaata S6 sediments were conducted on the total fraction of the sediments because of insufficient quantity of fine fraction (<63 µm).

2.3.1. Total concentrations

In order to determine total Ca, Mg, Fe, Al, Si, Cd and Pb concentrations in our sediments, 200 mg of dry sediment was digested for 2 h 30 min at 120°C with 250µl HNO_3 (65%), 750µl HCl (30%) and 6 ml HF (48%) in Teflon bombs according to the protocol described by Loring et Rantala (1990). All reagents used were SupraPur® from Merck. Then, the digested samples were transferred into polypropylene tubes where 2.7 g of boric acid were added. The solution was then diluted to final volume of 50 ml with deionised distilled water. The concentrations of analyzed elements were determined using an inductive coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS, Thermo Electron Corporation, Element X Series). The determinations were validated using certified reference materials MESS-3 and BCSS-1. A blank sample and a certified reference material were included with each batch of 15 samples in the total digestion procedure and then analyzed with ICP-MS. The values obtained for the blank are below detection limits. The certified and the mean measured values of Ca, Mg, Fe, Pb and Cd in the two materials of reference MESS3 and BCSS1 are presented in table 2.

2.3.2. Organic carbon analysis

Organic carbon content was analysed using the Carlo Erba analytical system CHNS-O microanalyser EA 1110 according to the technique described by Quian (1993). Sediments are decarbonised under vacuum in a dessicator containing a small container of concentrated HCl 37% for 2 hours, before being dried in an oven at 50°C. For each sample, two to three aliquots of sediment were analysed, the coefficient of variation was <10%. Quality control and quality assurance of the results were performed using standard reference materials from the National Council of Research-Canada: B2150 and the MESS1 as well as with the MS68 which is a material used in interlaboratory comparison and which undergoes the same protocol as for decarbonised sediments. While certified percentage in mass for B2150, MESS1 and MS68 were 6.72±0.17,

2.99±0.09 and 2.23 respectively, our measurement were in the range of the accepted concentrations: 6.53±0.23, 2.95±0.097 and 2.21±0.043 respectively.

2.3.3. EDTA extractions

EDTA-extraction kinetics were conducted on the superficial (0-1) cm and the deep (21-23) cm layers for Akkar and Dora sediment cores and on the superficial (0-1) cm and the deep (15-17) cm layer of Selaata S6 sediments. The protocol used was optimized by Fangueiro *et al.* (2002) and insures high extraction capacity of EDTA without competitive extraction by H^+. The chelatant agent is disodium EDTA 0.05M adjusted at pH 6.5 with NaOH 8M. The Pb desorption kinetic was studied at different period of time (5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 200, 300, 500, 800, 1100 and 1440 min). For each time period, a flask (60 ml) containing 0.5g of sediment and 50 ml of the EDTA solution was used and the flasks were stirred with an end-over-end shaker. After agitation with the sediments, the EDTA solution was filtered through a 0.45µm on cellulose acetate membrane (Millipore). To facilitate the filtration step, a preliminary centrifugation of the solution (for 3 min at 6000 rpm) was done prior to its passage through the cellulose acetate membrane. The pH of the obtained EDTA extracts was measured and the solutions were then stored at 4°C prior to analysis. In addition to Pb concentrations measurements, Fe, Mg, Ca and Cd concentrations were also analyzed in the EDTA extracts obtained at the extraction time of 24h. All the reagents used were of analytical-reagent grade and purchased from Merck. The concentrations of the aforementioned metals were determined by atomic absorption spectrometry AAS (Hitach Z-5000), air-acetylene flame AAS is applied in the case of Ca, Fe and Mg analysis and electrothermal AAS in the case of Pb and Cd. Matrix modifier ($NH_4H_2PO_4$) and the technique of standard addition was used to overcome matrix interferences in the case of Pb and Cd analysis. Three replicates were made for each sample at the extraction time of 24h; their relative standard deviation was < 5%. Metal concentrations in blanks were below our detection limits.

2.3.4. Estimation of kinetic parameters

Experimental curves resulting from kinetic extraction with EDTA were adjusted to a two first-order reactions model using a non-linear regression program Sigma-Plot® software. The quality of the fitting process was controlled by several statistical parameters such as the coefficient of correlation (r), the standard error of estimate (S.E.) and the P value.

3. Results and discussion

3.1. Mineralogical composition and sediment organic carbon content

The sediment mineralogical composition indicate that Akkar sediments are the most enriched with dolomite and ankerite (40-45%), while Dora's sediments exhibit the highest content in quartz (SiO_2) (70-80%). The Selaata sediment mineralogical composition is mainly represented by the two compounds quartz (25-55%) and fluorite CaF_2 (25-55%) which presence in Selaata deposits testifies of the input of the phosphogypsum industries (Abi-Ghanem *et al.*, soumis).

TOC contents vary from 0.91% to 2.82% with the highest percentage in mass obtained for Akkar sediments 2.5% ± 0.32. In contrast Dora and Selaata sediments had the lower percentage of organic carbon 1.3 %± 0.39 and 1.28%± 0.32 respectively. These percentages are the mean and standard deviation of the concentration obtained for the different levels of each core.

3.2. Chemical components (Ca, Fe, Mg, Cd and Pb) total concentrations in upper and deep sediment layers of Akkar, Dora and Selaata sediments

Ca, Fe, Mg, Pb and Cd content in the sediment levels of Akkar, Dora and Selaata which are extracted with EDTA 0.05M are presented in table 3.

Akkar sediment layers are the most enriched with Ca (21-23%) and Mg (4-5%) globally originating from dolomite, calcite and ankerite rocks erosion. On the other hand, Dora sediments exhibit the highest percentage in mass of Fe (5%) with relatively low concentrations of Ca and Mg. Selaata sediment layers which present the lower Fe percentages (1-2%) are relatively enriched with Ca (15%). The highest Pb (78-101 µg g^{-1}) and Cd (0.65-0.7 µg g^{-1}) concentrations comparable to values obtained in contaminated sediments, are obtained in Dora sediments, whereas relatively low concentrations of theses trace elements are obtained in Akkar and Selaata S6 sediments. A more detailed discussion on Pb and Cd distribution and potential sources in the sediments of Akkar, Dora and Selaata is presented in paragraph 3.3.

3.3. Total Cd and Pb vertical distributions

Cd and Pb total concentrations were determined in different levels of the three sediment cores collected at Akkar, Dora and Selaata. In the following, we represent and discuss the obtained Cd and Pb vertical profiles with the correspondent normalized vertical distributions.

3.3.1. Total Cd distribution

Cd concentration profiles were established for the three sites (Fig. 2). The variation, of

Cd concentrations in sediment can result from differences in the grain size, the mineralogy, the oxydo-reduction state, and from anthropogenic impact. For this reason Cd distribution in the studied sediments was conducted on the fraction finer than 63 µm. This grain-size normalizing approach was completed by a geochemical correction which consists of using Al as a normalizer element (Schropp *et al.*, 1990; Tam and Yao, 1998).

Akkar

Cd concentrations in Akkar sediments ranged between 0.14 in the deep sediment layers and 0.19 µg g^{-1} in the superficial sediment layers. These levels are in the low range of the mean earth crust composition especially for magmatic rocks, which according to Baize (1997) have a Cd concentration of 0.15 µg g^{-1} for sandstone rocks and 0.2 µg g^{-1} for basalt rocks. Akkar Cd concentrations, especially in the deepest sediment layers, are similar to values of Cd reported in an uncontaminated Eastern Mediterranean coastal sediments (0.13 µg g^{-1}; Krom *et al.*, 1994) and are three fold lower than the concentration of Cd reported as pre-industrial baseline (0.3 µg g^{-1}) (Callender, 2003).

Cd vertical profile at Akkar sediment exhibits several irregular fluctuations in the deep 20 cm and then reaches a peak at the 3.5 cm sediment layer where Cd concentrations are equal to 0.19 µg g^{-1} (Fig. 2a). Normalizing Cd to Al allows minimizing the fluctuations of Cd profile especially those lying deeper than 8 cm which indicates their being mainly originate from modification in the clay sediment content. However, the aforementioned superficial peak that is also present in the Cd/Al vertical profile could be from anthropogenic sources.

Dora

Cd concentrations in Dora's sediment vary from 0.6 to 0.94 µg g^{-1}. These concentrations which are superior to the average value of Cd in marine sediments 0.2µg g^{-1} (Cossa and Lassus, 1989) are in accord with values previously detected in Dora's sediments by Nassif (2004) and also comparable to Cd concentrations obtained in other contaminated sediments in the world (Lopez-Sanchez *et al.*, 1996; Morillo *et al.*, 2004). These findings reflect large anthropogenic inputs mainly originating from i) the nearby enormous waste discharge, ii) thermoelectric centrals (Zouk central) which generates 1100 g Cd j^{-1} (Nakhlé, 2003) and from iv) Antélias river that receives industrial and urban waste water from Beirut and Dora and which waters present a concentration of particulate Cd equal to 0.4-1.01 ng mg^{-1} (Nakhlé, 2003).

Cd vertical profile in Dora sediment core presents several irregular fluctuations especially in the upper 14 cm sediments layer (Fig. 2b). Normalizing Cd to Al minimizes

these fluctuations namely the peak located at the 12 cm sediment layer where Cd concentrations reach value of 0.94 µg g^{-1}.

Selaata

The highest Cd concentrations in our study are detected in the fraction finer than 63 µm of Selaata sediments where Cd concentrations vary from 0.36 to 3 µg g^{-1}. However, Cd concentrations in the total fraction of Selaata sediment layers subject to kinetic analysis correspond to 0.3 µg g^{-1}. These Cd concentrations were previously detected by Nassif (2004) in the superficial sediment layers of Selaata port. Cd high levels (up to 156 ng l^{-1}), while natural concentrations in Mediterranean waters are lower than 12 ng l^{-1}, were also measured in the water of the Selaata bay (Nakhlé, 2003). These high Cd concentrations indicate the impact of Selaata fertilizer industry that discharges in the sea each year an estimated 34 and 130 kg of dissolved and particulate Cd, respectively (Nakhlé, 2003). Cd vertical profiles in Selaata S6 sediments show large variability with depth (Fig. 2c). These fluctuations remain even after normalizing Cd to Al which indicates that lead profile in Selaata sediments is not due to a modification in clay content of the sediments. The origin of Cd vertical profile fluctuations has to be found in the wastes discharged by Selaata industry. In fact, Cd is present in the raw material phosphate rocks (tricalcium phosphate) processed in Selaata industry and is mobilized during the fabrication process (Al-Hajj and Muscat, 2000). Noteworthy that the impact of Selaata discharges on the studied deposits has been demonstrated by i) our mineralogical analysis who have shown a high contribution of CaF_2 (25-55%) in the fraction (<63 µm) of Selaata deposits, this fluorine compound being naturally present in the phosphate rock $Ca_3(PO4)_2$ processed in Selaata's industry (Al-Hajj and Muscat, 2000), by ii) highly radiogenic lead isotopic ratios ($1.25<{}^{206}Pb/{}^{207}Pb<1.6$, $18.79<{}^{206}Pb/{}^{204}Pb<25.56$, $0.5<{}^{206}Pb/{}^{208}Pb<0.67$) detected to the first time in marine sediments (Abi-Ghanem *et al.*, 2008) and also iv) by simple observation of a thick (>1m) layer of phosphogypse $CaSO_4.2H_2O$ which is the major by-product of the chemical power plant and covering a large surface of the seabed sediments near the plant area (personal communication of the divers of the CSM).

3.3.2. Total Pb distribution

Lead vertical distribution and potential sources in Akkar, Dora and Selaata marine sediments were studied by Abi-Ghanem *et al.* (2008). These authors have shown that despite of the relatively low lead concentrations obtained in Akkar sediments (6-16 µg g^{-1}), a superficial trace metal enrichment is detected and is mainly related to anthropogenic atmospheric fallout (Fig. 3a). On the other hand lead vertical profile in Dora sediments,

highly contaminated by the nearby enormous waste discharge, presents a two-layer pattern separated at 9 cm with highest concentrations (up to 100 µg g^{-1}) achieved in the deepest layer. Pb/Al vertical profile in Dora shows an upward decrease pattern allowing minimizing fluctuations of Pb in the deeper part of the core (Fig. 3b). Whereas in Selaata S6 sediments where Pb concentrations range between 10 and 35 µg g^{-1} and lead profile presents large variabilities that persist even after normalising Pb/Al (Fig. 3c), lead contamination is originated mainly from the phosphate rock processed in Selaata industry. Pb concentrations in Akkar A(0-1) and A(21-23) cm sediment layers subject to EDTA extractions are equal to 12 and 8 µg g^{-1} respectively. Even though theses concentrations are low and comparable to lead concentrations in the terrestrial crust especially in sandstone (Nriagu and Pacyna, 1988), analyzing $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{206}Pb/^{208}Pb$ isotope ratios has shown that the contribution of anthropogenic lead (gasoline combustion, industrial emission) in the upper sediment layers of Akkar is of the same order of magnitude as natural lead contribution and that the natural pre-anthropogenic Pb concentration in Akkar sediments is estimated to 6.2 µg g^{-1} (Abi-Ghanem *et al.*, 2008). On the other hand high lead concentrations in Dora sediments (77-101 µg g^{-1}) coupled to low $^{206}Pb/^{207}Pb$ isotopic ratios ($1.16<^{206}Pb/^{207}Pb<1.17$) show that Dora is a site characterized by large anthropogenic inputs. Lead concentrations in the total fraction of Selaata deposits is low (4-5 µg g^{-1}), however highly radiogenic $^{206}Pb/^{207}Pb$ isotopic ratios $1.25<^{206}Pb/^{207}Pb<1.6$ indicate the specificity of Selaata deposits and show that lead present in Selaata sediments is originated mainly from the phosphate rock processed in Selaata industry (Abi-Ghanem *et al.*, 2008).

Thus we can conclude that despite low Cd and Pb concentrations in Akkar sediments, a superficial enrichment occurs which is not overcome by normalizing Cd and Pb to Al and is principally originating from anthropogenic atmospheric fallout. High Cd and Pb concentrations, typical of contaminated sediments are detected at the different sediment layers of Dora sediment core where some of the irregular fluctuations in Cd and Pb vertical profiles correspond to modifications in the sediment clay fraction. On the other Cd and Pb vertical profiles in Selaata sediments presents several irregular fluctuations which are not associated to modifications in the sediment clay content but, in contrast, these trace metals are mainly originating from the phosphate rock processed in Selaata industry.

3.4. Major element Ca, Mg and Fe extractability with EDTA at equilibrium

In order to clarify the sediment major element attitude regarding EDTA extraction and to

verify that we are always in excess EDTA, we studied the percentages in mass of Ca, Mg and Fe extracted after 24 hours of extraction time. This time is considered as sufficient to reach the thermodynamic equilibrium especially for Ca and Mg (Bermond *et al.*, 1998; Fangueiro *et al.*, 2002).

Table 4 shows that Ca is highly mobilised with EDTA (82-99%) at the superficial and the deep sediment layers of Akkar and Dora. In fact it is more mobilized than Mg and Fe, even though the constants of formation of the complexes Ca-EDTA (pK= 10.8) is lower than that of Fe-EDTA (pK= 25.5) or Mg-EDTA (pK= 12.2) (Ringbom and Wannienen, 1967). This high percentage of extracted Ca could be related to the high concentrations of Ca in Akkar sediments (around 20%), however this hypothesis is not totally valid for Dora sediments where Ca content is lower (11-12%) (Table 3). In fact although the concentration of Ca at Dora sediments is comparable to that of Selaata S6 sediments (around 15%), the percentage of Ca extracted with EDTA from each of the two layers of Dora sediments is two fold higher than that from Selaata sediments (31-38%). The reason of this Ca behaviour has to be related to the mineralogical composition of the sediments. Ca at Akkar and at Dora sediments is mostly present as calcite $CaCO_3$, dolomite $CaMg(CO_3)_2$ and ankerite $Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2$ (Abi-Ghanem *et al.*, 2008) originating mainly from the weathering of the dominant coastal dolomite and calcite rocks (Sanlaville, 1977), while in Selaata sediments Ca is mainly present as fluorite (CaF_2) which results from the processing of the phosphate rock in Selaata chemical plant (Abi-Ghanem *et al.*, 2008). Thus we can conclude that the Ca extracted from Dora, Akkar and Selaata sediments with EDTA, originates mainly from calcite and dolomite compounds, whereas the Ca present as fluorite in Selaata sediments is less extracted with EDTA.

Mg is more extracted from Dora sediments where the percentage of Mg is (0.84-1.07%) than from Akkar sediments or from Selaata sediments where Mg content is (3-5%) and (1.5-1.7%) respectively. X-ray mineralogical analysis have shown that Mg is naturally present in Akkar as dolomite and ankerite (40-45%) (Abi-Ghanem *et al.*, 2008) with lower quantity (<10%) of augite (Ca, Mg, Fe) SiO_3 (Table 5), whereas in Dora and Selaata sediments it is present as dolomite and ankerite. Thus the relatively low percentage of Mg extracted from Akkar sediments could be related to the fact that a fraction of Mg is present as augite especially that as previously shown, dolomite and ankerite can be highly mobilised with EDTA thus Mg which is associated with dolomite and ankerite is also highly mobilised.

Fe is more mobilised in Dora sediments where total Fe content varies from 4.3 to 5% than in Selaata or Akkar sediments where the percentages of total Fe are 2% and (3-3.6%) respectively. Compared to Ca and Mg, Fe is very weakly extracted which could be explained by its abundant presence as oxyhydroxides and Fe-oxides which dissolution in the presence of EDTA is very slow and does not easily reach the equilibrium even after 24 hour of extraction time (Borggaard, 1979; Bordas and Bourg, 1998; Ghestem, 1997). Semi-quantitative X-ray mineralogical analysis results are in the favour of this hypothesis, they indicate that Akkar sediments contain hematite Fe_2O_3 (1-2.5%), goethite FeO(OH) (0.8-2%) and magnetite Fe_3O_4 (0.4-1.5%), while in Dora sediments, the presence of these Fe-oxides is limited to low quantity of goethite (1-1.5 %) (Table 5), the dominant Fe mineral in Lebanese soils (Darwish and Zurayk, 1997). On the other hand, Selaata's mineralogical analysis revealed the presence of low quantity (0.1-0.4%) of magnetite Fe_3O_4.

According to these results and assuming that Ca, Mg and Fe are the main major cations extracted by EDTA, the mass balance established for Akkar, Dora and Selaata sediments (Fig. 4) indicates clearly that there is for our experimental conditions an excess of EDTA even thought this excess is not important for some sediment layer as A(0-1). Thus we can consider that EDTA is, from a kinetic point of view, not limitant for the extraction of the studied major (Ca, Fe and Mg) and trace elements (Cd, Pb). This excess EDTA will allow us to apply simple kinetic hypothesis to our results. On the other hand the increase of the pH values from pH=6.5 at the beginning of the extraction to 7<pH<8 at the end of the different extraction times is due to the calcareous nature of the sediment and is probably related to the carbonate dissolution. However studies conducted by Ghestem (1997) and Manouchehri (2006) have shown that the increase of pH has no impact on the quantity of extracted trace and major elements, in the presence of excess EDTA.

3.5. EDTA-extraction of Cd and Pb

In order to clarify Cd and Pb remobilization with EDTA from the studied sediments and to study the feasibility of kinetics extractions with EDTA to these deposits, we conducted Cd and Pb extraction with EDTA on the upper and deep sediment layers of cores collected at the three sites (Akkar, Dora and Selaata) (see paragraph 2.3.3).

3.5.1. Cd extraction at equilibrium

EDTA extractions applied to the superficial and to deep sediment layer of Akkar, Dora and Selaata sediments indicates that 45-50% of Cd is extracted from Dora's sediment layers and around 60% of Cd at Akkar is extracted after 24 h of extraction time while

(62-65%) of Cd present at Selaata sediments is extracted within the same time (Fig. 5). Compared to data in literature, these percentages are comparable to those of Cd extracted from uncontaminated carbonate soils (Manouchehri, 2006) and lower than the percentages of Cd mobilized from contaminated sediments (73-80%) or from contaminated soils (70-90%) (Fangueiro *et al.*, 2002; Ghestem, 1997). Despite its higher concentrations at Dora sediments, Cd is more mobilized in Akkar sediments. Compared to Dora, Cd is also more mobilized in Selaata sediments where Cd concentrations in the total fraction of the sediment are lower (Table 3).

These findings lead us to conclude that the amount of Cd desorbed with EDTA from the studied sediments seems to be imposed by its association with the solid phase of the sediment which is in accord with results obtained by Bordas and Bourg (1998). Cd in Akkar and Selaata sediments is more easily mobilized than Cd in Dora's sediments which indicate its lower affinity to Akkar and Selaata sediments than to Dora's sediments.

The high affinity of Cd to Dora's sediments rich in quartz, could be explained by the possible integration of Cd in the lattice of silicate primary minerals and also could be related to the possible presence of Cd in a precipitated form e.g. octavite $CdCO_3$ (Fuller and Davis, 1987). These factors allow a very strong metal association with the solid phase of the sediments and thus decrease its mobilization with EDTA. On the other hand, the highest percentage of Cd extracted with EDTA (65%) corresponds to the superficial sediment layer of Selaata sediments which indicates that, compared to Akkar and Dora sediments, Cd present in Selaata sediments and discharged by Selaata chemical plant is the most loosely bound to the sediment.

The extractability of Cd with EDTA at equilibrium from the three sites Akkar, Dora and Selaata has been modelized with Multiple Regression Analysis using Statgraphic centurion Software. The different factors used are major elements Ca, Si, Fe, Mg, organic carbon expressed in percentage of mass and total Cd (µg g^{-1}). The best model obtained is presented in equation (1):

$$\log Cd_{extr} = -6.07 + 5.53 \log Ca - 2.61 \log Mg + 2.85 \log Fe$$

($p<0.01$; $R^2=0.98$) ($n=12$). (1)

Thus we can clearly see that 98% of the variability of the quantity of extracted Cd at equilibrium is explained by a positive impact of Ca and Fe and a negative impact of Mg. Despite the fact that available information in the literature does not allow us to explain the reasons of the obtained positive impact of Ca and Fe and also negative impact of Mg,

we can always use this empirical model to predict the quantity of extracted Cd with EDTA at equilibrium from other Lebanese sediment layers where the concentrations of the three major sediment components (Ca, Mg and Fe) are available.

3.5.2. Pb extraction (equilibrium and kinetics)

Equilibrium study

EDTA extractions applied to the superficial and deep sediment layers of Akkar, Dora and Selaata deposits indicate that the percentages of lead mobilized with EDTA 0.05M from different sediment levels of Akkar and Selaata are comparable and vary between 72 and 77% (Fig. 6). On the other hand 93% of lead is extracted from Dora D(0-1) cm sediment layer and 67 % is extracted from D(21-23) cm sediment layer. Thus we can clearly see that lead is highly mobilised with EDTA in our sediments which is consistent with the high value of the complexation constant of Pb with EDTA (log K= 18.3). Noteworthy that the absence of significant differences between the percentage of lead mobilized with EDTA at equilibrium from Akkar sediments and that from Selaata sediments suppose that Pb is associated in similar ways to these latter deposits, especially that the rate limiting step for Pb complexation with EDTA is the detachment of Pb^{2+} from the surface of the sediment (Nowack *et al.*, 2001). Noteworthy that an attempt to the determination of sources of lead mobilised with EDTA after 24 h of extraction time is conducted by Abi-Ghanem *et al.* (2008).

As for Cd, modelizing the extractability of Pb with EDTA at equilibrium from the three sites Akkar, Dora and Selaata with Multiple Regression Analysis (Statgraphic centurion Software) allows obtaining the model presented in equation (2):

$\log Pb_{extr} = -4.2 + 0.99 \log Pb_{tot} - 0.96 \log Corg - 2.02 \log Si + 6.43 \log Ca - 3.16 \log Mg$ ($p<0.01$; $R^2=0.98$) (n=12). (2)

Thus we can conclude that 98% of the variability of extracted Pb at equilibrium from Akkar, Dora and Selaata sediments are explained by a positive contribution of Pb_{tot}, and Ca and by a negative contribution of Corg, Si, and Mg. This empirical model allows predicting the quantity of extracted Pb with EDTA at equilibrium from other lebanese sediments where Pb_{tot}, Ca, Si, Mg and Corg concentrations are already known.

The aforementioned high lead percentages extracted with EDTA at equilibrium (Fig. 6) and which correspond to high extracted Pb concentrations especially at Dora sediments where the percentage of lead extracted reaches a value of 93% and correspond to concentrations that vary from 57 to 78 µg g^{-1}, have lead us to apply Pb kinetic extractions with EDTA to the studied sediment layers, wich allowed a finer partitioning of extracted

lead into rapidly extracted and less rapidly extracted (Ghestem, 1997; Manouchehri, 2006). On the other hand, relatively low Cd concentrations (0.08-0.3 µg g^{-1}) extracted with EDTA at equilibrium from the studied sediments did not allow us to successfully apply these kinetic extractions to Cd.

Kinetic extraction of Pb

Extraction kinetics of lead were studied on Akkar and Dora and Selaata first and deep sediment levels (see paragraph 3.2). The extraction rate data of Pb with EDTA from the studied sediments is presented in Figure 7 where we can see that the extraction process consist of a rapid extraction in the first 30 minutes, followed by much slower extraction for longer times of the experience, however we can also see that the amount of metal extracted reaches a plateau after 5-8 h of extraction time.

The model that fits successfully the extraction kinetic of lead at Akkar and Dora sediments and to a lower extends Selaata sediments is the two first-order (or pseudo-first-order) reaction model. This model has been widely used in trace metal extractions kinetics with EDTA from soils (Bermond *et al.*, 2005; Manouchehri, 2006) and sediments (Yu and Klarup, 1994; Fangueiro *et al.*, 2005). It's a simplified form of the multiple first-order reactions model which is based on the assumption that the desorption of a trace metal from a specific bounding site of the sediment is governed by a first-order reaction (Lin and Chen, 1998).

The two first-order reactions model is presented in the following equation:

$$Q = Q_1^0 (1 - \exp^{-k1}t) + Q_2^0 (1 - \exp^{-k2}t) \qquad (3)$$

Where: Q (µg g^{-1}) is the fraction of metal extracted from the sediment at time t

Q_1^0 (µg g^{-1}) is the fraction of metal readily extractable associated to the rate constant k_1

Q_2^0 (µg g^{-1}) is the fraction of metal less extractable associated to the rate constant k_2

The adjustment of the former equation to our extraction rate data thanks to non-linear regression calculations effectuated by the Sigma-Plot® software, allows calculating Q_1^0, Q_2^0, k_1 and k_2. On the other hand, the fraction of metal not extractable Q_3^0 (µg g^{-1}) is obtained by calculating the difference between the total concentration of lead in the sediment Q_{tot} and the concentration of lead extracted at equilibrium: $Q_3^0 = Q_{tot} - Q_1^0 - Q_2^0$ (4)

Table 6 shows that the coefficient of correlation r is always higher that 0.95 (except for Selaata sediments because of low extracted Pb concentrations), the p value associated to each fit was always lower than 0.0001 and the standard error of estimate S.E. was relatively low. The readily extractable fraction Q_1^0 is always higher than the fraction of

metal less extractable Q_2^0. The rate constant k_1 which is also higher than k_2, varies between 0.25 and 0.6min^{-1} according to the sediment level and its geographical position. On the other hand k_2 is almost constant and correspond to 0.005-0.006 min^{-1}. The variability in k_1 values indicates that the fraction rapidly extracted from the studied sediments is bound in different ways to the solid phase of the sediment. In other worlds, we can say that the readily extractable fractions of lead in Akkar sediments and Dora superficial sediment levels are bound to the solid phase of the sediment in similar ways which permits obtaining comparable k_1 values (0.3-0.4 min^{-1}), whereas higher k_1 value (0.6 min^{-1}) obtained in Selaata S6 superficial sediment layer shows that the fraction rapidly extracted from these sediments is more loosely bounded to the solid fraction of the sediments than this latter in Akkar and Dora sediments. Regarding the fraction of lead less extractable Q_2^0, we can say that this fraction is bounded to the solid phase of Akkar, Dora and Selaata sediments in similar ways which assures comparable k_2 values (0.005-0.006 min^{-1}). Noteworthy that the low concentrations of lead extracted with EDTA resulting from applying kinetic extractions to deep sediment layer of Selaata S6 core (Fig. 7) did not allow us to successfully adjust S6 (15-17)cm kinetic curve to the two first-order reactions model, thus we were not able to calculate corresponding Q_1^0, Q_2^0, k_1 and k_2.

Interpretation of results corresponding to the kinetic extraction of Pb

The fractions Q_1^0, Q_2^0, Q_3^0 which result from fitting the extraction curves to the two first-order reaction model, are recalculated as fractions F_1, F_2 and F_3 of the total content by applying the equations presented below:

$F_1 = Q_1^0 \times 100/ Q_{tot}$ (5)

$F_2 = Q_2^0 \times 100/ Q_{tot}$ (6)

$F_3 = Q_3^0 \times 100/ Q_{tot}$ (7)

The results obtained for Akkar, Dora and Selaata are presented in figure 8 where we can clearly see that F1+F2 constitute more that 60% of total lead in each of the sediment levels of Akkar, Dora and Selaata. Thus we can conclude that this kinetic fractionation allowed us to kinetically define more than 60% of lead present in the studied sediments, and up to 90% of Pb present in the superficial sediment layer of Dora. On the other, the most readily extracted fraction F1 constitutes the most abundant fraction (50<F1<60%) in the studied sediments (except for D(21-23)). These F1 values are higher than values obtained by Fangueiro *et al.* (2005) in contaminated sediments and comparable to values obtained by Ghestem (1997) who studied lead kinetic extractions in contaminated soils.

If we take into account that the fraction of lead more easily extracted is the more mobile in the sediment (Varrault, 2001; Fangueiro *et al.*, 2005), we can rank the studied sediment layers as follows:

$$S6\ (0\text{-}1) > A(0\text{-}1) > A(21\text{-}23) \geq D(0\text{-}1) > D(21\text{-}23)$$

Thus we can conclude that lead in Selaata sediments is the most subject to potential mobilization and constitute the highest potential environmental risk to marine ecosystem. However and despite its high concentrations in Dora sediments and its low concentrations in Akkar sediments (table 3), Pb in Akkar carbonated sediments is more rapidly mobilized which can be related to the high capacity of EDTA in extracting cations associated to carbonates (Ghestem, 1997). Noteworthy that among the same sites (in the case of Akkar and Dora), Pb in the upper sediment layers is more rapidly mobilized than Pb in the deep sediment layers, which can be due to the fact that Pb in the upper sediment levels is freshly associated to the sediments and thus more loosely bounded to their compartment compared to Pb in deep sediment layers. These findings also could be an indicator that Pb more subject to anthropogenic inputs (lead in the upper sediment layer of Akkar) is more rapidly mobilized with EDTA than the naturally derived Pb (Varrault, 2001; Abi-Ghanem *et al.*, 2008).

4. Summary and conclusion

This study allowed us to evaluate Cd and Pb extractibility with EDTA from superficial and deep sediment layers of three contrasted sites of the Lebanese coasts (Akkar, Dora and Selaata bays). Sediments cores collected at the three aforementioned sites are mostly composed of carbonate materials and quartz, with the specific abundant presence of fluorine at the Selaata bay. Sediments of Akkar, Dora and Selaata which mainly originate from the erosion of local rocks, terrestrial alluviums and phosphogypsum industrial wastes respectively, are characterized by different levels of Cd and Pb concentrations. At Akkar, located far from any direct source of contamination, Cd concentrations (0.14-0.19 $\mu g\ g^{-1}$) are in the low range of the mean earth crust composition. However, Akkar Cd vertical profile presents a superficial enrichment that is not overcome even after normalizing Cd to Al and which could be resulting from anthropogenic inputs. On the other hand, Dora bay adjacent to the huge dumpsite in the Beyrouth harbor (St Georges bay), is a highly Cd contaminated site (0.6-0.94 $\mu g\ g^{-1}$) where Cd vertical profile presents several irregular fluctuations. However the highest Cd concentrations (0.36 to 3 $\mu g\ g^{-1}$) are obtained in Selaata sediments and are mainly originated from Selaata fertilizer

industry that discharges directly into the sea, each year, 34 and 130 kg of dissolved and particulate Cd respectively (Nakhlé, 2003). Pb vertical profiles and stable lead isotope ratios previously identified by Abi-Ghanem *et al.* (2008) have shown that despite low lead concentrations in Akkar sediments (6-16 µg g^{-1}), a superficial anthropogenic Pb enrichment is present. On the other hand, high anthropogenically originated lead concentrations are detected in Dora sediments (up to 100 µg g^{-1}) where lead vertical profile presents several irregular fluctuations. However lead in Selaata sediments that ranges between 10 and 35 µg g^{-1} originates mainly from the phospahte rock processed in Selaata industry and exhibits many fluctuations that persist even after normalizing Pb to Al. Prior to the study of Cd and Pb extractions at equilibrium (24 hours of extraction time) with EDTA, the percentages of Ca, Fe, and Mg extracted with EDTA 0.05M within the same time, were calculated. Thus, the mass balance established for superficial and deep sediment layers of Akkar, Dora and Selaata clearly indicates that we are in excess EDTA and that (86-100%) of Ca and (60-67%) of Mg present in our sediments are extracted which permit us to conclude that Ca and Mg present in dolomite, ankerite and calcite compounds are highly extracted with EDTA. On the other hand, only (10-14%) of Fe are mobilized with EDTA 0.05M, after 24 hours of extraction time. As regard Cd extractability at equilibrium with EDTA, our results show that (52-65%) of total Cd are mobilized after 24 hours of extraction time in Selaata sediments and (45-50%) in Dora sediments. This finding lead us to conclude that Cd present in Selaata (namely in the upper sediment layer of Selaata) and in Akkar sediments is more loosely bound to the sediment compared to Cd present in Dora sediments.

Extractions with EDTA 0.05M at equilibrium were also conducted on Pb present in the superficial and the deep sediment layers of Akkar, Dora and Selaata sediments. After 24 hours of extraction time, the highest precentage (93%) of lead is extracted from the upper sediment layer of Dora, while lead mobilized with EDTA 0.05M from different sediment levels of Akkar and Selaata vary between 72 and 77%. These high percentages of lead mobilized with EDTA, namely in the case of Dora sediments, are consistent with the high value of the complexation constant of Pb with EDTA (log K= 18.3). Lead kinetic extractions with EDTA 0.05M were also applied to superficial and deep sediment layers of Akkar, Dora and Selaata sediments. Obtained extraction rate curves were characterised by two well-defined extraction stages i) a rapid extraction stage within the first 30 minutes, followed by ii) a much slower extraction stage for longer times of the

experience which is not surprising especially that the extraction rate is proportional to the concentration of the extractant solvent.

These kinetic extraction curves comparable to results obtained by many authors who studied lead desorption kinetics in sediments and soils (Yu and Kalrup, 1994; Bermond *et al.*, 2005; Fangueiro *et al.*, 2005; Manouchehri, 2006) were adjusted to a two first-order reactions model by non-linear regression calculations. This fitting procedure allowed us to determine the fractions of metal readily extractable Q_1^0 and less readily extractable Q_2^0, and also to calculate the corresponding rate constants k_1 and k_2. Thus we were able to kinetically "speciate" more than 60% of lead present in the sediments, the fraction non extracted with EDTA being (<40%). On the other, as regard lead potential environmental risk to marine ecosystem and biota, we were able to rank the studied sediments as followed:

$$S6\ (0\text{-}1) > A(0\text{-}1) > A(21\text{-}23) \geq D(0\text{-}1) > D(21\text{-}23)$$

This order correspond to the fraction of Pb rapidly extracted with EDTA calculated in percentage of total lead and which is considered as the most mobile in the sediment (Varrault, 2001; Fangueiro *et al.*, 2005). Thus we can say that, among the same site, lead freshly installed in the upper sediment layers presents the highest environmental risk whereas lead in the deep sediment layers is more strongly associated to the sediment components and thus less subject to remobilization. On the other hand, Pb in the upper sediment layer of Selaata constitutes the highest environmental risk whereas Pb in the deep sediment layer of Dora presents the lowest environmental risk.

To conclude, we can say that this preliminary study has proven that EDTA is efficient in extracting Pb and Cd from the studied contrasted sediments at the Lebanese coast. To this we add the fact that kinetic extraction with EDTA successfully applied to Pb in our sediments are very useful in fractionation extracted Pb into rapidly extracted fraction and less rapidly extracted fraction. The rapidly extracted fraction is considered as representing the highest environmental risk.

REFERENCES

Abdel-Rahman A. and Nader F., 2002. Characterization of the Lebanese Jurassic-Cretaceous carbonate stratigraphic sequence: a geochemical approach. *Geol. J.*, 37: 69-91.

Abi-Ghanem C., Chiffoleau J.F., Bermond A., Nakhlé K., Borschneck D. and Cossa D., 2008. Lead and its isotopes in the sediment of three sites of the Lebanese coasts: Estimation of contamination sources. *App. Geochem.*, submitted.

Al-Hajj Z. and Muscat C., 2000. From Europe to the Mediterranean. A Greenpeace report focusing on pollution by the fertilizer industry and the shift of such dirty technologies from Europe to developing countries in the Mediterranean. 28p.

Baize D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). (ed. INRA). 406p.

Bermond A. and Malenfant C., 1990. Estimation des cations métalliques lies à la matière organique à l'aide de réactifs chimiques: approche cinétique. *Sci. Sol*, 28 (1): 43-51.

Bermond A., Yousfi I. and Ghestem J.P., 1998. Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils. *Analyst*, 123: 785.

Bermond A., Varrault G., Sappin-Didier V. and Mench M., 2005. A kinetic approach to predict soil trace metal bioavailability: preliminary results. *Plan. Soil.*, 275: 21-29.

Borggaard O.K., 1979. Selective extraction of amourphous iron oxides by EDTA from a Danish sandy loam. *J. Soil Sci.*, 30: 727-734.

Bordas F. and Bourg A.C.M., 1998. Effect of complexing agents (EDTA and ATMP) on the remobilization of heavy metals from polluted river sediment. *Aqua. Geochem.*, 4:201-214.

Callender E., 2003. Heavy Metals in the Environment-Historical Trends, pp.67-106. In *Environmental Geochemistry* (ed. B.S. Lollar), Vol. 9 *Treatise on Geochemistry* (eds. H. D. Holland and K.K. Turekian), Elsevier-Pergamon, Oxford.

CDR/ ECODIT-IAURIF, 1997. Council for Development and Reconstruction. Regional Environmental Assessment Report on the Coastal Zone of Lebanon. Final Report. Prepared by ECODIT/ IAURIF.

Cossa D. and Lassus P., 1989. Le cadmium en milieu marin, biogéochimie et écotoxicologie. Etudes en soutien à la définition des normes, (ed. Ifremer), Brest, France, 111p.

Darwish T.M. and Zurayk R.A., 1997. Distribution and nature of Red Mediterranean soils in Lebanon along on altitude sequence. *Cantena*, 28: 191-202.

Fangueiro D., Bermond A., Santos E., Carapuca H. and Duarte A., 2002. Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: search for optimal experimental conditions. *Anal. Chim. Acta*, 459: 245-256.

Fangueiro D., 2004. Métodos de Fraccionamento de Metais Vestigiais em Aguas e Sedimentos Estuarinos. Ph.D. Thesis, University of Aveiro, Portugal. 265 p.

Fangueiro D., Bermond A., Santos E., Crapuca H. and Duarte A., 2005. Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. *Talanta*, 66: 844-857.

Fuller C.C and Davis J.A., 1987. Processes and kinetics of Cd^{2+} sorption by calcareous aquifer sand. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 1491-1502.

Ghestem J.P., 1997. Extraction par l'EDTA de métaux trace de sols pollués; application à l'étude de la faisabilité d'une spéciation de ces métaux. Ph.D. Thesis, Institut National Agronomique, France. 157p.

Gomez Ariza J.L., Giraldez I., Snchez-Rodas E. and Morales E., 2000. Selectivity assessment of a sequential extraction procedure for metal mobility characterization using model phases. *Talanta*, 52: 545-554.

Ingersoll C.G., 1995. Sediment test, pp. 231-255. In *Fundamentals of Aquatic Toxicology* (ed. G.M. Rand), Taylor and Francis, USA.

Krom M.D., Kaufman A. and Hornung H., 1994. Industrial mercury in combination with natural Pb^{210} as time-dependent tracers of sedimentation and mercury removal from Haifa Bay, Israel. *Est. Coast. Schel. Sci.*, 38: 625-542.

Lin J.-G. and Chen S.-Y., 1998. Mobilization kinetics of heavy metals from contaminated river sediment of Northern Taiwan by complexing agents. *Toxicol. Environ. Chem.*, 67: 511-529.

Lopez-Sanchez J.F., Rubio R., Samitier C. and Rauret G., 1996. Trace metal partitioning in marine sediments and sludges deposited off the coast of Barcelona (Spain). Wat. Res., 30(1): 153-159.

Loring D.H. and Rantala R.T.T., 1990. Sediments and suspended particulate matter: total and partial methods of digestion. ICES *Tech. Mar. Environ. Sci.*, 9, 14p.

Manouchehri N., 2006. Contribution à l'etude de la disponibilité des éléments trace métalliques (Pb, Cu, Cd) des sols à l'aide du réactif EDTA. Ph.D. Thesis, University of Paris 7, Denis Diderot, France. 216p.

Morillo J., Usero J., Gracia I., 2004. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere*, 55: 431-442.

Nakhlé K., 2003. Le mercure, le cadmium et le plomb dans les eaux littorales libanaises : Apports et suivi au moyen de bioindicateurs quantitatifs (Eponges, bivalves et gasteropodes). Ph.D. Thesis, University of Paris 7 Denis Diderot. 237p.

Nassif N., 2004. Pollutions chimiques en milieu marin : essai de modélisation et approche réglementaire. Ph.D. Thesis, Institut National Agronomique Paris-Grignon, France. 529p.

Ngiam L.-S. and Lim P.E., 2001. Speciation patterns of heavy metals in tropical estuarine anoxic and oxidized sediments by different sequential extraction schemes. *Sci. Tot. Environ.*, 275: 53-61.

Nowak B., Kari F.G. and Kruger H.G., 2001. The remobilization of metals from iron oxides and sediments by metal-EDTA complexes. *Wat. Air Soil Poll.*, 125: 243-257.

Nriagu J.O. and Pacyna J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333: 134-139.

Paya-Perez A., Sal J. and Mousty F., 1993. Comparison of ICP-AES and ICP-MS for the analysis of trace elements in soil extracts. *Int. J. Environ. Chem.*, 51: 223-230.

Quian P., 1993. Two samples interleaved CHN microanalysis and its program design. *J. Chem. Infor. Comp. Sci.*, 33: 868-870.

Ringbom A. and Wannienen E., 1967. In *Treatise on Analytical chemistry*. NY, Wiley (1979) vol. 2. (Cited by Manouchehri, 2006).

Sanlaville P., 1977. Etude géomorphologique de la région du littorale du Liban. Lebanese University publications, Beyrouth, Lebanon.

Schropp S.J., Lewis F.G., Windom H.L., Ryan J.D., Calder F.D. and Burney L.C., 1990. Interpretation of metal concentrations in estuarine sediment of Florida using aluminium as a reference element. *Estuarine*, 13: 227-235.

Serif T., Senol K. and Latif E., 2000. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta*, 413:33-40.

Shiber J.G., 1980. Metal concentrations in marine sediments from Lebanon. *Wat. Air Soil. Poll.*, 13: 35-43.

Stone M. and Droppo I.G., 1996. Distribution of lead, copper and zinc in size-fractionated river bed sediment in two agricultural catchments of southern Ontario, Canada. *Environ. Poll.*, 93: 353-362.

Tam N.F.Y. and Yao M.W.Y., 1998. Normalisation and heavy metal contamination in mangrove sediments. *Sci. Tot. Environ.*, 216: 33-39.

Ure A. M., Quevauviller P., Muntau H. and Griepink B., 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the aAuspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 135-151.

Varrault G., 2001. Etude cinétique de l'extraction des métaux traces des sols. Application à l'évaluation de l'efficacité de techniques de réhabilitation *in situ*. Ph.D. Thesis, University of Paris 7, Denis Diderot, France.169p.

Yuan C.-G., Schi J.B., He B., Liu J.F., Liang L.N and Jiang G.B., 2004. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environ. Int.*, 30 (6): 769-783.

Yu D. and Klarup D., 1994. Extraction kinetics of copper, zinc, iron, and manganeses from contaminated sediment using disodium ethylenediaminetetraacetate. *Wat. Air. Soil. Poll.*, 75: 205-225.

Yousfi I. and Bermond A., 1997. Chemical reactivity of trace metals in two polluted soils as affected by a reducing compound. *Environ. Technol.*, 18(2): 139-149.

TABLES

Table 1. Description of the core sampling sites.

Site	Core	Coordinates (latitude, longitude)	Water column depth above the core (m)
Akkar	A	34°33’700N; 035°58’127E	18.5
Selaata	S6	34°17’205N; 035°39’685E	15
Dora	D	33°54’155N; 035°33’218E	8

Table 2. Certified values and values obtained for total major and trace element analysis.

CRM		Mg (%)	Al (%)	Si (%)	Ca (%)	Fe (%)	Pb (µg g^{-1})	Cd (µg g^{-1})
MESS-3	Certified values	1.60[1]	8.59±0.23	27[1]	1.47±0.06	4.3±0.1	21.1±0.7	0.24±0.01
	Obtained values	1.71±0.11	8.59±0.50	26.3±1.9	1.48±0.70	4.5±0.7	21.1±2.28	0.24±0.03
BCSS-1	Certified values	1.47±0.13	6.26±0.22	30.9±0.5	0.54±0.05	3.3±0.1	22.7±3.4	0.25±0.04
	Obtained values	1.40±0.02	6.34±0.13	31.1±0.6	0.66±0.14	3.3±0.17	22.6±1.1	0.26±0.01

(1) Indicative values.

Table 3. Major element (Ca, Fe, Mg) and trace element (Pb, Cd) total concentrations in sediment layers subject to extraction with EDTA. Ca, Fe and Mg concentrations are expressed in percentage in mass of the fraction (<63 µm) for Akkar and Dora sediments and of the total fraction for Selaata S6 sediments.

	Ca (%)	Fe (%)	Mg (%)	Pb *(µg g^{-1})*	Cd *(µg g^{-1})*
A(0-1)	23.21	3.54	4.23	12.20	0.14
A(21-23)	21.07	3.67	5.11	8.52	0.14
S6 (0-1)	15.13	1.69	1.54	4.59	0.31
S6 (15-17)	15.27	1.72	1.76	5.48	0.30
D(0-1)	12.91	4.98	1.07	78.36	0.71
D(21-23)	11.27	4.9	0.96	101.06	0.65

Table 4. Fractions of Ca, Mg, and Fe extracted with EDTA at equilibrium.

	A(0-1)	A(21-23)	S6(0-1)	S6(15-17)	D(0-1)	D(21-23)
Ca (%)	86±2	82 ±1	**31** ±0.5	**38** ±1	87±3	99 ±0.2
Mg (%)	48±1	47 ±0.6	57 ±1	50 ±1	62 ±2	64±1
Fe (%)	3 ±0.05	3,9±0.05	7,9 ±0.2	7 ±0.4	10±0.6	14±0.3

Table 5. Percentages of Goethite, Augite, Hematite and Magnetite in Akkar, Dora and Selaata sediments.

Site	Goethite (%)	Augite (%)	Hematite (%)	Magnetite (%)
Akkar	0.8-2.8	5.2-8.6	0.9-2.5	0.4-1.3
Dora	0.9-1.5	-	0.5-1	-
Selaata	-	-	-	0.1-0.4

Table 6. Q_1^0, Q_2^0, Q_3^0 (µg g^{-1}), k_1, k_2 (min^{-1}), coefficient of correlation (R) and standard error of estimate (S.E.) (µg g^{-1}) of two first-order reaction model for Pb kinetic extraction by EDTA 0.05M from Akkar (A), Dora (D) and Selaata (S6) sediment layers. Selaata S6 (15-17) kinetic parameters were not detected because of difficulties in adjustment S6 (15-17) kinetic curves to the two first order reaction model.

	A(0-1)	**A(21-23)**	**D(0-1)**	**D(21-23)**	**S6(0-1)**
Q_1^0	6.9	4.2	38.3	33.4	2.9
Q_2^0	2.5	2.6	32.35	32.4	0.52
k_1	0.4	0.3	0.4	0.25	0.6
k_2	0.005	0.005	0.005	0.005	0.006
R	0.98	0.98	0.96	0.98	0.85
S.E.	1.43	0.19	3.3	2.37	0.3
Q_3^0	2.8	1.72	7.71	35.26	1.17

Figures

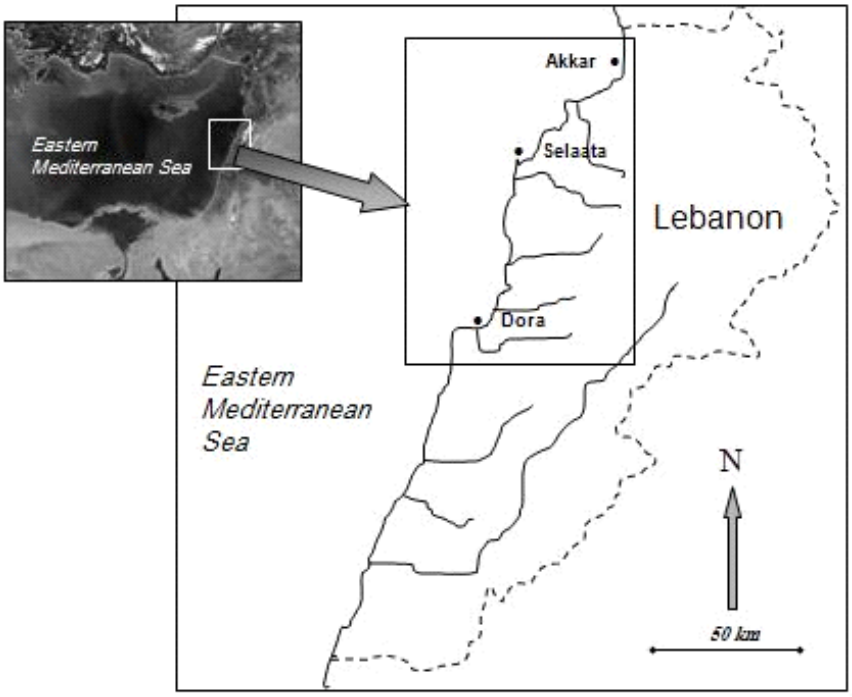
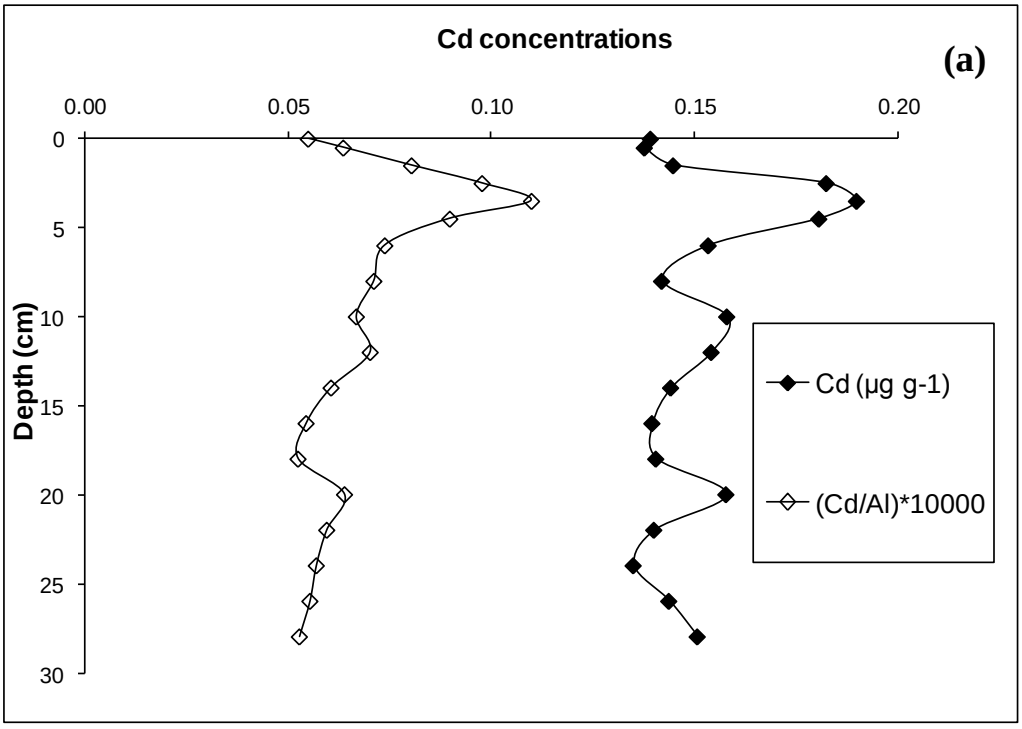
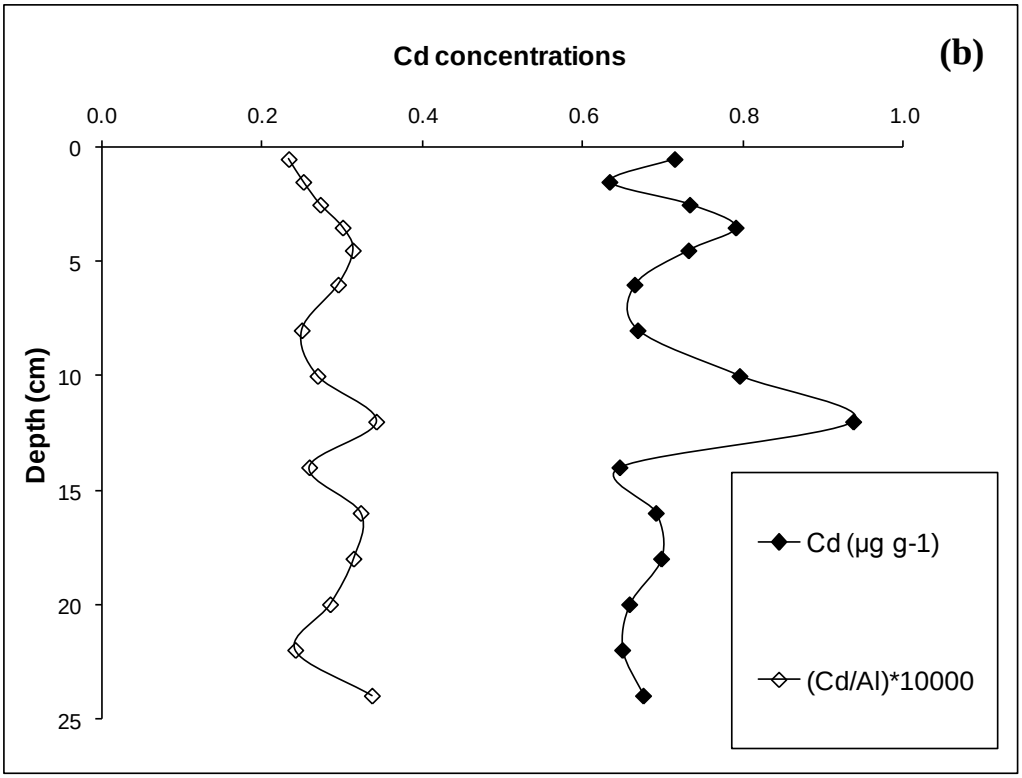


Figure 1. Studied area and locations of the sampling sites.





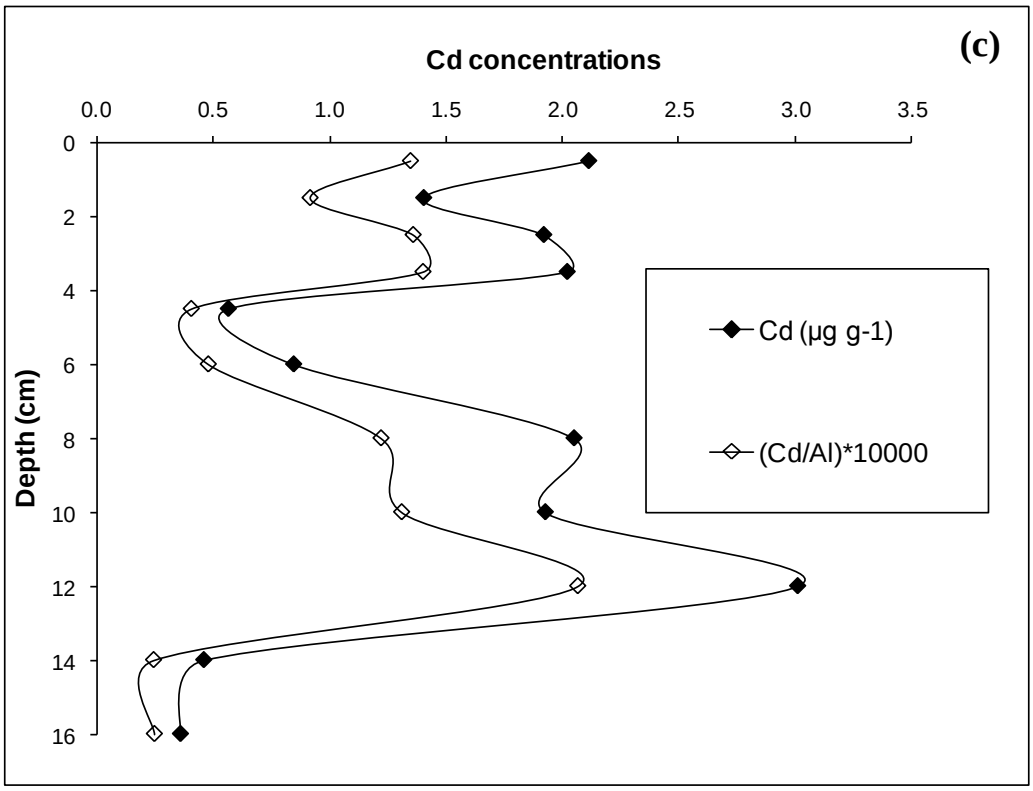
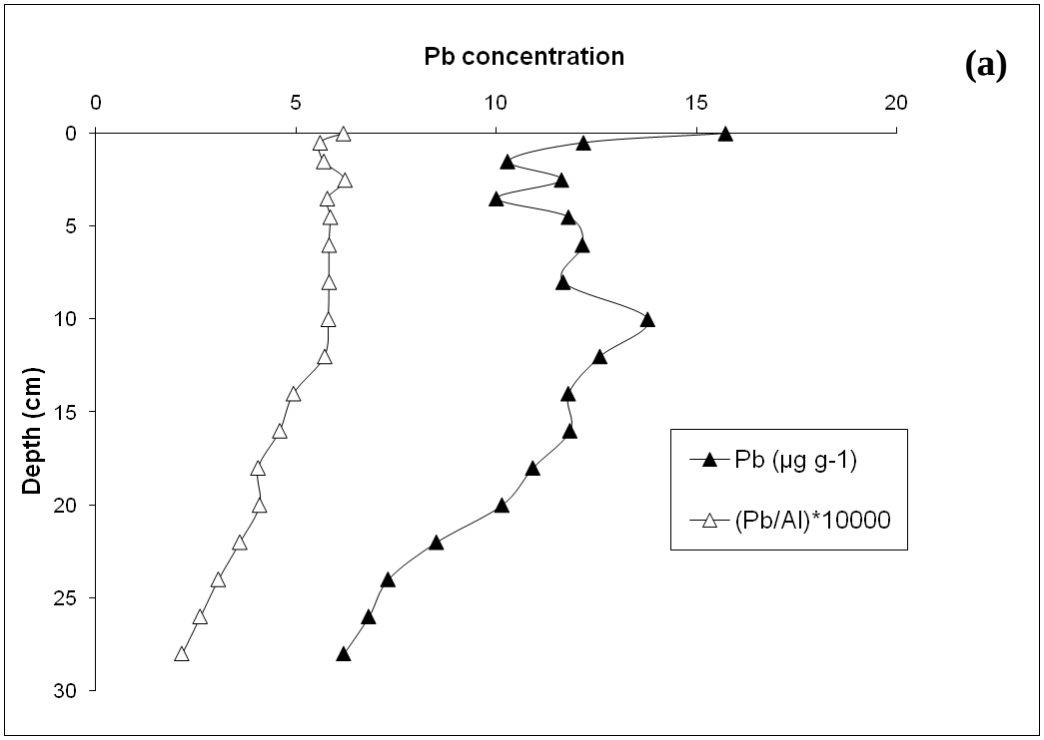
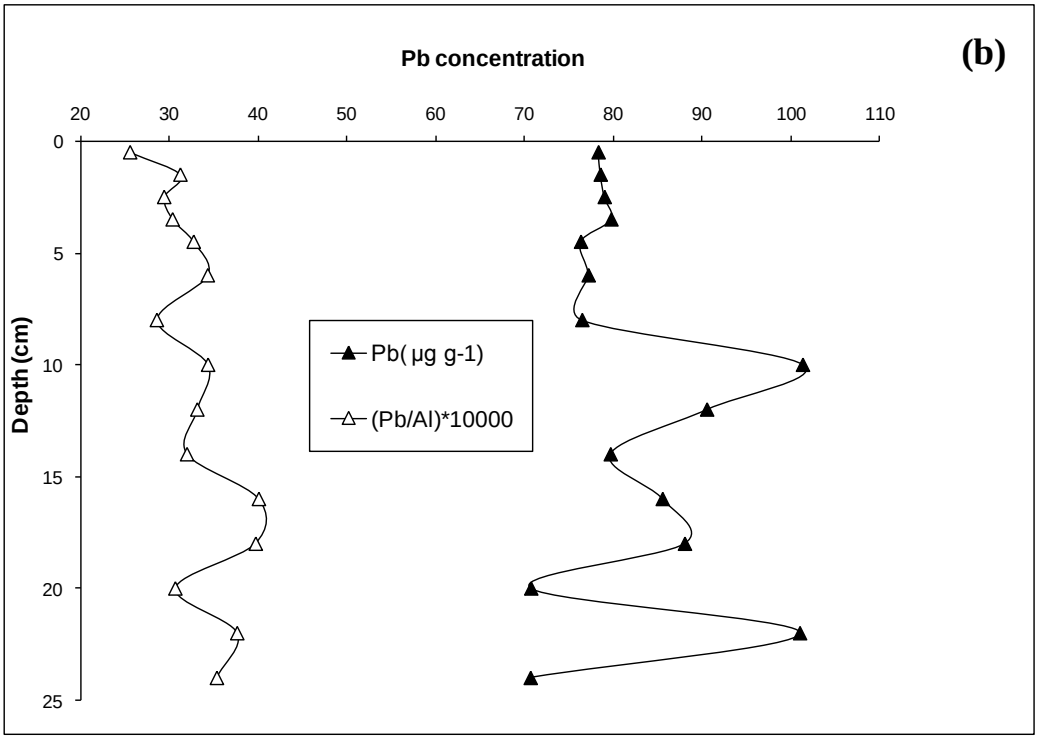


Figure 2. Vertical profiles of total Cd and Cd/Al. (a) Akkar (b) Dora and (c) Selaata (S6).


(a)
Pb concentration
0
5
10
15
20
Depth (cm)
0
5
10
15
20
25
30
Pb (µg g-1)
(Pb/Al)*10000


(b)
Pb concentration
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
Depth (cm)
0
5
10
15
20
25
Pb(µg g-1)
(Pb/Al)*10000

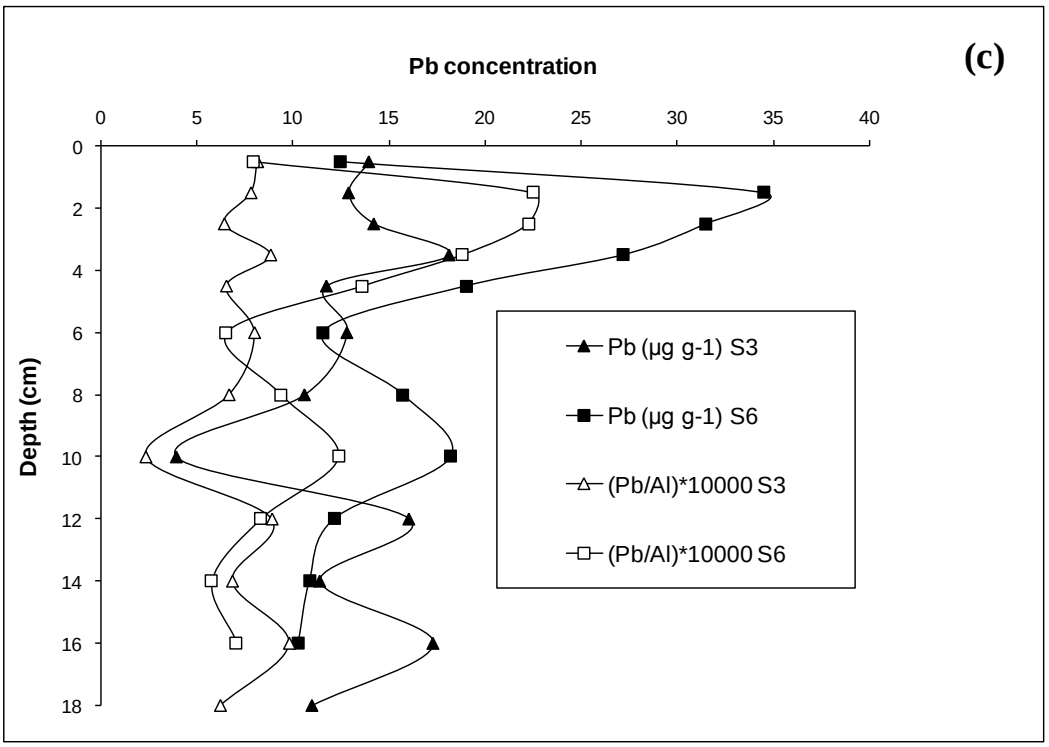


Figure 3. Vertical profiles of total Pb and Pb/Al. (a) Akkar (b) Dora and (c) Selaata (S6) (from Abi-Ghanem *et al.*, 2008).

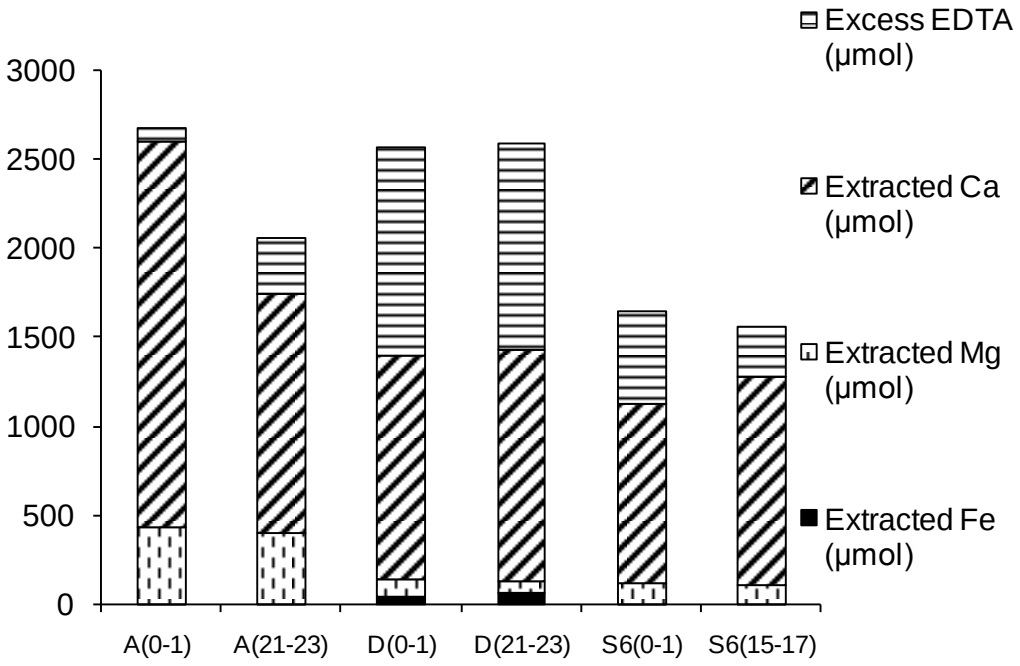


Figure 4. Ca, Fe and Mg (µmol) extracted with EDTA 0.05M at equilibrium.

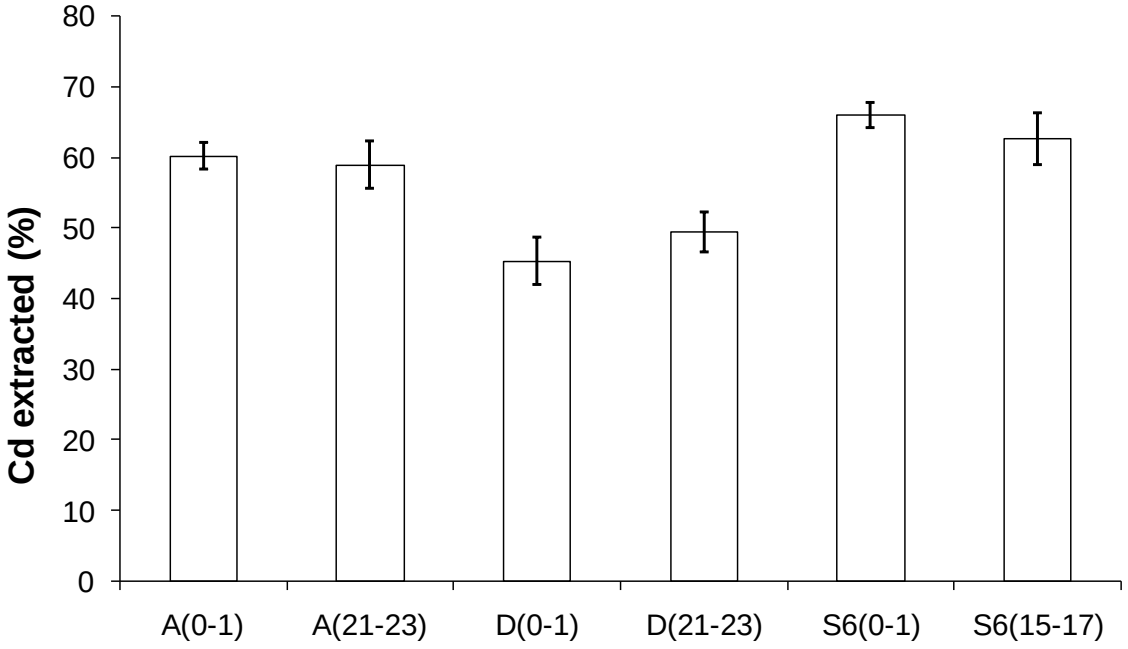


Figure 5. Percentage of Cd extracted at equilibrium from superficial and deep sediment layers of Akkar (A), Dora (D) and Selaata (S6).

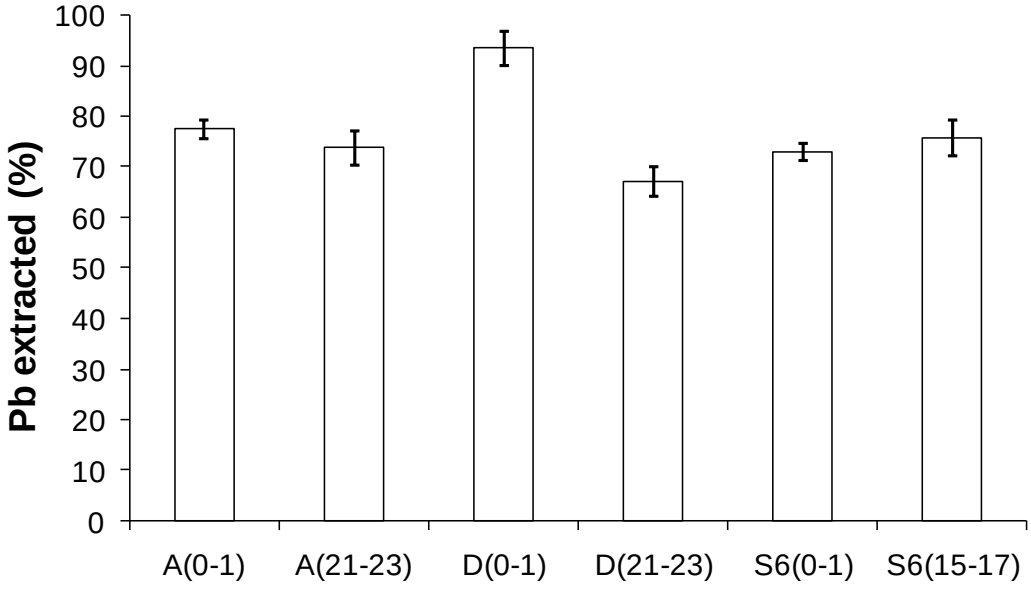


Figure 6. Percentage of Pb extracted at equilibrium from superficial and deep sediment layers of Akkar (A), Dora (D) and Selaata (S6).

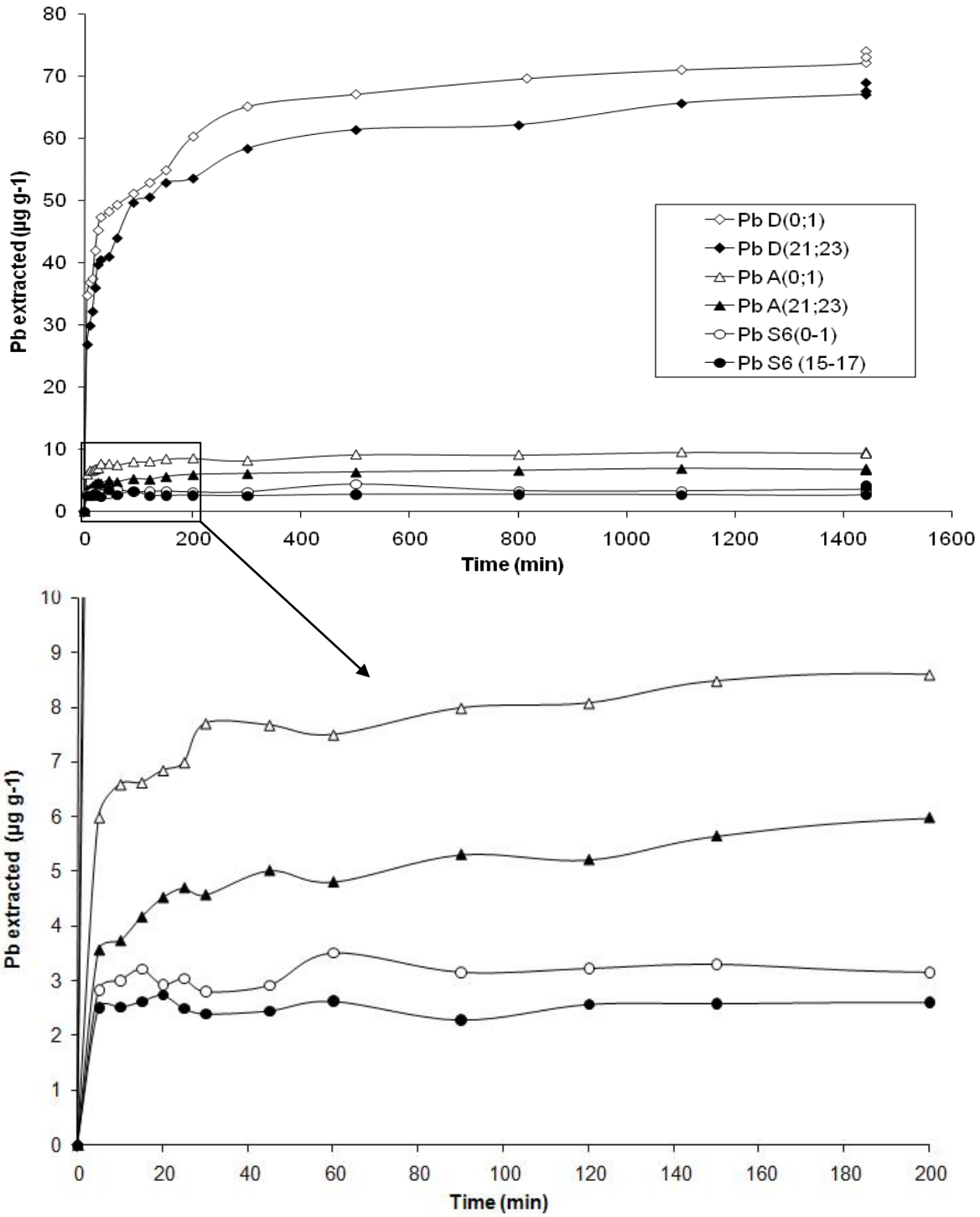


Figure 7. Pb extraction curves vs time in Akkar (A), Dora (D) and Selaata (S6) sediments.

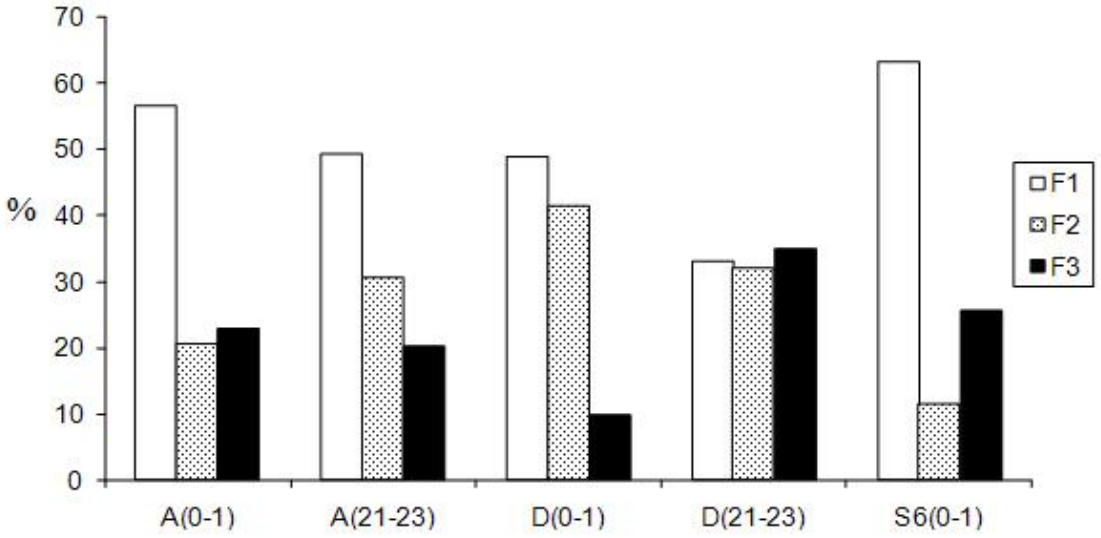


Figure 8. Distribution of lead into F1, F2 and F3 fractions in Akkar (A), Dora (D) and Selaata (S6) sediment layers.

Chapitre V

Synthèse de connaissances sur le cycle et la spéciation du Hg dans les sédiments marins côtiers

Dans ce chapitre, nous présentons un état de connaissance sur les caractéristiques du mercure : ses origines naturelles et anthropiques, ses formes physiques et chimiques et sa toxicité notamment celle des formes méthylées. Ensuite, nous essayons d'expliciter le cycle du mercure dans le milieu marin surtout dans les sédiments aérobies, anaérobies oxiques et anaérobies anoxiques. Le processus de méthylation du mercure qui fait partie de son cycle sera largement développé ainsi que celui de déméthylation du mercure. Finalement, nous présentons une étude critique des différents réactifs chimiques utilisés dans l'extraction du mercure et des ses principales formes organiques et inorganiques dans les sédiments et les sols, cette étude fait l'objet d'un article intitulé *"Fractionation studies of mercury in soils and sediments: a review of the chemical reagents used for mercury extraction*" publié dans Analytica Chimica Acta (vol. **631** (2009): 1–12).

V.1. Origines, formes physiques et chimiques et toxicité du mercure.

V.1.1. Origines et émissions

Le mercure de poids atomique 200.61, de numéro atomique 80, appartient au groupe IIB de la classification périodique. Il comporte 6 isotopes stables : 196, 198, 199, 200, 201, 202 et 204 (Friedlander *et al.*, 1981 ; Lauretta *et al.*, 2001). C'est le seul métal liquide à la température ordinaire d'où son nom latin *hydrargyrum* (eau argentée) et de qui il tient son signe (Hg). Il s'agit d'un élément très peu abondant mais largement distribué dans l'environnement. Dans la nature il existe à l'état natif (Hg^0) et est aussi fortement associé au soufre, son minerai principal est le cinabre HgS qui est abondant dans les zones de fortes activités sismiques (Schulter, 2000).

Le mercure, en raison de sa pression de vapeur relativement élevée, peut être émis naturellement sous forme de Hg^0 à partir des roches, des sols et des végétations par volatilisation ainsi que par les feux de forêts, l'éruption et le dégazage des volcans.

Il est également émis par une variété de sources anthropiques comme la combustion du charbon, du pétrole et du bois, l'incinération des ordures, les cimenteries et plusieurs types d'industries surtout la production du chlore et de la soude qui est aujourd'hui de plus en plus controlée. Ces émissions anthropiques ont perturbé le cycle naturel du mercure à un tel point qu'actuellement et à l'échelle globale les sources de pollution mercurielle dans l'environnement, essentiellement la combustion des hydrocarbures et l'incinération des ordures, sont de la même importance que les sources naturelles de mercure.

La plupart des estimations considèrent les émissions naturelles (de l'ordre de 1000 10^3 kg par an) de même ordre de grandeur que les émissions anthropiques (Mason *et al*. 1994 ; Pacyna et Pacyna, 2001 ; Munthe et Sommar, 2003). L'émission anthropique à l'échelle planétaire était estimée en 1995 à 1900 10^3 kg avec une contribution de l'Asie excédant 50%, tandis que celles de l'Europe et l'Amérique du Nord réunies sont inférieures à 25%. L'émission et la réémission naturelles sont difficiles à être quantifiée avec précision (Munthe et Sommar, 2003).

V.1.2. Formes physiques et chimiques

Le mercure de valence 0, +1 et +2 peut se trouver dans l'environnement naturel aquatique sous différentes formes physiques et chimiques. Ces formes varient suivant les conditions redox, le pH et la concentration des ligands organiques et inorganiques.

A l'état gazeux, le Hg se présente souvent sous forme de Hg^0 et de DMeHg. Les principaux formes dissoutes (<0.45 µm) sont le mercure élémentaire (Hg^0), la forme libre divalente (Hg^{2+}), les complexes de Hg(II) avec divers ligands organiques (complexes humiques et fulviques) et inorganiques (les chlorures, les sulfures, les hydroxydes, etc.) et les formes organiques du mercure. Les principales formes organiques du Hg sont le monométhylmercure (MeHg) qui est principalement présent dans les eaux marines, sous forme de chlorure de monométhylmercure (MeHgCl) et le diméthymercure DMeHg (Ullrich *et al.*, 2001).

A l'aide de la modélisation, nous avons pu déterminer et quantifier les formes de mercure dissous dans les eaux marines en absence de matière organique (MO) et à un pH 8 : 66% $HgCl_4^{2-}$, 12% $HgBrCl_3^{2-}$, 12% $HgCl_3^-$, 4%$HgBrCl_2^-$, 3%$HgCl_2$, 1% $HgBrCl^0$, le méthylmercure étant dans les proportions suivantes : 92% $MeHgCl^0$, 5% $MeHgOH^0$ et 3% $MeHgBr^0$.

En présence de la matière organique et toujours à l'aide de la modélisation et dans les mêmes eaux, on peut considérer que 96% du mercure dissous se trouve sous forme de mercure lié à la matière organique, 3% sous forme de $HgCl_4^{2-}$ et 1% sous forme de $HgCl_3^-$ et $HgCl_2$. Pour le MeHg, on peut identifier et quantifier les espèces suivantes : 60% MeHgMO, 35% $MeHgCl^0$ et 5% $MeHgBr^0$ (Benes et Halvik, 1979).

Le mercure particulaire consiste en mercure lié à des particules inorganiques (sulfures, aluminosilicates, oxydes, etc.), à de la matière organique particulaire détritique ou vivante comme les bactéries, le phytoplancton (Hurley *et al.*, 1994; Meili, 1997). Les sulfures, les oxyhydroxydes et la matière organique jouent un rôle important dans la distribution du mercure entre la phase particulaire et la phase dissoute.

Le Hg dans les sédiments et dans les particules en suspension aquatiques est fortement relié à la matière organique (Benoit *et al.*, 1998 ; Lawson *et al.*, 2001), ce qui suggère des phénomènes de sorption du Hg avec la matière organique. La sorption du mercure Hg inorganique sur les substances humiques est plus forte que celle du MeHg (Sjoblom *et al.*, 2000).

A cela s'ajoutent les oxyhydroxydes de Fe et de Mn, qui grace à leurs surfaces spécifiques élevées, jouent un rôle important dans l'adsorption et la co-précipitation du mercure. Ces oxydes peuvent aussi, suite à leur dissolution dans des zones anoxiques libérer le Hg et le MeHg qui s'y étaient adsorbés (Gobeil et Cossa, 1993 ; Cossa et Gobeil, 2000). Par contre, le HgS constitue la forme principale de mercure inorganique insoluble (Sakamato *et al.*, 1995).

V.1.3. Toxicité

Le mercure est un élément très toxique qui se bioconcentre dans la matière vivante. Les formes chimiques de mercure qui sont les plus biodisponibles sont le $HgCl_2$ et le MeHgCl, tandis que les gaz DMeHg et le Hg^0 n'ont pas tendance à la bioaccumulation (Mason *et al.*, 1995-1996 ; Morel *et al.*, 1998). Le mercure et ses composés organomercuriques ont une très forte affinité avec les groupements –SH des protéines provoquant de graves perturbations dans les chaînes d'ADN et d'ARN, des systèmes enzymatiques et plus généralement du système nerveux.

Le MeHg, la forme la plus toxique du mercure, se bioamplifie dans les réseaux trophiques avec des facteurs de bioconcentration pouvant atteindre 10^7 (Bloom, 1992 ; Stein *et al.*, 1996). Du fait de son caractère lipophile, le MeHg est capable de traverser

les membranes cellulaires et par la suite provoquer de graves perturbations chez les organismes vivants (Fitzgerald et Clarkson, 1991). L'impact toxicologique le plus important du mercure et plus précisément du MeHg (maladie de Minamata) a eu lieu dans les années 50 au Japon où 260 T de mercure ont été déversés dans la mer par une usine de PVC. Par la suite, la consommation des poissons où le mercure s'était accumulé a provoqué des lésions neurologiques, la paralysie, l'handicap et/ou la mort chez plusieurs milliers de personnes (ex. Takizawa, 1979).

V.2. Cycle biogéochimique du mercure.

V.2.1. Introduction

Dans cette section, nous essayons d'expliciter le cycle du mercure et le devenir de cet élément en milieu marin côtier. La problématique sous jacente étant celle de la mobilité du mercure après sa déposition dans les sédiments, et ce sous l'effet des transformations chimiques qu'il subit dans le gradient d'oxydo-réduction et par l'activité des microorganismes présents dans les sédiments. Le gradient d'oxydo-réduction pouvant interconvertir Hg^0 et Hg(II) et l'activité bactérienne étant à la source de la méthylation et de la déméthylation du mercure.

Le cycle du mercure est l'un des cycles biogéochimiques les plus complexes à la surface de la terre. Le comportement du mercure est inattendu à un point que "mercurique" est devenue une métaphore exprimant tout ce qui est volatil et irrégulier (Fitzgerald et Lamborg, 2004). Cette complexité est due en grande partie, au fait que ce métal est présent sous forme de gaz, de composés dissous et solides et qu'il implique des étapes d'accumulation dans les sols et les sédiments, des processus d'oxydation/réduction et de méthylation/déméthylation et des étapes de bioamplification dans les réseaux trophiques.

V.2.2. Cycle biogéochimique du mercure dans les sédiments

Le mercure a une grande capacité d'adsorption et de complexation sur les surfaces solides. Il est souvent lié aux sédiments et aux particules en suspension de la colonne d'eau (ex. Mason *et al.*, 1993). Les eaux interstitielles des sédiments sont plus d'un ordre de grandeur plus concentrées en mercure que la colonne d'eau sus-jacente, ce qui témoigne de sa mobilité et de son implication dans les processus diagénétiques (Gobeil et Cossa, 1993 ; Cossa et Gobeil, 2000).

D'après Covelli *et al.* (1999), les sédiments peuvent être considérés comme étant un puits et une source de mercure pour l'environnement. Dans le milieu étudié par cet auteur, 75% du mercure qui arrive à l'interface eau-sédiment est enfoui dans les sédiments, tandis que 25% est recyclé dont 23% sous forme de MeHg.

Outre les quelques travaux cités, peu d'informations sont disponibles sur le cycle biogéochimique du mercure dans les sédiments. Or les processus que subit le mercure dans la colonne d'eau sont beaucoup plus clairs et peuvent influencer son cycle dans les sédiments.

D'une façon générale, les transformations dans la colonne d'eau océanique sont reliées au substrat que constitue le mercure "réactif" qui peut inclure des complexes du mercure divalent labiles inorganiques et des complexes de mercure organique (Fitzgerald et Lamborg, 2003). Ce mercure réactif peut être réduit en Hg^0 et par la suite être transféré vers l'atmosphère. Il peut aussi être méthylé par les bactéries en DMeHg ou en MeHg qui s'accumule dans le biotope et/ou s'adsorbe sur des particules en suspension. Le MeHg peut être aussi réduit en Hg^0, ou déméthylé et réadsorbé sous forme de Hg(II) particulaire (Fig. IV.1). D'où une production intensive de Hg^0 dans la colonne d'eau, limitera la quantité de mercure biodisponible pour la méthylation et ainsi le MeHg qui s'accumule dans les sédiments (Fitzgerald *et al.*, 1991; Rada et Powell, 1993).

Le cycle du mercure dans les eaux côtières est comparable à celui des eaux océaniques. D'une façon générale, le Hg(II) qui y est délivré par les rivières ou par la déposition atmosphérique est en partie réduit en Hg^0 et par la suite émis vers l'atmosphère, ou est adsorbé sur des particules et par suite déposé dans les sédiments (Fig. IV.1). Une partie de ce mercure réactif peut être méthylée, principalement en MeHg; le DMeHg n'a pas été détecté dans la colonne d'eau des zones côtières peu profondes (Fitzgerald *et al.*, 2007).

Dans les zones côtières, le mercure qui arrive aux sédiments provient principalement de deux sources: *via* les particules apportées par les rivières et le biotope (essentiellement le plancton qui transfère aux sédiments le mercure de sources océaniques et atmosphériques). Cossa *et al*. (1996) estiment la sédimentation globale des zones côtières à 4 Mmoles de Hg par an.

Les formes selon lesquelles le mercure est transporté de la colonne d'eau vers les sédiments ne sont pas précisément déterminées (Morel *et al.*, 1998). Hudson *et al*. (1994), dans leur schéma détaillé sur la biogéochimie du mercure dans le milieu aquatique, ont limité leurs remarques sur les processus dans le milieu sédimentaire à un simple apport de Hg(II) et de MeHg qui s'accumulent dans le phytoplancton, le

zooplancton et les poissons qui sédimentent d'une part et à une libération de MeHg formé dans les sédiments vers la colonne d'eau d'autre part. En fait le mercure qui sédimente est du mercure particulaire; mercure lié à des particules inorganiques et des particules organiques. Le mercure inorganique est fortement lié aux particules minérales d'origine détritique, tandis que le MeHg est plus associé à des particules organique biogéniques (Hurley *et al.*, 1994 ; Meili, 1997).

Dans les sédiments côtiers et océaniques, le mercure qui sédimente est souvent du Hg(II) associé à des particules riches en matière organique. Cela est vérifié par la forte corrélation entre le Hg et la matière organique dans la phase solide du sédiment. Le mercure associé aux sulfures constitue également une espèce importante dans les zones à fortes concentrations de sulfures (Fitzgerald *et al.*, 2007). Parmi les espèces organomercuriques qui se déposent dans les zones côtières, le MeHg est l'espèce qui prédomine et il est fortement corrélé à la matière organique qui se trouve dans les sédiments (Benoit *et al.*, 1998; Choe *et al.*, 2004 ; Heyes *et al.*, 2006). La forte stabilité du complexe Hg-substances humiques fait que le Hg dans les sédiments et dans les particules en suspension est plus difficilement mobilisé que le MeHg (Bloom *et al.*, 1999 ; Gill *et al.*, 1999). Pour les sédiments à pH>7, la majorité du Hg est liée à des sulfures et à des composés inorganiques comme les oxydes de Fe et de Mn (Anderson *et al.*, 1990).

Une fois déposé sur les sédiments, le Hg peut subir divers processus diagénétiques. Les réactions expliquant cette mobilité diagénétique du mercure dans les sédiments sont mal documentées. Des corrélations établies entre le mercure part et la matière organique (Fitzgerald et Lamborg, 2004) ont suggéré que la dégradation de la matière organique pourrait mobiliser du mercure. A cela s'ajoute le fait que le mercure peut être étroitement lié à la chimie du soufre dans les zones ananérobies et anoxiques et qu'il est généralement méthylé dans les zones suboxiques (c'est-à-dire anaérobies mais oxiques) (Fig. IV.1). Ainsi ce comportement du mercure nous mène à différencier trois zones sédimentaires oxique (aérobie*), suboxique (anaérobie oxique*) et anoxique (anaérobie anoxique*) dans l'étude de son cycle.

Le cycle du mercure est largement influencé par la partition du mercure entre la phase solide et les eaux interstitielles du sédiment, surtout dans le cas des sédiments marins côtiers où la méthylation du mercure est négativement corrélée avec le coefficient de partition (Hammerschidt et Fitzgerald, 2004). Le coefficient de partage (K_d= mg Hg

adsorbsé par kg de sédiment / mg de mercure dissous par litre) est compris entre 10^4 et 10^6 pour le Hg et 10^3 et 10^5 pour le MeHg (Ullrich *et al.*, 2001).

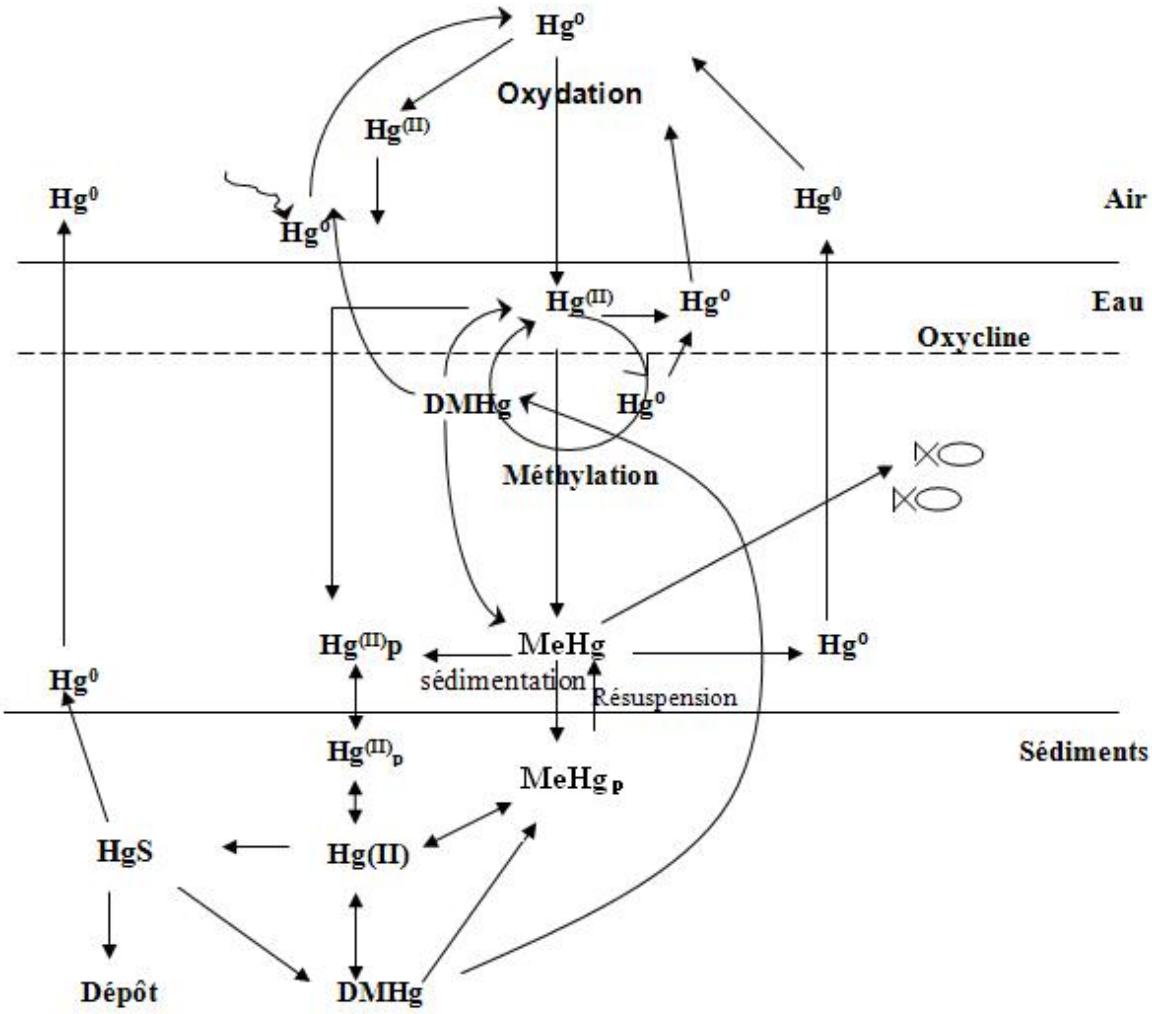


Figure IV.1. Cycle géochimique du mercure (D'après Fitzgerald et Lamborg, 2003).

Le flux benthique de Hg inorganique et de MeHg, ainsi que la distribution du mercure entre la phase particulaire et les eaux interstitielles du sédiment sont des facteurs qui dépendent du pH, de la température, des teneurs et de la nature de la matière particulaire organique, de l'apport de substances nutritives et du potentiel redox. Ces paramètres dont l'impact est largement étudié dans la littérature, influencent les équilibres de sorption et les conditions de précipitation et de solubilisation des espèces mercurielles, par ex. les conditions aérobies favorisent généralement l'enrichissement de la phase solide du sédiment en mercure et en MeHg à cause de la complexation de ces derniers avec les oxydes et les oxohydroxydes de Fe et de Mn qui précipitent dans ces conditions. En outre

les conditions anaérobies oxiques et anoxiques favorisent la libération du mercure et du MeHg dans les eaux interstitielles du sédiment du fait de l'oxydation de la matière organique, simultanément à la réduction des oxydes de Fe et de Mn et aussi des processus de méthylation qui s'accentuent dans les conditions anaérobies (Wang *et al.*, 1989; Regnell *et al.*, 1996).

En zone aérobie, à l'interface eau-sédiment, les analyses de spéciation indiquent que le mercure dissous existe à de très faibles concentrations sous forme de Hg(II) labile ou mercure réactif HgR (mercure inorganique ou faiblement lié à la matière organique), de Hg(II) complexé et de MeHg (Cossa et Gobeil, 2000).

La phase solide du sédiment est généralement riche en Hg et en MeHg comme on a signalé ci-dessus.

Les faibles teneurs de mercure et de MeHg dissous peuvent avoir comme origine la dégradation de la matière organique particulaire dans les couches sédimentaires oxiques ou dans des couches plus profondes anaérobiques. De même, l'étude effectuée par Muresan *et al.* (2007) sur des sédiments estuaires de la Guyane française a indiqué une augmentation de la concentration du Hg total dissous et du MeHg dissous au niveau de l'interface eau-sédiment, ainsi qu'un flux de MeHg dissous qui diffuse des sédiment (30%) plus important que celui du MeHg particulaire qui se dépose (5%). Ces observations ont emmené à deux hypothèses : (i) les sédiments sont une source de MeHg dissous qui diffuse vers la colonne d'eau sus-jacente, (ii) les conditions à l'interface eau-sédiment favorisent la dissolution des espèces méthylées du mercure. Notons aussi que d'après Borg et Jonsson (1996), le mercure et le méthylmercure particulaires et dissous dans la zone superficielle du sédiment peuvent avoir comme origine la colonne d'eau comme il peuvent provenir de la diffusion à partir des zones sédimentaires plus profondes. En effet, la formation des complexes de mercure dissous organique et inorganique et/ou la méthylation du mercure augmente la mobilité de ce dernier et assure son passage des zones anoxiques à d'autres zones oxiques.

En zone anaérobie oxique, une augmentation de la concentration du mercure total dissous a été observée dans plusieurs cas (Hines *et al.*, 1997 ; Covelli *et al.*, 1999 ; Cossa et Gobeil, 2000). Cette augmentation est le plus souvent corrélée à la dissolution des oxydes de Fe et de Mn ayant adsorbé le Hg.

En fait, dans cette zone suboxique, l'oxydation de la matière organique par l'utilisation des oxydes de Fe et de Mn comme récepteur d'éléctrons entraîne la dissolution de ces derniers et par suite la libération du Hg et du MeHg qui s'y était adsorbés (Froelich *et al.*,

1979 ; Regnell et Tunlid, 1991 ; Benoit *et al.*, 1998). Le mercure inorganique et le MeHg ainsi libérés diffusent vers les zones de plus faible concentration vers le haut et vers le bas du sédiment. Vers le haut, ils peuvent se ré-adsorber sur des oxydes de Fe et de Mn reprécipités, ces derniers empêchant ainsi la mobilisation du mercure vers la colonne d'eau comme le suggèrent Bothner *et al*. (1980). L'enrichissement de la phase solide des centimètres superficielles en mercure inorganique et en MeHg (qui est noté dans presque la majorité des sédiments) peut être dû à ce trajet ascendant du Hg et du MeHg. En outre, cela n'exclut pas le fait qu'elle peut résulter tout simplement d'un dépôt du mercure et de MeHg à partir de la colonne d'eau (Gobeil et Cossa, 1993).

En milieu anaérobie anoxique, une augmentation de la concentration du Hg dans la phase solide en profondeur, peut signaler une précipitation de sulfures du mercure ou une co-précipitation du mercure sur des sulfures de Fe (Gobeil et Cossa, 1993).

Le mercure enrichi dans la phase solide pouvant provenir de la colonne d'eau ou pouvant résulter des processus diagénétiques discutés ci-dessus. Dans les zones anoxiques, le mercure lié aux sulfures constitue la forme dominante de mercure dans la phase solide des sédiments: le HgS rouge (cinabre) et le HgS noir (métacinabre) constituent les deux principales formes selon lesquelles le mercure est enfoui et qui contrôlent la solubilité du Hg(II) dans les eaux anoxiques. Aux HgS s'ajoutent des composés organiques et inorganiques insoluble dans le milieu sédimentaire, augmentant ainsi la teneur du mercure dans la phase solide du sédiment anoxique et limitant par la suite sa mobilité (Dyrssen et Kremling, 1990).

En outre, la formation des polysulfures de mercure HgS_2H_2, $HgHS_2^-$ou HgS_2^{2-} est à l'origine de l'augmentation de la solubilité du mercure dans certaines zones anoxiques (Regnell *et al.*, 1996 ; Benoit *et al.*, 1998).

A noter que le HgS semi-conducteur peut être dissous par la lumière visible. Le taux de dissolution augmente avec la concentration de sulfures et peut conduire à la production de Hg^0 (Morel *et al.*, 1998). D'après Benoit *et al.* (1999), pour des concentrations de soufre $<10^{-4.7}$mol L^{-1}, le HgS^0 est la forme majoritaire dissoute des composés sulfureux du mercure et pour des concentrations$>10^{-4.7}$M, $HgHS_2^-$ est l'espèce dissoute dominante. Cette dernière n'a pas encore été détectée réellement dans les sédiments.

Pour conclure, il est important de noter que des 1-5 Mmoles de Hg qui sont mobilisés chaque année des continents vers le milieu marin via les rivières (Cossa *et al.*, 1996), une partie est volatilisée dans les eaux côtière et une grande partie est enfouie dans les sédiments du plateau continental.

La perte à partir des sédiments peut être *via* des processus de méthylation et de déméthylation du mercure organique, comme elle peut être due à la réduction abiotique du Hg^{2+} en Hg^0 volatil. En effet, Munthe *et al.* (1991) ont trouvé que le Hg^{2+} peut être réduit par les sulfates. Dans cette réaction, le mercure est transformé en $HgSO_3$ puis en Hg^+ avant d'être converti en Hg^0. Allard et Arsenie (1991) ont également considéré les conditions abiotiques pauvres en ions Cl^- avec un pH de 4.5, convenables pour la réduction du Hg(II) en Hg^0, les substances humiques étant les réducteurs. Ces réactions ont été démontrées expérimentalement mais nécessitent d'être vérifiées dans le milieu sédimentaire. Une réduction biotique, décrite ultérieurement, peut aussi avoir lieu à l'aide des réductases protéiques commandées par le MerA.

Même si le cycle biogéochimique du mercure a été peu étudié dans les sédiments, un processus a attiré beaucoup d'attention et il concerne la méthylation du mercure dans le milieu sédimentaire. Cette étape clé dans le cycle biogéochimique du mercure est importante à cause de la toxicité et des capacités de bioamplification du MeHg dans la chaîne trophique (paragraphe V.1.3).

V.2.3. La méthylation du mercure

La méthylation du mercure se fait selon un cycle unique complexe auquel participent plusieurs facteurs tels la disponibilité du mercure inorganique, l'activité bactérienne (température, richesse en MO, etc.) et le potentiel d'oxydo-réduction (sulfates, sulfure, oxygène, etc.) (Kannan et Falandysz, 1998 ; Benoit *et al.*, 1998; Gilmour *et al.*, 1998). La méthylation du mercure peut être biotique et abiotique, cette dernière étant considérée pour être d'une importance mineure.

La méthylation biotique a été démontrée pour la première fois par Jensen et Jernelov (1969) et dès lors les études se sont multipliées afin de clarifier ce processus. Les premiers travaux ont suggéré que le MeHg peut se former à partir du mercure divalent ionique (Jernelov, 1970 ; Yamada et Tonomura, 1972). Depuis quelques années, un paradigme s'est établi: les Bactéries sulfato-réductrices (BSR) sont considérées comme les responsables principales de la méthylation biotique dans les zones anaérobies (Compeau et Bartha, 1985). Cependant, peu d'informations existent sur le processus exact de la méthylation biotique *in vivo*. Certains auteurs considèrent que la méthylation s'effectue à l'intérieur des bactéries du fait du transfert d'un groupement donneur de méthyle (méthylcorrinoide) à travers la membrane cellulaire, tandis que d'autres la

considère comme un processus extracellaire activé par des exoenzymes bactériennes qui catalysent aussi la dégradation de la matière organique (Ullrich *et al.*, 2001). Or, l'espèce de mercure qui traverse la membrane cellulaire des BSR n'est pas précisément définie. Des expériences *in situ* ont montré que les complexes du mercure neutres apolaires comme le $HgCl_2$ sont les plus capables de traverser les membranes artificielles et par suite de s'incorporer dans les cellules diatomiques (Choi et Bartha, 1994). En outre, du fait que la méthylation s'effectue dans des zones anaérobiques et que dans ces zones le Hg(II) se trouve le plus souvent associé à des sulfures (paragraphe II.2.b), le $HgCl_2$ ne peut pas être un réactif principal dans la méthylation. Benoit *et al.* (2001) ont proposé le HgS^0 dissous (paragraphe II.2.b) comme la forme neutre de mercure qui se forme pour des concentrations de sulfure$< 10^{-5}$ M et qui traverse la membrane des BSR et qui est par la suite méthylée. Or, bien qu'aucune preuve que cette forme dissoute de mercure existe réellement dans les sédiments, le fait que la méthylation est maximale au niveau de la zone du sédiment pauvre en oxygène et en sulfure est en faveur de l'adoption de cette hypothèse. Notons aussi que plusieurs études récentes corroborent l'hypothèse de Benoit (Muresan *et al*., 2007).

Outre la méthylation par action des bactéries sulfato-réductrices, la méthylation du mercure divalent par les bactéries ferro-réductrices a été récemment vérifiée par des études effectuées par Fleming *et al.* (2006) sur des sédiments lacustres. Ces auteurs ont montré que l'ajout du molybdate, capable d'inhiber la méthylation originaire de l'action des bactéries sulfato-réductrices dans des sédiments anoxiques, réduit moins que la moitié du taux de méthylation du mercure divalent ajouté à ces sédiments. En plus, l'ajout du Hg divalent sur un milieu sédimentaire contenant des bactéries ferro-réductrices et dépourvues de sulfates a assuré la méthylation du mercure ajouté à des taux comparables à ceux résultant de l'action des bactéries sulfato-réductrices. Par la suite, ces expériences effectuées *in situ* ont montré l'implication des bactéries ferro-réductrices dans la méthylation du mercure ce qui peut être lié selon ces auteurs au fait que ces bactéries réduisent les oxydes et les oxyhydroxydes de Fe solides et par la suite augmentent la biodisponibilité du Hg qui y était associé.

La méthylation purement abiotique est aussi possible (tout au moins en laboratoire), elle peut être photochimique, résultant d'une transméthylation ou par action de substances humiques. Le processus de méthylation peut également être un mélange de réactions biotiques et abiotiques (Ullrich *et al.*, 2001) .

Le rôle de l'activité des bactéries sulfato-réductrices et de la photoréduction dans les processus de méthylation est présenté selon la réaction suivante :

$$Hg(II) \rightarrow DMeHg^0 \rightarrow MeHg \rightarrow Hg^0$$

BSR ↗ photoχ et pH ↖ déméthylation photoχ et microbienne

Ce trajet a été proposé par Fitzgerald et Mason (1997) et Mason *et al.* (1998), qui considèrent que des conditions de faible lumière, faible température et pH élevé favorisent la stabilité du DMeHg dans les eaux océaniques et ralentissent ainsi la deuxième étape de la réaction.

La méthylation s'effectue essentiellement dans les sédiments et à degré moindre dans la colonne d'eau, mais vue l'énorme extension des masses d'eau, ces dernières doivent constituer des sources plus importante de MeHg (Xun *et al.*, 1987). D'une façon générale, le MeHg particulaire représente 0.01 à 1% du mercure particulaire dans les sédiments, avec des concentrations de mercure particulaire qui varient entre 1 et quelques dizaines de pmoles g^{-1}. Or, le MeHg dissous peut représenter beaucoup plus du mercure total dissous avec des concentrations qui sont de l'ordre de quelques pmoles par litre (Bloom *et al.*, 1999 ; Cossa et Gobeil, 2000 ; Choe *et al.*, 2004 ; Hammerschidt *et al.*, 2004 ; Hines *et al.*, 2006). Dans les sédiments côtiers, le MeHg particulaire est typiquement aux alentours de 0.1% (<1%) du mercure total dans la phase solide (Craig et Moreton, 1984) et dans les eaux interstitielles, il varie entre 5% et 50% du mercure total dissous avec la plupart des valeurs entre 10% et 30%, ce qui est largement supérieur à son pourcentage dans la phase solide (Muresan *et al.*, 2007 ; Fitzgerald *et al.*, 2007).

La zone de fort gradient redox des sédiments présente le taux de méthylation le plus important (Langer *et al.*, 2001). Cette zone redox coïncide souvent avec les premiers centimètres au-dessous de l'interface eau-sédiment. Pour les centimètres plus profonds du sédiment, le taux de méthylation diminue (Korthals et Winfrey, 1987 ; Matilainen, 1995). En effet le taux de production du méthylmercure est fortement lié à la réduction des sulfates puisque la méthylation semble principalement le fait des BSR (King *et al.*, 1999-2000 et 2001). Or un excès de sulfures peut inhiber la méthylation du mercure (Gilmour et Henri, 1991). Selon Fitzgerald et Lamborg (2004), dans les sédiments côtiers, ce cas n'est pas dominant à cause du fait qu'ils sont souvent bioperturbés ce qui assure une oxydation abiotique du soufre. Notons aussi que dans les sédiments moins perturbés, la présence des bactéries oxydatrices du soufre limite l'accumulation des sulfures (Fitzgerald et Lamborg, 2004).

A noter que la méthylation dans les sédiments côtiers varie d'une façon périodique, suivant la température et l'activité bactérienne. Ces deux facteurs ont une grande influence sur la disponibilité du Hg(II) et par la suite sur la synthèse du HgS^0 qui constituerait la forme biodisponible à la méthylation (Benoit *et al.*, 2001).

Le flux du MeHg a été mesuré à l'aide de chambres benthiques qui sont déposés sur le fond permettant ainsi d'isoler un certain volume d'eau et de sédiments et de suivre par la suite l'échange de paramètres chimiques à l'interface eau-sediments en fonction du temps (Covelli *et al.*, 1999 ; Gill *et al.*, 1999). Le flux est aussi estimé à l'aide des gradients de MeHg dans l'eau interstitielle (Gill *et al.*, 1999 ; Hammerschmidt et Fitzgerald, 2004 ; Muresan *et al.*, 2007). Ce flux dans les sédiments côtiers varie entre quelques pmol de MeHg m^{-2} par jour à quelques milliers de pmol de MeHg m^{-2} par jour. Ce flux est beaucoup plus important dans les zones à forte activité anthropique et est positivement corrélé avec le dépôt de Hg(II) dans les sédiments côtiers (Fitzgerald *et al.*, 2007).

Le pourcentage de MeHg se trouvant dans la phase solide du sédiment est souvent utilisé pour exprimer la méthylation du mercure dans les sédiments côtiers (comme « proxys » de la méthylation). En effet, on observe une corrélation entre le profil de MeHg dans la phase solide du sédiment et le taux de méthylation étudié à l'aide des traceurs isotopiques (Hammerschmidt *et al.*, 2004 ; Hammerschmidt et Fitzgerald, 2006). Selon Cossa *et al.* (1996) cela ne s'appliquerait pas sur tous les sédiments en raison de la fraction de MeHg qui peut provenir de la colonne d'eau.

V.2.4. La déméthylation du mercure

Comparé aux processus de méthylation, la déméthylation a été peu étudiée dans le milieu marin. Le MeHg et le DMeHg sont thermodynamiquement stables dans l'eau et en présence d'oxygène mais ils peuvent être dégradés photolytiquement (Fitzgerald *et al.*, 2007).

La décomposition du MeHg (la déméthylation) dans les sédiments étudiée par Marvin-Dipasquale *et al.* (2000), Hintelmann *et al.* (2000) et Sellers *et al.* (2001), peut se faire dans des conditions oxiques ou anoxiques, selon des processus biotiques ou abiotiques. La déméthylation par les bactéries oxiques a été démontrée à la fois dans les sédiments et dans la colonne d'eau (Ullrich *et al.*, 2001).

La déméthylation du MeHg dans les sédiments oxiques est thermodynamiquement réalisable selon la réaction suivante : $MeHg^{+} + H^{+} \longrightarrow CH_4 + Hg^{2+}$

Cette réaction est catalysée par l'enzyme organomercurylase dont la synthèse est activée par le MerB et qui catalyse le passage du méthylmercure au Hg^{2+}. Ensuite, le MerA active la synthèse d'une enzyme réductase qui catalyse la réduction du Hg^{2+} en Hg^{0}. Ces deux protéines correspondent à des bactéries possédant une résistance au mercure (Morel *et al.*, 1998). Cette déméthylation biotique qui est accompagnée par une réduction intensive de Hg^{2+}, domine dans les environnements contaminés (Liebert *et al.*, 1999).

Outre cette voie métabolique, il existe un autre voie oxydative selon laquelle la déméthylation passe par une étape de production de CO_2 et pouvant avoir lieu dans les sédiments oxiques des rivières et dans les sédiments anoxiques des estuaires et des rivières non ou peu contaminés (Oremland *et al*., 1991 ; Marvin-Dipasquale et Oremlet, 1998 ; Marvin-Dipasquale *et al.*, 2000) . La réaction qui y correspond est la suivante :

$4MeHg^{+} + 2H_2O + 4\,H^{+} \longrightarrow 3CH_4 + CO_2 + 4Hg^{2+} + 4\,H_2$

Cette déméthylation, qui est prononcée dans les sédiments superficiels des rivières, des estuaires et des sédiments alcalins hypersalins, peut être liée à l'activité des bactéries sulfato-réductrices et/ ou aux bactéries méthanogènes (Oremland *et al.*, 1995 ; Marvin-Dipasquale et Oremlet, 1998). En effet, une identification précise de l'organisme responsable de cette déméthylation oxydative n'a pas encore eu lieu. Notons aussi que le devenir du Hg^{2+} qui y résulte n'est pas encore certain. Ce dernier peut être méthylé de nouveau et se transformer par la suite en MeHg ou en DMeHg volatil ou peut se lier à des sulfures (Baldi *et al.*, 1993).

Le déméthylation abiotique se fait principalement par action de la lumière. Cette décomposition photolytique est la responsable principale de la dégradation du DMeHg dans l'atmosphère et du MeHg dans les eaux anoxiques ayant une concentration de mercure inférieure à 50 pM (Morel *et al.*, 1998).

V.3. Chronologie des apports du mercure dans les sédiments côtiers

L'utilisation des sédiments en tant qu'archives environnementales montrant la géochronologie des apports anthropiques en Hg à un milieu aquatique est aujourd'hui largement appliquée.

L'aptitude du profil du Hg dans les carottes sédimentaires à attribuer ce genre d'information a été vérifiée par Fitzgerald *et al.* (1998) dans leur étude sur des sédiments lacustres éloignés des sources directes de contamination (Canada, Etats-unies, Scandinavia, etc.). Ces auteurs ont démontré (1) que le profil du Hg dans les sédiments étudiés est très faiblement influencé par les apports du Hg d'origine naturelle et/ou par les processus diagénétiques et (2) que l'enrichissement en Hg des couches sédimentaires superficielles détecté dans des zones éloignées de toute source de contamination direct, est plutôt lié aux apports atmosphériques du Hg d'origine anthropique.

Ces idées qui contrarient ce que propose Rasmussen (1994) sont basées sur plusieurs arguments dont: i) l'amplitude de l'enrichissement en Hg dans les couches sédimentaires superficielles ainsi que la période temporelle correspondant au début de cet enrichissement (milieu du 19ème siècle, peu de temps après le début de l'ère industrielle) qui se ressemblent dans la majorité des carottes prélevées dans différentes zones géographiques renforcent l'idée que cet enrichissement est surtout le résultat du Hg diffus d'origine anthropique , ii) le manque de corrélation entre le profil du Hg et ceux du Fe et du Mn dans les couches sédimentaires superficielles n'est pas en faveur de l'idée que le profil du Hg est largement dicté par les réactions diagénétiques, iii) la correspondance entre la distribution du Hg et celles des ETM (Pb et Cd) dont la provenance des apports atmosphériques anthropiques est bien connue, montre aussi que les apports atmosphériques du Hg provenant des activités anthropiques jouent un rôle majeur dans la distribution de ce dernier dans les sols et les sédiments, v) finalement notons que le Hg est fortement associé à la fraction solide du sédiment (K_d= 10^4) ce qui fait que les phénomènes de redistribution du Hg après son dépôt et/ou son passage dans les eaux interstitielles sont faibles (Fitzgerald *et al.*, 1998).

En résumé, si le mercure est impliqué dans les processus de la diagénèse précoce* sédimentaire, sa fraction mobile est moins importante en terme quantitatif (par rapport au mercure immobilisé dans les sédiments) qu'en terme qualitatif. En effet, la fraction mobile est largement représentée par la forme méthylée (MeHg) toxique et bioamplifiée dans les réseaux trophiques. D'un point de vue de la pratique en géochronologie des apports, le mercure inorganique enfoui dans les sédiments côtiers est un excellent indicateur des variations temporelles des apports.

En se basant sur ces hypothèses, nous nous sommes intéressés dans le cadre de notre travail de recherche à l'établissement des profils de Hg total dans la phase solide des carottes sédimentaires marines prélevées au niveau du littoral libanais et aussi à l'analyse

des teneurs de MeHg dans la phase solide et les eaux interstitielles des sédiments étudiés. Les résultats obtenus seront présentés et discutés dans le chapitre suivant.

V.4. Descriptif sommaire des méthodes de spéciation du mercure dans les sédiments et les sols : étude des réactifs chimiques utilisés dans l'extraction du mercure.

Dans cette partie de ce chapitre, nous présentons une synthèse des connaissances des différentes méthodes d'analyse de mercure total et d'autres formes chimiques du mercure comme le méthylmercure, l'éthylmercure, le mercure élémentaire et le mercure lié à la matière organique dans les sédiments et les sols tout en attribuant un intérêt particulier aux réactifs chimiques censés extraire le mercure et ses composés.

Comme nous avons signalé précédemment, le mercure se présente sous différentes formes physiques et chimiques dans la nature et subit plusieurs transformations pouvant aboutir à des composés très toxiques comme le MeHg. L'analyse des teneurs de mercure total dans un milieu donné ne permet pas d'avoir une idée sur l'ampleur de sa toxicité, ni même de clarifier les processus diagénétiques qu'il peut subir. Par la suite différentes méthodes de spéciation du mercure sont devenues indispensables dans les études de contamination en mercure dans les sédiments, les sols et la colonne d'eau.

Les méthodes de spéciation de mercure dans les sédiments et les sols comprennent souvent les étapes suivantes: l'extraction, la dérivation (réduction, éthylation, butylation, etc.), la purification et l'analyse. Dans ce schéma, la première étape est la plus critique d'autant plus qu'elle nécessite des réactifs sélectifs et à fort pouvoir d'extraction de l'espèce de mercure analysée. Ceci explique l'intérêt que nous avons attribué à ces réactifs dans la synthèse bibliographique critique présentée dans l'article qui suit intitulé *"Fractionation studies of mercury in soils and sediments: a review of the chemical reagents used for mercury extraction*".

Dans la première partie de cet article, nous citons les réactifs utilisés pour l'extraction du Hg total des sédiments et des sols. Ensuite, nous discutons les réactifs appliqués dans des extractions simples aboutissant à la quantification du méthylmercure, de l'éthylmercure et d'autres formes chimiques du mercure. Et finalement, nous présentons les réactifs utilisés dans le cadre des extractions séquentielles qui quantifient des fractions de mercure définies d'une façon opérationnelle et qui sont censées être associées à des phases géochimiques bien déterminées du sédiment ou du sol.

V. 5. Conclusion

Le mercure est un élément trace métallique émis par diverses sources naturelles (volatilisation, feu de forêt, volcanismes, etc.) et anthropiques (combustion du charbon, incinération des ordures, industries de production du chlore et de la soude), actuellement ces dernières perturbent largement son cycle géochimique. Le mercure existe dans la nature sous différentes formes physiques et chimiques; à l'état gazeux (Hg^0, DMeHg), à l'état dissous (Hg^0, Hg^{2+}, Hg(II) lié à des ligands organiques et inorganiques) et à l'état particulaire (Hg(II) lié à des oxydes et oxyhydroxydes de Fe et de Mn, à des sulfures ou à de la matière organique particulaire). Sa toxicité est élevée notamment celle du MeHg qui se bioamplifie dans les réseaux trophiques.

Le cycle géochimique du mercure dans les sédiments est complexe, dicté par des gradients d'oxydo-réduction et par l'activité des microorganismes. Les conditions de sédiments oxiques (aérobies) favorisent la précipitation du Hg et du MeHg sur la phase solide du sédiment. Une diffusion de MeHg à partir de ces couches sédimentaires superficielles vers la colonne est souvent détectée, montrant une possible mobilisation du MeHg particulaire au niveau de ces couches et/ou une diffusion du MeHg dissous à partir des couches sédimentaires plus profondes (Cossa et Gobeil, 2000 ; Muresan *et al.*, 2007). Dans les couches de sédiments anaérobies oxiques (suboxiques), une augmentation des teneurs de Hg et de MeHg dissous est détectée et est souvent liée à l'oxydation de la matière organique en utilisant les oxydes de Fe et de Mn comme accepteurs d'électrons et aussi à l'activation du processus de méthylation au niveau de ces couches sédimentaires.

Le Hg ainsi mobilisé se déplace vers des zones de plus faibles concentrations; vers des couches superficielles oxiques où il s'adsorbe sur les oxydes de Fe et de Mn et/ou vers des couches plus profondes anoxiques où ils précipite surtout sous forme de HgS insoluble (Dyrssen et Kremling, 1990). La méthylation du Hg qui constitue une étape très importante dans son cycle s'effectue souvent dans des conditions anaérobies à fort gradient redox. Elle peut être biotique ou abiotique. Le processus de méthylation biotique par les BSR qui est considéré comme dominant dans les sédiments anoxiques n'est pas encore clairement défini. Or , des expériences effectuées *in situ* considèrent que l'espèce du Hg qui subit la méthylation doit être apolaire afin qu'elle puisse traverser la membrane des bactéries sulfato-réductrices où elle réagit avec des groupement méthyles (Ullrich *et al.*, 2001). La méthylation du mercure par action des bactéries ferro-

réductrices a été également mise en évidence dans les sédiments riches en Fe (Compeau et Bartha, 1985 ; Benoit *et al.*, 2001 ; Fleming *et al.*, 2006). Les composés méthylés du Hg peuvent être déméthylés par voies biotiques et/ou abiotiques produisant ainsi du Hg^{2+} qui peut être i) réduit en Hg^0, ii) méthylé de nouveau et/ou iii) se lier à des sulfures. Or l'impact quantitatif de ces réactions diagénétiques compliquées sur les teneurs de Hg total dans les sédiments reste limité permettant ainsi, grâce à l'étude de la distribution verticale du mercure dans les carottes sédimentaires, de déterminer la géochronologie des apports de Hg à un milieu aquatique donné (Fitzgerald *et al.*, 1998).

La synthèse bibliographique sur les différentes méthodologies d'extractions du Hg et d'autres espèces de mercure contenues dans la phase solide des sédiments et des sols (presentée dans l'article qui suit) a clairement montré l'absence d'un protocole idéal qui peut s'appliquer quelque soit la matrice étudiée. Le Hg total est extrait par des acides concentrés comme HNO_3, HF, H_2SO_4, $HClO_4$, il est ensuite réduit en Hg^0 par action du $SnCl_2$ et finalement quantifié par spectrométrie d'absorption atomique SAA ou par spectrométrie de fluorescence atomique SFA. L'utilisation d'un mélange de plusieurs acides (e.g. HNO_3/HCl) est recommandée avec ajout du $KMnO_4$ qui peut décomposer la matière organique.

L'analyse du MeHg et de l'EtHg dans la phase solide du sédiment ou du sol est souvent basée sur une mobilisation du Hg sous ses différentes formes dans un milieu acide ou basique. Cette mobilisation est suivie par une extraction des formes organiques à l'aide d'un solvant organique (benzène, toluène, etc.) et ensuite par une volatilisation de ce dernier laissant ainsi les composés organiques du Hg (MeHg et/ou EtHg) dans la phase aqueuse où ils seront transformés en composés volatils par alkylation (éthylation ou butylation). Les composés volatils ainsi formés sont ensuite séparés par chromatographie en phase gazeuse (CG) et finalement détectés par SFA (Horvat *et al.*, 1993 ; Bloom *et al.*, 1997).

Le Hg^0 contenu dans un échantillon solide peut être quantifié par simple mesure de la différence entre les teneurs de Hg total avant et après le chauffage d'un échantillon de sédiment ou du sol dans un milieu acide (Mailman et Bodaly, 2005).

L'extraction du Hg lié à la matière organique est effectuée par utilisation d'un agent oxydant comme le NaOH, le $Na_4P_2O_7$, l'H_2O_2 et aussi par utilisation des solvants acides HNO_3 ou basique KOH (Hall et Pelchat, 1997 ; Biester *et al.*, 2002).

Notons aussi que plusieurs protocoles d'extractions séquentielles sont proposés dans la littérature (Biester et Scholz, 1997 ; Wang *et al.*, 2003). Ils assurent un fractionnement

opérationnel du Hg présent dans les sédiments et les sols. Ces protocoles sont largement critiqués à cause des problèmes de non spécificité de solvant, de réadsorption ou de reprécipitation des fractions extraites de Hg et de l'absence d'un protocole standardisé pour de tels types d'extractions (Giani *et al.*, 1994 ; Biester et Nehrke, 1997).

Article III

Analytica Chimica Acta: 631 (2009) 1–12

Fractionation studies of mercury in soils and sediments: a review of the chemical reagents used for mercury extraction.

ISSARO N.[a], ABI-GHANEM C.[a,b], BERMOND A.[a]

[a] Laboratoire de Chimie Analytique, AgroParisTech 16 rue Claude Bernard 75231 Paris cedex 05 France.

[b] National Center for Marine Sciences, CNRSL, BP 54, Batroun, LebanonE-mail: issaro@agroparistech.fr

Abstract: Mercury in contaminated soils and sediments could be extracted by various chemical reagents in order to determine the different mercury species and partitions, providing useful information of toxicology, bioavailability and biogeochemical reactivity. Unfortunately, at present, neither specific extractants nor standard protocols exist for the isolation of particular mercury species. Although there has been considerable research focused on reagents for extracting mercury species, there is still little consensus. Thus, workers are advised to select the most appropriate reagent based on the nature of their sample, and to take all possible steps to validate the analyses performed. Therefore, the aim of this paper is to review the current reagents used for determining total mercury and its speciation as well as fractionation such as methylmercury, ethylmercury, elemental mercury, mercury sulphide and organically bound mercury by supposed selective (one reagent) and sequential (several reagents) extractions. The gathering information presented here bring to light the need for standard protocol for which the used chemical reagents should take into account the particular chemistry of mercury associated with specific properties of soil and sediment. Beside this required scheme, appropriate reference materials are also demanded.

***Key words*:** mercury speciation, chemical extraction, reagents, soils, sediments.

1. Introduction

Mercury (Hg), a highly toxic trace metal, has been conscientiously studied since the tragedy of Minamata (Japan) in 1950s where entire communities were contaminated by the consumption of accumulated methylmercury (MeHg) in fish. Accumulation over time of large inputs of Hg into the environment has resulted in widespread occurrence of Hg in the entire food chain [1].

The presence of Hg in an environment comes from two major sources, being natural and anthropogenic. Its pristine concentration varies between 0.08 and 0.4 mgkg−1 in rocks, sediment or soil samples [2]. Native Hg is rare in nature, but it usually appears as complex sulphides with Zn, Fe, and other metals in the Earth's crust [3]. Global anthropogenic inputs of Hg into the environment were estimated at about 3.2–30×106 kg year^{-1}, whereas global natural Hg emissionswere considered to be 3×106 kg year^{-1} [4,5].

Combining anthropogenic inputs and natural sources, a total of approximately 806×106 kg Hg has been released into the soil, 118×106 kg into water, and 741×106 kg into the atmosphere [6,7]. In these environments, Hg occurs in various chemical forms depending on numerous factors, such as physicochemical characteristics and elemental components of each medium [8–11].

Despite the international efforts to reduce Hg emissions, policies vary from country to country and are still especially high in developing countries. The recent estimation of global anthropogenic Hg emissions ranges from 6.6 to 9.4×106 kg year^{-1} [12]. However, this information remains to be confirmed due to the lack of knowledge regarding available data sources.

The principal Hg-species in the geochemical cycle are given in Table 1. Based on their properties, these may be classified into 3 groups: volatile compounds, reactive and non-reactive species. Reactive species, the most complicated group, correspond to the bioavailable and toxic chemical forms, in contrast with the non-reactive species group. It is currently well known that the determination of total mercury (HgT) is insufficient for understanding its biogeochemical cycle and risk of harm. This is predominantly due to the lack of information concerning its reactivity (transformation/conversion), bioavailability, and toxicity. Thus, the development of Hg-speciation protocols is very useful. As a matter of fact, speciation is the most critical measurement for determining the characteristics of Hg-species, enabling the prediction and explanation of their behaviour (mobility, bioavailability, and toxicity). While the speciation defines the identification and quantification of the different species or phases in which an element occurs, the other term, fractionation, is interchangeably used but emphasizes the concept of subdividing a total content [14]. The chemical speciation/fractionation method may involve several steps; extraction, derivatization, purification and analysis to finish the process. In this scheme, the first step (extraction) is the critical one and can be the most

difficult because it requires quantitative and selective isolation of the defined chemical form. This step may concern a chemical extraction using one or several reagent(s) (single or sequential extraction), a distillation [15,16], or the thermal extracting techniques such as a supercritical fluid extraction [17,18], and pyrolysis [19,20]. The appropriate choice of chemical reagents is naturally dependant on the given species of Hg, however no consensus currently exists on either the reagents or protocols for their specific extraction. Therefore, as the reagents are considered as primordial to this process, thecompilation of these sources needs to be urgently revised in order to allow researchers to efficiently select the appropriate reagent(s) in a time effective manner. In addition to studying and contributing to the analytical chemistry of the Hg cycle, this is the aim of this review. We are interested in soils and sediments because they are the principal sinks of anthropogenic Hg [21,22] that can accumulate in food chain (bioaccumulation), resulting in perturbation of ecosystem and unfavourable health effects.

Although, the sequential and single extractions are sensitive enough (<0.005 $\mu g g^{-1}$) to determine Hg-speciation in sediments and soils [23–25], the interpretation of the obtained results without ambiguity is impossible because of the non-specificity of extractants. In addition, the extraction methods for studying Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Cd and Zn, considered as “classic” metals, are unsuitable for studying Hg as the chemical properties of these metals are markedly different fromthose of Hg [25]. For example, according to the hard and soft acids and bases (HSAB) principle, the preference of Hg-forms the complexes with soft ligands while the “classic” metals favour hard ligands. Recently, Leermakers et al. reported four steps for studying Hg-speciation (sampling, extraction, separation, and detection), including artefacts and validation [26]. Although, this work mentioned that the extraction is certainly the most critical and delicate step because it is supposed to obtain the whole species content from the matrix with satisfactory recovery and without losses, artefacts, contamination, or change of speciation, the authors paid special attention to MeHg extraction that represents less than 10%, and often less than 1%, of HgT in soils and sediments [26–29]. Although it is desirable to favour protocols that have been validated by using Hg certified reference materials, it is important to note that in these environments this information exists exclusively for HgT and MeHg (e.g., IAEA 356, IAEA 405, NIST 2710, NIST 2704, BCR 320).

Understanding the biogeochemistry and bioavailability of Hg, not only MeHg but ideally its entire chemical forms, necessitates quantitative and selective determination. As it is of prime importance to use an appropriate reagent(s) to determine Hg-species, the "key" to speciation determination is the appropriate choice of reagents. Efficient extraction strongly depends on it and this paper explores the use of chemical reagents and protocols, which have not been noticed nowadays for determining each species/fractions of Hg as well as its total concentration in soils and sediments with both single and sequential chemical extraction(s). We report, in the first part of this paper, the reagents used for determining totalmercury. It will be followed by the reagents used in single-selective chemical extractions to quantify methylmercury, ethylmercury and others chemical forms of mercury, such as elemental mercury, organically bound mercury, organomercuric compounds and hydrocarbon bound mercury. In the last part, we will finish this review with the reagents used in sequential chemical extractions (a series of extractions using several reagents in succession).

2. Reagents for total mercury (HgT) determination

As part of the speciation procedure, the determination of HgT in soils and sediments is obviously a very important step. For this purpose, different reagents, especially strong acids, have been proposed. For Hg contaminated soils, concentrated nitric acid (HNO_3) alone [27,30–33] or combined with sulphuric acid (H_2SO_4) [16,34–37] or hydrochloric acid (HCl) was used [2,20,25,29,38–45].

The American Society of Agronomy has proposed the use of microwave digestionmethod with the use of $H_2SO_4/HNO_3/HCl$ [46], while HNO_3/HCl has proposed by U.S. Environmental Protection Agency [47]. The excess of oxidants is then reduced by a NH_2OH (hydroxylamine)/HCl mixture prior to the reduction of Hg^{2+} by tin(II) chloride ($SnCl_2$) for classic cold vapour Hg determination.

In the last decade, complex acid mixtures have been revised for the determination of HgT. The diverse reagents used are reviewed as follows: (i) H_2SO_4/HNO_3 followed by potassium permanganate ($KMnO_4$) and potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) [48,49], (ii) HNO_3/H_2O_2 [50], (iii) HNO_3/HCl/HF followed by H_3BO_3 to avoid glass apparatus damage caused by HF excess [51–54], (iv) $HNO_3/H_2SO_4/HClO_4$ [55,56], (v) $H_2SO_4/HNO_3/V_2O_5$ [57], (vi) HF [58], (vii) $HNO_3/H_2SO_4/KMnO_4$ [59], (viii) HNO_3/HF/HCl [60], (ix) HNO_3/H_2SO_4/BrCl [61], (x) BrCl [62], (xi) HNO_3/HCl/BrCl

[63]. These different reagents and their respective proportions are shown in Table 2. The percentage obtained from recovery tests are claimed to be good enough (almost >95%) but cannot directly be compared because of the different nature of samples in each test. As observed in Table 2, the proportions and concentrations of reagents used are unclear. This further complicates matters as once the appropriate reagent has been selected for determining HgT, the concentrations and proportions to be used must be verified so as to assure that predetermined quantities are in accord with ones own sample.

For HgT determination in sediments, The International Atomic Energy Agency proposed a method based on oxidative digestion that consists of concentrated HNO_3/H_2SO_4 and BrCl mixture [64]. Other reagents such as (i) a mixture of HNO_3 and H_2SO_4 without BrCl, followed by $KMnO_4$ mineralization to eliminate the organic matter [16,59,64–66], (ii) $H_2SO_4/K_2Cr_2O_7$ [67,68], (iii) $HClO_3/HClO_4/HF$ [69], (iv) *aqua regia* extraction [70,71] and (v) $HClO_4/HNO_3/H_2SO_4$ [72] were also published.

The broad spectrum of possible reagents, and various respective ratios, indicates our limited knowledge regarding the best reagents required for determining HgT. It has recently been brought to light that this problem can be overcome by direct detection without digestion of HgT. Using an analyzer such as LECOAMA-254 or MILESTONE DMA-80, HgT is subjected to an O_2 stream, incineration and amalgamation, and its concentration is determined by cold vapour atomic adsorption spectrometry [73–76]. In almost cases however, researcherswork without these specific instruments and the determined of HgT via acid digestion (as described through this section) remains the most currently used methodology.

3. Mercury speciation and fractionation: reagents used for the extraction of different species

Speciation and fractionation, defined by the International Union of Pure and Applied chemistry as the distribution of an element into different chemical species in a given system such as isotopic composition, organic or inorganic complexes, organometallic complexes, are terms widely used in soil and sediment chemistry. In fact, in a given sample, the speciation is the analytical activity that identifies and quantifies one or more individual chemical specie(s) [77], while the fractionation, interchangeably theme with speciation, takes a concept of subdividing a total content of the element [14].

Accordingly, there are thus two approaches in chemical extraction aiming at speciation. The first one, called "classic" chemistry, interests directly to chemical species of Hg in the medium [78,79]. The second one is an operational definition concerning its solubility in several reagents, in which we separate the compartments of bound Hg. Therefore, for extracting Hg, we consider the first approach as more selective than the second one.

3.1. Reagents used in a single-selective extraction protocols

When using a single-reagent extraction, the main goal is to solubilize one Hg-species. In other terms, selectivity of reagent should be the principal requirement concerning its choice. Single extractions have been extensively applied to the extraction of MeHg and some other forms of Hg. It should be noted that, once HgT and MeHg concentrations are determined, the calculation of their difference allows to estimate Hg(II) that represents the sum of all Hg^{2+} species, which are complexed with inorganic and organic ligands [45].

3.1.1. Methylmercury (MeHg)

Despite relatively low MeHg concentrations in soils and sediments (see Table 3), the risk incurred is not negligible. As due to its high mobility and bioavailability presented in the environment, MeHgis one of themost toxic Hg-species. In general,most analytical methods for the determination of MeHg are based, as the first step, on the acid or alkaline extraction combined with solvent extraction [37,44,80,86–108] or on the distillation [15–17,65,83,109–119].

Fig. 1 shows a schematic representation of the isolation procedures proposed and the reagents used for its extraction are reviewed below.

As summarized in Fig. 2, the acid and alkaline digestions respectively use HNO_3 and KOH–methanol as a reagent to mobilize Hg compounds [44,76,98–101]. For this purpose, the mixture of H_2SO_4, $CuSO_4$ and KBr has been also applied [16,29,34,100,102–106]. Following the solvent extraction, CH_2Cl_2, toluene or benzene is added to extract organic-Hg which will remain in the aqueous phase after evaporation of the solvent. However, because of the hazardous properties of benzene, CH_2Cl_2 or toluene is recommended. CH_2Cl_2 is widely used as it has been shown to eliminate the methylation artefact during MeHg analysis [98,107]. Finally, the aqueous solution will be purged with N_2 or Ar in order to remove all traces of solvents prior to the ethylation

or buthylation process, which, due to the volatility of the resulting products, permits the isolation of MeHg from the matrices [37,108]. Hammerschmidt and Fitzgerald [45] have modified the method of Bloom et al. [16], in which they used amixture of KCl 20%, H_2SO_4 9M, $CuSO_4$ 1Mand CH_2Cl_2 as the reagents. After 2 h in an orbital shaker, MeHg was separated from inorganic-Hg by extraction into the CH_2Cl_2 containing phase. Then the organic phase is then transferred into a tube containing a BrCl solution which is able to demethylate MeHg and produce inorganic- Hg that passes into the aqueous phase. The solution obtained after centrifugation for separating aqueous and organic phases can be analyzed for MeHg determination.

Alternatively, it is possible to extract MeHg by solubilizing Hg from soil/sediment matrices via distillation. This requires a mixture of $KCl/H_2SO_4/Cu(NO_3)_2$ to generate MeHgCl(aq) prior to an air or nitrogen steam distillation [82,83,116,117]. The presence of $Cu(NO_3)_2$ is necessary for isolating MeHg from sulphur-containing ligands [118,119] and achieving good recoveries of MeHg [15]. The distillation can be followed by ethylation method or by adding borate buffer (pH 9) and sodium diethyldithiocarbamate before extraction into toluene [17], or by aqueous phase derivatization [65,83].

HCl leaching, methanolic KOH digestion, and micro-distillation using H_2SO_4 and KCl as reagents were tested by Hintelmann [103]. He concluded that a high level of MeHg in samples with even higher total Hg contents could present an artefactual methylation process. Only leaching using $H_2SO_4/KBr/CuSO_4$ mixture did not cause any artefacts [16,100,103,105,106].

Recently, a new method for MeHg determination, based on a solvent free solid-phase microextraction (SPME), is proposed [121–123]. The mixture of HCl/CH_3Oh or HAc-$NaAc/HNO_3$ is used in an extraction step. 1% $Na[B(C_6H_5)_4]$ or KBH_4 is added to the aqueous fraction, pH adjusted with acetate buffer, prior to MeHg analysis. This method permits a recovery of greater than 97% MeHg and the determination of inorganic-Hg presence when gas chromatography (GC) is used in the detection process [121].

3.1.2. Ethylmercury (EtHg)

Although all literature reports have focused on MeHg as an organic compound, EtHg has been also found in soil and sediment [89,124–126]. Similarly to MeHg extraction, the $CuSO_4/KBr/CH_2Cl_2$ is used as a reagent. Then the Grignard reagent (the mixture of

buthylmagnesium chloride and diethyl ether) will be added to convert ion extracted EtHg into ethylbuthylmercury prior to EtHg detection by GC-AFS [126]. The presence of EtHg is very low in environmental samples and though the research in this field is scarce, it is important for understanding the biogeochemical cycle of Hg.

3.1.3. Other chemical forms of Hg

It is well known that in soil and sediment that the HgS/HgT ratio (Section 3.2.1) is much higher than the MeHg/HgT ratio. All outstanding values of Hg are calculated from HgT after MeHg and HgS extraction. This implied the existence of other chemical forms of Hg. Single extraction methods used for determining other Hg-species, such as elemental Hg, organically bound Hg (see Table 3), organomercuric compounds, and hydrocarbon bound Hg are reported as follows:

Elemental mercury (*Hg^0*): The volative Hg^0 concentration is calculated from the difference in concentration before and after heating of HgT. This is achieved by using a combination of reagents H_2SO_4 and HNO_3 [33], a mixture of $HNO_3/H_2SO_4/HClO_4$ [34], or others reviewed reagents in Section 2. The temperature and time of heating needs to be controlled and verified because of their variations found in the literature. As the volatile Hg concentration depends on the level of HgT, up to 80% of HgT can be extracted as Hg^0 in moderate to highly contaminated soil (Table 3). This indirect determination, based on the loss of volatile Hg by heat, is equivocal.

The quantity of the loss defined as Hg^0 could be the others volatile forms, such as Hg_2Cl_2 or $HgCl_2$.

Organically bound mercury (*org-Hg*): However the reagents used here are non-specific for any Hg-species, org-Hg which is defined as all organic compounds bounding to Hg is known to be the most relevant sediment and soil bound Hg fraction concerning the potential transformation of Hg into bioavailable Hg-forms [127]. In order to extract org-Hg, it is possible to use oxidizing reagents or reagents known for their ability to extract humic substances such as NaOH and $Na_4P_2O_7$. The latter is recommended and adopted widely in geochemical researches as the recovery of extracted-Hg is unaffected by contact time or changes in sample weight to reagent volume ratio [128]. Nevertheless, the use of NaOH to extract org-Hg has been found [129], though the extracted-Hg may be defined as the NaOH-extractable organic mercury fraction [84]. The reproductivity of this extraction for studied soils and sediments was 15–30% and 7% respectively [84].

The latter result is more consistent because of the homogeneous nature of the sediments in comparison with the soils.

HNO_3 (0.02M) was heated twice, before and after adding H_2O_2 (30% v/v). This procedure was considered for extracting org-Hg because the authors were interested in cinnabar and non-cinnabar fractions, which would be analyzed in the residual sample after HNO_3/H_2O_2 leaching. Practically, only H_2O_2 is known to leach the organic matter fraction, however it was reported that H_2O_2 could not totally destroy organic matter, and sulphideswere partially dissolved [130]. It should be noted that the use of HNO_3 enables the extraction of the other forms of Hg (see Section 3.2.1).

Kot et al. [85] extracted the org-Hg into different fractions of organic substances. The fraction of Hg bound to both fulvic and humic acids was released by using 0.1M $Na_4P_2O_7$/0.1N NaOH (pH 13). In parallel, 0.1N H_2SO_4 was used for extracting Hg bound to fulvic acid. Consequently, the difference of these two extracted-Hg represents Hg bound to humic acid. Zhong and Wang found that org-Hg could be extracted by deionizedwater, or HCl/CH_3COOH, in quartz or carbonate enriched sediment where org-Hg was weakly adsorbed [131]. However, in clay or Fe oxides enriched sediments, org-Hg is strongly associated. 12M HNO_3 was required for extracting Hg bound to fulvic acid and 1M KOH was generally used for Hg bound to humic acid. Therefore, it is important to note that org-Hg extraction depends on sample characteristics, in which the different concentrations of reagent(s) were outlined in the literature.

Organomercuric compounds: The hydride generation, using KBH_4 or $NaBH_4$ as a reagent, has been used for determining organomercuric species in soil and sediment [132–134]. However, this method needs to be combined with gas chromatography (GC) to separate organomercuric species. He and Jiang [123] optimized the separation conditions of methyl-, ethyl- and phenylmercury hydrides and found that the retention time of these three hydrides is respectively, 2.2, 3.7 and 4.9 min on GC. In the same work, the recoveries of spiked soils tests ranged from 93.6 to 105.2%.

Hydrocarbon bound mercury: This fraction was studied uniquely in the case of Hg and hydrocarbon co-contaminated soils [135], less than 10% of HgT was extracted as the hydrocarbon bound Hg by using dichloromethane. The dichloromethane extract was then digested by $HNO_3/K_2S_2O_8$ then analyzed by cold vapour atomic absorption and Hg content was finally determined. The reagent used here is non-specific for Hg-speciation because the presumed partition, hydrocarbon bound Hg, is extracted into an organic

solvent which is generally used for extracting organomercury in environmental samples but the digestion, in this work, supposes the generation of only hydrocarbon free radical. Therefore, this fraction might contain other chemical forms of Hg.

3.2. Protocols and reagents used in a sequential extraction

Sequential extractions are based on the chemical leaching of complex substrate and have been proposed to determine the mobility of elements according to the various compartments of the soil/sediment where they are located. The natural mechanisms are simulated by the use of different reagents having an increasing extractability power [136,137]. On the other hand, this approach suffers from one major shortcoming due to the assumption that all trace elements interact with the matrix by the same mechanisms and can be extracted by using similar reagents. A recent review proves the usefulness, although some limitations, of sequential extraction for gaining information on potential mobility of metals [138,139]. Nevertheless, the data of Hg is less obvious because of its unique chemical properties and the difficulty for preparing a suitable reference material [140] to permit determination of the method's accuracy [141].

According to the HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) principle, the 'classic' trace metals (Cu, Co, Ni, Al, Cd, Zn) have as a binding partner hard ligands with O-containing functional groups but Hg, a soft metal, prefers to form complexes with soft ligands such as organic matter and S-containing ligands. Therefore, the traditional sequential extractions used for the 'classic' trace metals are not applicable to Hg [25,142]. Moreover, the problems of re-adsorption of trace metals have also been highlighted in sequential extraction procedures (SEP) [143,144], consequently, the Hg released in a given extraction step could be found in the following solid-phases.

Tables 4a and 4b show the sequential extraction procedures proposed to determine the Hg-species in soils and/or sediments [14,19,25,56,59,102,141,142,145–154]. In most of these procedures, the different fractions are defined as the following:

• The exchangeable fraction means the mobile and bioavailable parts.

• The acid soluble or carbonate associated means the metals precipitated or co-precipitated with carbonate constituent.

• The fraction bound to metal oxides such as Fe, Al, and Mn oxide which can trap the metals. These oxide compounds are thermodynamically instable in anoxic conditions induced by the decreasing of redox potential.

• The organic fraction means the part of Hg bound to organic matter.

• The residual fraction means the part of Hg bound to the elements that cannot be extracted by the previous reagents.

In general, SEP begins with an extraction of water soluble fraction by using deionized water. The residue collected will be extracted by conventional reagents, such as NH_4Ac, NH_4Cl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, and $NaNO_3$ due to their capacity to release Hg by ion-exchange, to obtain a fraction defined as the exchangeable compounds.

For extracting the part of Hg bound to organic matter, the residue from the previous step is extracted by oxidizing reagents such as NaOH, H_2O_2, and KOH, which tend to degrade or extract the organic matter prior to Hg determination. The last step uses *aqua regia*, or the other reagents with high acidity such as HNO_3 and $K_2S_2O_8$, combined with HNO_3 and concerns the extraction of Hg bound to the strong sites of matrices that cannot be dissociated by the previous reagents.

Ideally each step of the SEP will extract only a certain form of the Hg that occurs in soil and/or sediment. These methods however are not specific because some Hg-species are removed almost completely within one of the extraction steps, others are extracted over multiple steps, and finally a high percentage of Hg can be determined in the residual fraction [23,39,66,84,129,155–158]. Thus, the extracted-Hg fraction is operationally defined and the Hg species cannot be determinedwithout ambiguity. In addition, using sequential extraction for the same samples, divergences more than 50% for different Hg-species and HgT can be found by different laboratories [159].

The performance of SEP is generally tested by usingwell-defined Hg-species to measure their extractability in each step of extraction [25,143,160]. However, the model compounds cannot represent all of Hg-binding forms of any environmental samples because there are certainly another uncharacterized Hg-species, which have not been isolated. The conclusion of this test is based on Hg-species' solubility basically indicates that the compounds with very lowsolubility are solubilized by *aqua regia* while deionizedwater releases the compounds with relatively highwater solubility and otherweak Hg(II) complexes. Test verification shows that Hg associated with organic matter, including MeHg, is solubilized by oxidizing reagents such as NaOH and KOH. Thus, the selectivity of sequential extraction for Hg fractionation is still questioned because more than one known species can be extracted in each step. For example, taking the Bloom's protocol in Table 4, up to 85% of Hg found in the last step of

extraction, residual fraction (included HgS), could indicate the presence of other Hg-forms [23] remaining from previous extraction steps. It is important to notice that several authors has considered that the fourth step in Bloom's protocol (HNO_3 extraction) is sufficient to determine Hg^0 when the concentration of Hg in the first fraction, deionized water, is near 50 µg L^{-1} [80]. However, it should be noted that other Hg compound such as Hg(I), Hg associated with crystalline Fe/Mn oxide phases and Hg associated with amorphous organo-sulphur [81] may also be extracted in this fraction. The simplified SEP proposed by Wang et al. [146] seems to be less selective when one considers Hg bound to the humic acid fraction. The authors use $CaCl_2$ to extract available Hg fraction before adding KOH on the remaining sample. After that, the mixture of HCl/$KBrO_3$–KBr is applied on the supernatant prior to determine organic matter bound to Hg fraction and the residual Hg fraction will be extracted by the concentrated acid mixture. As seen in Tables 4a and 4b, the variation of proposed procedures and used reagents indicates the lack of common SEP protocol for Hg fractionation.

3.2.1. Mercury sulphide (HgS)

HgS is an immobilized form of Hg due to its very low solubility (10−54 mol dm−3) [152]. As shown in Table 3, a significant quantity is found in soil and sediment where it is considered as one of the major sinks of Hg. In these environments, with the presence of H_2S or HS^-, HgS will precipitate in spite of gently reducing conditions [162]. Nevertheless, Han et al. [163] shows the increased bioavailability of HgS in soil after three seasons of planting which may enhance Hg levels in plants andwater. It has been also reported that the non-soluble HgS appeared to become soluble and form aqueous complexeswith sulphide if it accumulatedto a high enough concentration [65,162,164] due to sulphate reducing bacteria. Therefore, the determination of HgS proportion is an important step in the study of Hg cycling. The other sequential extraction procedures, apart from Tables 4a and 4b, focused on HgS have also been proposed as described below.

Saturated solution of sodium sulphide (Na_2S) is used for HgS extraction to form the soluble Hg polysulphides, while most other Hg-species are soluble in HNO_3 [55]. However, the use of increasing HNO_3 concentrations as a sequential extraction to mobilize different Hg fractions prior to HgS determination in the last step was applied to sediment samples [165–168]. To optimize the dissolution of all non-HgS species, the

effect of HNO_3 concentration, sample to volume ratio and the duration of extraction have to be studied. For this purpose, a 2-h extraction of 1 g of sample in 20 mL of 40% HNO_3 is recommended to separate HgS from the other Hg-forms [169].

In fact, HNO_3 must be used very carefully because some oxidizing gases produced by the traces of chloride in concentrated HNO_3 may result in the dissolution of HgS [170].

According to protocol of Fernandez-Martinez et al. [53], soil samples are firstly extracted by HNO_3 for dissolving all Hg-species other than HgS. Then, Na_2S or *aqua regia* will be added to the remaining residue prior to HgS determination. Both reagents give similar resulting recoveries (85%). This protocol requires $NaBH_4$ as a reducing agent instead of $SnCl_2$. Thus, tin precipitation during analysis can be avoided, but a sensitivity loss and a lower reproducibility are observed. Furthermore, the indirect measurement of HgS can be done by calculating the difference between HgT (using *aqua regia* and HF as reagent) and Hg extracted by HNO_3 (recovery 91%). Although the selective property of saturated Na_2S for determining HgS, the use of aqua regia and the estimation of the difference between total Hg and HNO_3 leaching are usually practice because of their simplicities in an operational point of view. It is important to notice that, in the HNO_3 leaching step, the leached Hg increases with acid volume, leaching time and acid concentration. Therefore, to provide a satisfactory result by concentrated HNO_3 with less degradation of materials, 10 mL of 50% (v/v) HNO_3 is used. With the method described above, KI, KCl and $FeCl_3$ have to be considered as possible interfering compounds, promoting the solubility of HgS in HNO_3.

4. Discussion

In soil and sediment, Hg is present in different forms that can be bound to various matrix phases (e.g., organic matter, iron oxohydroxides). Among these forms, MeHg is considered as the most toxic specie due to its high mobility and bioavailability leading to its accumulation in the food chain. That is why many researches have focused on MeHg determination including its limitations [16,103,105,106,111]. However, in contrast to sediments, this harmful Hg-species (MeHg) often represents in soils less than 1% of total mercury [16,34,52,56,54,80,82,83]. Thus, it is in fact interesting to subdivide the other forms of Hg, called Hg(II), into different species by using an appropriate chemical reagent or combination of chemical reagents (sequential extraction procedure or SEP) that will be discuss here.

For trace metals such as Pb, Cu, Co, Ni, Al, Cd, Zn, the limitations of SEP including the non-selectivity of reagents, the incomplete extraction, and the re-adsorption/distribution of some trace metal species are well known and demonstrated [138]. Even so, for Hg, due to its particular chemistry, there are few studies dealing with the limitations of SEP. Nevertheless, it is possible to consider the non-selectivity of chemical reagents used in SEP for Hg determination.

For instance, according to Bloom's protocol (see Table 4a), several pure Hg compounds (HgSe, HgS, HgAu, HgO, $HgSO_4$, $HgCl_2$, Hg^0, Hg_2Cl_2, Hg-humic, CH_3Hg, $Hg_3S_2O_4$) in most cases dispersed in kaolinite matrix, were tested [23,25]. The fractionation profile was explainable and satisfied at high total Hg concentration (>1000 μgg−1) but it would become more ambiguous when total Hg concentration decreased. At low concentration, Bloom et al. found that soluble species ($HgCl_2$ or Hg_2Cl_2) are re-adsorbed on clay substrate, which drives the Hg concentration found in all extraction fractions. It is important to also take into account that the results obtained from pure compound test might be inconsistent with those of real samples due to the artifact of using kaolinite matrix during the multiple steps of SEP. Using the five-step extraction of Bloom's protocol compared with X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy, Kim et al. [23] showed that HgS, in some samples, could not be dissolved only in *aqua regia* (fifth step) but also in HNO_3 (fourth step). XAFS identified the presence of two HgS forms: metacinnabar and cinnabar which have their own solubility. However the proportions of insoluble Hg found in Bloom's protocol are generally consistent with those found in the XAFS method, the differences are recognized when more soluble Hg localized in the samples, especially at low concentration of total Hg, owing to the morphology and association of Hg with other matrix phase in soil and sediment samples. Because SEP results are influenced by substrate matrix, the application and interpretation of such extractions should be carried out with caution while the substrate components with the environmental conditions associated have to be characterized [171].

Sanchez et al. [54] highlighted the difficulty of setting a universal SEP to obtain information on Hg fractions for any solid samples. In their work, the soil samples were submitted to three different SEP namely modified BCR [149], Di Giulio and Ryan [145] and CIEMAT [172]. While the BCR protocol is modified for Hg fractionation in sediment, CIEMAT is proposed for Fe(III) determination. However, in the case where

CIEMAT was employed for Hg, the high Hgcontent (82% of total Hg) found in 6M HCl fraction might due to the presence of crystalline Fe oxyhydroxides in the sample and/or the solubility of metacinnabar which consist of elevated amount of impurities such as Fe and Zn [173]. Finally, in this last study, the influence of solid samples components to SEP is highlighted.

Recently, based on extractability, several works proposed a simplified sequential extraction to separate Hg in environmental samples into “mobile”, “semi-mobile” and “non-mobile” fractions.

Firstly, the “mobile” fraction is extracted by HCl/acidic ethanol solution, then, the residue will be added by HNO_3 for obtaining the “semi-mobile” fraction. After that, HCl/HNO_3 solution will be applied into the remaining residue prior to the determination of “non-mobile” fraction. Furthermore, by using any suitable techniques (HPLC, GC–MS, ICP-MS, SCF), the quantification of Hg in the different fractions can be performed [174]. For example, the “mobile” fraction can be divided into soluble inorganic-Hg species, MeHg and EtHg by using the HPLC coupled with ICP-MS technique. Furthermore, it can be partitioned into soluble organic-Hg-species and alkyl-Hg by using Sulfydryl Cotton Fiber (SCF) technique [78,139]. It is clearly shown that the presence of Fe and Mn in sample matrix, natural acidification process and a particle size of solid sample have an impact on the leachability of Hg in “mobile” and semi-mobile” fractions [175].

In 1999, Gomez-Ariza et al. [176] reported the redistribution and re-adsorption of Hg when applied SEP into oxic sediment samples. In their work, the modified Tessier’s SEP [130] was applied to partition Hg into five operational fractions. Based on the standard addition approach, they found that Hg was mainly re-adsorbed and redistributed in the first three fractions. Finally, the researchers concluded that Hg redistribution/re-adsorption pattern depended on organic matter content and sometime on Fe and Mn hydroxide contents of the matrix.

Despite the criticisms mentioned above, it is noteworthy to recall that chemical extraction and SEP seem to yield the bioavailability information of Hg in contaminated sites with high total Hg concentration [19,25,129,130,141].

Therefore, to estimate Hg-speciation and assess the environmental impact of Hg contaminated sites, the combinations of several techniques [81,161] such as extraction (single or sequential) procedure, thermal desorption analysis and spectroscopic

techniques are required. For this purpose, before applying such combinations, the physicochemical and mineralogical characteristics of soil or sediment samples and also their related environmental conditions, which involve the selected appropriate combination depending on their limitations, have to be examined in order to provide a "complete" pathway of Hg.

5. Concluding remarks

As it has been outlinedinthis paper, Hg-speciation aims to determine the individual Hg-species present in soil/sediment samples.

It has been introduced for understanding its biogeochemical cycle, its bioavailability and itsmobility. By supposing that each Hg-form has its own reactivity, chemical extractions are expected to extract selectively the specific specie. Unfortunately, such specific reagents do not exist. Thus, sequential extraction procedures (SEP) have been developed for fractionating Hg content in a particular sample into several operationally defined groups according to their solubility in a solvent. However, the non-selectivity of the used chemical reagents, re-adsorption and redistribution of Hg during SEP have been abundantly criticized. In addition, the results obtained by SEP employed in literature cannot be directly compared due to the absence of official procedures with the suitable reference material and the variety of samples with their complex matrix.

From a global point of view, further studies of Hg in soil and sediment are essential. For this purpose, it would be useful to establish a simplified SEP, BCR-like, protocol with few extraction steps and for which, the used chemical reagents would take into account the particular chemistry of Hg associated with specific properties of soil/sediment sample. Beside this required scheme, appropriate reference materials (HgT and MeHg excluded) are also demanded. It is also clear that studies into the fundamental mechanisms of SEP would be encouraged as these provide us with an improved understanding of the Hg-speciation within the matrix and the solid-phases attacked by the extractants [138].

Acknowledgments

Thanks are due to D. Cossa for his comments on an early version of the manuscript. Mrs C. Abi Ghanem researchwas supported by a France-Lebanon cooperative research program. Mrs. N. Issaro research has been supported by Thai government scholarship.

REFERENCES

[1] D.C.Adriano, Trace Elements in Terrestrial Environments, second ed., Springer, New York, 2001.
[2] W. Gu, C.Y. Zhou, M.K.Wong, L.M. Gan, Talanta 46 (1998) 1019.
[3] H. Bowen, Environmental Chemistry of the Elements, Academic Press, New York, 1979.
[4] R. Ebinghaus, R.R. Turner, L.D. de Lacerda, O. Vasiliev, W. Salomons, Mercury Contaminated Sites, Springer, 1998.
[5] J.O. Nriagu, J.M. Pacyna, Nature 46 (1988) 134.
[6] J.O. Nriagu, Nature 279 (1979) 409.
[7] J.O. Nriagu, The Biogeochemistry of Mercury in the Environment, Elsevier/North-Holland Biomed. Press, New York, 1991.
[8] Environmental Protection Agency, Appendix E contaminated persistence and mobility factor (1999) http://www.epa.gov/safewater/uic/classv/pdfs/appe.pdf.
[9] J.E. Mclean, B.E. Bledsoe, Behaviour of metals in soils, groundwater issue, US EPA. EPA/540/S-92/018 (1992).
[10] M.C. Gabriel, D.G. Williamson, Environ. Geochem. Heal. 26 (2004) 421.
[11] C.M. Valle, G.P. Santana, C.C. Windmoller, Chemosphere 65 (2006) 1966.
[12] K. Lohman, C. Seigneur, M. Gustin, S. Lindberg, App. Geochem. 23 (2008) 454.
[13] O. Lindqvist, A. Jernelov, K. Hohansson, H. Rodhe, Mercury in the Swedish environment: Global and local sources, National Swedish Protection Board, Solna, Sweden, 1984.
[14] F.M. Tack, M.C. Verloo, J. Environ. Anal. Chem. 59 (1995) 225.
[15] M. Horvat, N.S. Bloom, L. Liang, Anal. Chim. Acta 281 (1993) 135.
[16] N.S. Bloom, A.J. Colman, L. Barber, J. Anal. Chem. 358 (1997) 371.
[17] H. Emteborg, E. Bjrklund, F. ضdman, L. Karlsson, L. Mathiasson,W. Frech, C.D. Baxter, Analyst 121 (1996) 19.
[18] Y.C. Sun, Y.T. Chung, Analyst 126 (2001) 1694.
[19] H. Biester, C. Scholz, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 233.
[20] H. Biester, H. Zimmer, Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 2755.
[21] D. Purves, Trace Element Contamination of the Environment, Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 66.
[22] U. Frstner, in: I. Thornton (Ed.), Applied Environmental Geochemistry, Academic Press, London, 1983, p. 395.
[23] S.C. Kim, N.S. Bloom, J.J. Rytuba, E.G. Brown, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 5102.
[24] H.D. Fiedler, J.F. Lپez-Sلnchez, G. Rauret, Ph. Quevauviller, A.M. Ure, H. Muntau, Analyst 119 (1994) 1109.
[25] N.S. Bloom, E. Preus, J. Katon, M. Hiltner, Anal. Chim. Acta 479 (2003) 233.
[26] M. Leermakers, W. Baeyens, Ph. Quevauviller, M. Horvat, Trends Anal. Chem. 24 (2005) 383.
[27] G.M. Mizanur Rahman, H.M. 'Skip' Kingston, J. Anal. At. Spectrom. 20 (2005) 183.
[28] E. Ramalhosa, S. Rio-Segade, E. Dereira, C. Vale, A. Duarte, J. Anal. At. Spectrom.
16 (2001) 643.
[29] J. Qian, U. Skyllberg, Q. Tu, F.W. Bleam,W. Frech, Fresenius J. Anal. Chem. 367 (2000) 467.
[30] W.V. Delft, G. Vos, Anal. Chim. Acta 209 (1988) 147.

[31] F.C. Archere, I.H. Hodgson, J. Soil Sci. 38 (1987) 421.
[32] J.J. Sloan, R.H. Dowdy, S.J. Balogh, E. Nater, J. Environ. Qual. 30 (2001) 2173.
[33] R. Bargagli, F. Monaci, C. Bucci, Soil Biol. Biochem. 39 (2007) 352.
[34] M. Mailman, R.A. Bodaly, Environ. Poll. 138 (2005) 161.
[35] U. Skyllberg, K. Xia, R.P. Bloom, A.E. Nater, F.W. Bleam, J. Environ. Qual. 29 (2000) 855.
[36] K.C. Bowles, The cycling of mercury in Australasian aquatic systems, Thesis, University of Canberra, Australia, 1998.
[37] N.S. Bloom, Can. J. Fish. Aquat. Sci. 46 (1989) 1131.
[38] H. Biester, M. Gosar, G. Müller, J. Geochem. Explor. 65 (1999) 195.
[39] H. Biester, G. Nehrke, Fresenius J. Anal. Chem. 358 (1997) 446.
[40] PEDRON, Rapport de Master, "Comparaison de méthodes analytiques de la mise en solution et de characterisation chimique du mercure dans des sols et sédiments, Université de Pau et des pays de l'Adour, France, 2003.
[41] K. Telmer, M. Costa, R.S. Angélica, E.S. Araujo, Y. Maurice, J. Environ. Manage. 81 (2006) 101.
[42] J.D. Appleton, J.M.Weeks, J.P.S. Calvez, C. Beinhoff, Sci. Tot. Environ. 354 (2006)
198.
[43] C. Hissler, J.L. Probst, Sci. Tot. Environ. 361 (2006) 163.
[44] J.J. Berzas Nevado, R.C.R. Martin-Doimeadios, F.J.G. Bernardo, M.J. Moreno, Anal. Chim. Acta 608 (2008) 30.
[45] C.R. Hammerschmidt,W.F. Fitzgerald, Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 1487.
[46] J.W.B. Stewart, J.R. Bettany, in: A.L. Page, R.H. Miller, D.R. Keeney (Eds.), Methods of soil analysis, Part 2, American Society of Agronomy (ASA), Soil Science Society of America (SSSA), Madison, WI, 1982, p. 367.
[47] U.S. Environmental Protection Agency, Test Methods for Evaluating Solid Wastes, SW846, Vol. 1, third ed.,U.S. Environmental Protection Agency,Washington, DC, 1986, Sec. A, Method 7471.
[48] D. Baize,W. Deslais, H. Bourennane, L. Lestel, Etude et gestion des sols 8 (2001) 167.
[49] C.M. Valle, G.P. Santana, R. Augusti, F.B.E. Filho, C.C. Windmoller, Chemosphere 58 (2005) 779.
[50] W. Bannerman, M. Potin-Gautier, D. Amoureux, S. Tellier, A. Rambaud, M. Babut, A. Adimado, C. Beinhoff, J. Phys. IV France 107 (2003) 107.
[51] R. Fernلndez-Martيnez, M.I. Rucandio, Anal. Bioanal. Chem. 375 (2003) 1089.
[52] A.K. Denkor, J.C. Bonzongo, V.K. Nertey, D.K. Adotey, Sci. Tot. Environ. 368 (2006) 164.
[53] R. Fernلndez-Martيnez, J. Loredo, A. Ordonez, M.I. Rucandio, Environ. Poll. 142 (2006) 217.
[54] D.M. Sanchez, A.J. Quejido, M. Fernandez, C. Hernandez, T. Schmid, R. Millan, M. Gonzalez, M. Aldea, R. Martin, R. Morante, Anal. Bioanal. Chem. 381 (2005) 1507.
[55] N.W. Revis, T.R. Osborne, G. Holdsworth, C. Hadden, Arch. Environ. Contam. Toxicol. 19 (1990) 221.
[56] C. Neculita, J.G. Zagury, L. Deschênes, J. Environ. Qual. 34 (2005) 255.
[57] R. Liu, Q.Wang, X. Lu, F. Fanf, Y.Wang, Environ. Poll. 124 (2003) 39.
[58] S. Rémy, Spéciation du mercure dans les sols et dans les eaux de surface. Application au bassin versant de la Thur (Alsace, France), Thesis, L'université Louis Pasteur de Strasbourg (2002).
[59] D.Wang, X. Shi, S.Wei, Sci. Tot. Environ. 304 (2003) 209.

[60] M. Horvat, T. Zvonari, P. Stegnar, Optimization of a wet digestion method for the determination of mercury in blood by cold vapour absorption spectrometry (CV AAS), Vestn Slov Kem Drus 33 (4) (1986) 475–486.
[61] J. Munth, B. Lyven, H. Parkman, Y.H. Lee, A. Iverfeldt, C. Haraldsson, M. Verta, P. Porvari,Water Air Soil Poll., Focus 1 (2001) 385.
[62] J. Munth, H. Hultberg,Water Air Soil Poll., Focus 4 (2004) 607.
[63] S. Remy, P. Prudent, J.L. Probst, App. Geochem. 21 (2006) 1855.
[64] UNEP/IAEA, Determination of total mercury in marine sediments and suspended solids by cold vapour atomic absorption spectrophotometry, in: Reference Methods for Marine Pollution Studies No. 26, United Nations Environment Programme, Nairobi, 1985.
[65] J.M. Benoit, C.C. Gilmour, R.P. Mason, G.S. Riedel, G.F. Riedel, Biogeochem. 40 (1998) 249.
[66] N. Caille, Mobilité et phytodisponibilité du mercure dans des dépôts de sédiments de curage, Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine (2002).
[67] C. Trombini, D. Fabbri, M. Lombardo, I. Vassura, E. Zavoli, M. Horvat, Continent. Shel. Res. 23 (2003) 1821.
[68] S. Landi, F. Fagioli, Anal. Chim. Acta 298 (1994) 363.
[69] J. Beldowski, J. Pempkowiak, Chemosphere 52 (2003) 645.
[70] F.J.G. Laurier, D. Cossa, J.L. Gonzalez, E. Breviere, G. Sarazin, Geochim. Cosmochim. Acta 67 (2003) 3329.
[71] H. Biester, M. Gosar, S. Covelli, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 3330.
[72] H. Akagi, O. Malm, F.J.P. Branches, Y. Kinjyio, Y. Kashima, J.R.D. Gimaraes,Water Air Soil Poll. 808 (1995) 5.
[73] H.M. Boylan, T.A. Ronning, R.L. DeGroot, H.M. Kingston, Environ. Test. Anal. 9 (2000) 8.
[74] USEPA, Method 7473,Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry, Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods SW 846, Update IVA, US Government Printing Office (GPO),Washington, DC (2000).
[75] Y. Han, H.M. Kingston, H.M.Boylan, G.M. MizanurRahman, S. Shah, R.C. Richter, D.D. Link, S. Bhandari, Anal. Bioanal. Chem. 375 (2003) 428.
[76] D. Cossa, M. Coquery, K. Hakhlé, D. Caisse, Dosage du mercure total et du monométhylmercure dans les organismes et les sédimentsmarins, Méthodes d'analyse en milieu marin, Editions Ifremer, 2002.
[77] D.M. Templeton, F. Ariese, Ri. Cornelis, L.-G. Danielsson, H. Muntau, H.P. Van Leeuwen, Pure Appl. Chem. 72 (2000) 1453.
[78] A.M. Ure, Mikrochim. Acta 104 (1991) 49.
[79] M. Boussard, Dynamique du mercure dans un sol industriel de la plaine de la Crau: étude en conditions contrôlées des mécanismes de circulation en phases aqueuse et gazeuse, Thesis, Université des sciences d'Aix-Marseille III (2006).
[80] J. Shi, L. Liang, G. Jiang, X. Jin, Environ. Internat. 31 (2005) 357.
[81] G. Liu, J. Cabrera, M. Allen, Y. Cai, Sci. Tot. Environ. 369 (2006) 384.
[82] K.C. Bowles, S.C. Apte, Anal. Chim. Acta 419 (2000) 145.
[83] J. Canario, P. Antunes, J. Lavrado, C. Vale, Trends Anal. Chem. 23 (2004) 799.
[84] R. Dmytriw, A. Muci, M. Lucotte, P. Pichet,Water Air Soil Poll. 80 (1995) 1099.
[85] F.S. Kot, L.A. Matyushkina, V.L. Rapoport, I.O. Dugina, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 67 (2001) 59.
[86] G.West, Anal. Scand. 20 (1996) 2131.
[87] S. Padberg, M. Burow, M. Stoeppler, Fresenius J. Anal. Chem. 346 (1993) 686.

[88] E. Bulska, D.C. Baxter,W. Frech, Anal. Chim. Acta 12 (1991) 545.
[89] A. Alli, R. Jaffe, R. Jones, J. High Resol. Chromatogr. 17 (1994) 745.
[90] P. Lansens,W. Baeyens, Anal. Chim. Acta 228 (1990) 93.
[91] M. Filippelli, Anal. Chem. 59 (1987) 116.
[92] G. Jiang, Z. Ni, S.Wang, H. Han, Fresenius J. Anal. Chem. 334 (1989) 27.
[93] M. Hempel, H. Hintelmann, E.D. Wilken, Analyst 117 (1992) 669.
[94] D. Beauchemin, K.W.M. Siu, S.S. Berman, Anal. Chem. 60 (1988) 2587.
[95] J.E. Sanchez, A. Sanz-Medel, Talanta 47 (1998) 509.
[96] R. Cela, R.A. Lorenzo, E. Rubi, A. Botana, M. Valino, M.C. Casais, M.S. Garcia, M.C. Mejuto, M.H. Bollain, Environ. Technol. 13 (1992) 11.
[97] S. Hady, P. Jones, J. Chromatogr. A 791 (1997) 333.
[98] C. Gagnon, E. Pelletier, A. Mucci, F.W. Fitzgerald, Limnol. Oceanogr. 41 (1996) 428.
[99] L. Liang, M. Horvat, E. Cernichiari, B. Gelein, S. Balogh, Talanta 43 (1996) 1883.
[100] W. Bayens, M.R. Leemakers, L. Holsneek, C.R. Joiris, Chemosphere 39 (1999) 1107.
[101] M. Leermakers, S. Galetti, S. Galan (de), N. Brion, W. Baeyens, Mar. Chem. 75 (2001) 229.
[102] N.S. Bloom, J. Katon, In: Assessing and managing mercury from historic and current mining activities. U.S. EPA conf. 28–30 November 2000, online pdf report with file name 'EPAMines'.
[103] H. Hintelmann, Chemosphere 39 (1999) 1093.
[104] M. Horvat, A.R. Byrne, K. May, Talanta 37 (1990) 207.
[105] M. Leermakers, H.L. Nguyen, S. Kurunczi, B. Vanneste, S. Galletti,W. Baeyens, Anal. Bioanal. Chem. 377 (2003) 327.
[106] C.M. Tseng, A. De Diego, F.M. Martin, D. Amouroux, J. Anal. At. Spectrom. 12 (1997) 743.
[107] E.J. Gray, E.M. Hines, L.P. Higueras, I. Adatto, K.B. Lasorsa, Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 4285.
[108] D. Cossa, C. Gobeil, Can. J. Fish. Aquat. Sci. 57 (2000) 138.
[109] Y. Cai, R. Jaffe, A. Alli, R.D. Jones, Anal. Chim. Acta 334 (1996) 251.
[110] R. Eiden, R. Falter, B. Agustin-Castro, H.F. Schler, Fresenius J. Anal. Chem. 357 (1997) 439.
[111] C.R. Hammerschmidt,W.F. Fitzgerald, Anal. Chem. 73 (2001) 5930.
[112] A. Diego, C.M. Tseng, T. Stoichev, D. Amoroux, O.F.X. Donard, J. Anal. At. Spectrom.
13 (1998) 623.
[113] H. Hintelmann, R. Falter, G. Ilgen, R.D. Evans, Fresenius J. Anal. Chem. 358 (1997) 363.
[114] R. Falter, H. Hintelmann, P. Quevauviller, Chemosphere 39 (1999) 1039.
[115] M. Filippelli, Chemosphere 39 (1999) 1199.
[116] H. Nagase, Y. Ose, T. Sabo, T. Ishikawa, R. Mitani, Int. J. Environ. Anal. Chem. 7 (1980) 261.
[117] M. Horvat, K. May, M. Stoeppler, A.R. Byrne, Appl. Organomet. Chem. 2 (1988) 515.
[118] M. Uchida, K. Hirakawa, T. Inoue, Kumamoto Med. J. 14 (1961) 181.
[119] J.E. Longbottom, R.C. Dressman, J.C. Lichtenberg, J. Ass. Off. Anal. Chem. 56 (1973) 1297.

[120] M. Horvat, L. Liang, S. Azemard, J.-P. Villeneuve, M. Coquery, Fresenius J. Anal. Chem. 358 (1997) 411.
[121] S. Mishra, R.M. Tripathi, S. Bhalke, V.K. Shukla, V.D. Puranik, Anal. Chim. Acta 551 (2005) 192.
[122] B. He, G.B. Jiang, Z.M. Ni, J. Anal. At. Spectrom. 13 (1998) 1141.
[123] B. He, G. Jiang, Fresenius J. Anal. Chem. 365 (1999) 615.
[124] R. Puk, J.W.Webber, Anal. Chim. Acta 292 (1994) 175.
[125] H. Hintelmann, M. Hampel, R.D. Wilken, Environ. Sci. Technol. 29 (1995) 1845.
[126] Y. Cai, R. Jaffé, R. Jones, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 302.
[127] C.E. Holloway, M. Melnik, J. Organometal. Chem. 495 (1995) 1.
[128] G.E.M. Hall, P. Pelchat,Water Air Soil Poll. 99 (1997) 217.
[129] H. Biester, R. Kilian, C. Franzen, A. Mangini, W. Shotyk, H.-F. Schler, Earth Planet. Sci. Lett. 201 (2002) 609.
[130] A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson, Anal. Chem. 51 (1979) 844.
[131] H. Zhong,W.X.Wang, Environ. Poll. 151 (2008) 222.
[132] B. He, G. Jiang, Z. Ni, J. Anal. At. Spectrom. 13 (1998) 1141.
[133] C.M. Tseng, A. de Diego, H. Pinaly, D. Amouroux, O.F.X. Donard, J. Anal. At. Spectrom. 13 (1998) 755.
[134] B. He, J. Jiang, Fresenius J. Anal. Chem. 365 (1999) 615.
[135] A.J. Renneberg, M.J. Dudas, Chemosphere 45 (2001) 1103.
[136] A.V. Filgueiras, I. Lavilla, C. Bendicho, J. Environ. Monit. 4 (2002) 823.
[137] P. Perrono, Master Degree's report, Les micropolluants métalliques des boues de station d'épuration urbaine et l'épandage agricole, l'Université de Picardie (1999).
[138] J.R. Bacon, C.M. Davidson, Analyst 133 (2008) 25.
[139] R. Fernandez-Martinez, J. Loredo, A. Ordonez, M.J. Rucandio, Sci. Tot. Environ. 346 (2005) 200.
[140] D. Kocman, N.S. Bloom, H. Akagi, K. Telmer, L. Hylander, V. Fajon, V. Jereb, R. Jacimovic, B. Smodis, J.R. Ikingura, M. Horvat, J. Environ. Manage. 81 (2006) 146.
[141] L. Boszke, A. Kowalski, A. Astel, A. Baranski, B.Gworek, J. Siepak, Environ. Geol. 51 (2006) 527.
[142] D. Wallschläger, M.V.M. Desai, M. Spengler, R.D. Wilken, J. Environ. Qual. 27 (1998) 1034.
[143] C. Gleyzes, S. Tellier, M. Astruc, Trends Anal. Chem. 21 (2002) 451.
[144] J.L. Gomez Ariza, I. Giraldez, D. Sanchez-Rodas, E. Morales, Anal. Chim. Acta 414 (2000) 151.
[145] R.T. Di Guilio, E.A. Ryan,Water Air Soil Poll. 33 (1987) 205.
[146] D.Y.Wang, C.L. Qing, T.Y. Guo, Y.J. Guo,Water Air Soil Poll. 95 (1997) 35.
[147] E.L. Miller, D.E. Dobb, E.M. Heithmar, The USEPAmetal speciation and contamination of surface water workshop, Jekyll Island, 1995, EPA online document: www.epa.gov/nerlesd1/pdf-ecb/542asd95.pdf.
[148] H. Sakamoto, T. Tomiyasu, N. Yonehara, Anal. Sci. 8 (1992) 35.
[149] A. Sahuquillo, G. Rauret, M. Bianchi, A. Rehnert, H. Muntau, Anal. Bioanal. Chem. 375 (2003) 578.
[150] S. Panyametheekul, Environ. Geochem. Health 26 (2004) 51.
[151] F.X. Han, Y. Su, D.L. Monts, C.A.Waggoner, M.J. Plodinec, Sci. Tot. Environ. 368 (2006) 753.
[152] P.J. Lechler, J.R. Miller, L.C. Hsu, M.O. Desilets, J. Geochem. Explor. 58 (1997) 259.
[153] P.R.G. Barrocas, J.C.Wasserman, in: J.C.Wasserman, E.V. Silva-Filho, R. Villas-

Boas (Eds.), Environmental Geochemistry in the Tropics, Springer-Verlag, Heidelberg, 1998.
[154] R. Burt, M.A. Wilson, T.J. Keck, B.D. Dougherty, D.E. Strom, J.A. Lindahl, Adv. Environ. Res. 8 (2003) 51.
[155] M. Giani, G. Gabellini, D. Pellegrini, S. Costantini, E. Beccaloni, R. Giordano, Sci. Tot. Environ. 158 (1994) 97.
[156] R. Giordano, L. Musmeci, L. Ciaralli, I. Vernillo, M. Chirico, A. Piccioni, S. Costantini, Mar. Pollut. Bull. 24 (1992) 350.
[157] P.M.V. Nirel, F.M.M. Morel,Water Res. 24 (1990) 1055.
[158] J.L. Gomez Ariza, I. Giraldez, D. Sanchez-Rodas, E. Morales, Talanta 52 (2000) 545.
[159] S. Horgan, S. Smucker, Revised draft human health risk assessment and remedial investigation report of Carson River mercury site, U.S. EPA, 1994.
[160] D. Kocman, M. Horvat, I. Kotnik, J. Environ. Monit. 6 (2004) 696.
[161] A. Bernaus, X. Gaona, D. Van Ree, M. Valiente, Anal. Chim. Acta 565 (2006) 73.
[162] M. Ravichandran, G.R. Aiken, M.M. Reddy, J.N. Ryan, Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 3305.
[163] F.X. Han, S. Shigab, J. Chen, Y. Su, D.L. Monts, C.A.Waggoner, F.B. Matta,Water Air Soil Poll. 194 (2008) 67.
[164] J.A. Jay, F.M.M. Morel, H.F. Hormand, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 2196.
[165] H.E.L. Palmieri, H.A. Nalini Jr., L.V. Leonel, C.C. Windmllier, R.C. Santos,W. de Brito, Sci. Tot. Environ. 368 (2006) 69.
[166] D. Fabbri, M. Lombardo, C. Trombini, I. Vassura, E. Zavoli, M. Horvat, RMZMater Geoenviron. 48 (2001) 186.
[167] D. Wallschlager, M.V.M. Desai, M. Spengler, R.-D. Wilken, J. Environ. Qual. 27 (1998) 1034.
[168] D. Fabbri, S. Gemelli, L. Langone, S. Miserocchi, C. Trombini, I. Vassura, Ann. Chim. 91 (2001) 563.
[169] G.E.M. Hall, P. Pelchat, J.B. Percival, Geochem. Explor. Environ. Anal. 5 (2005) 107.
[170] N. Mikac, D. Foucher, S. Niessen, S. Lojen, J.-C. Fischer, Anal. Bioanal. Chem. 377 (2003) 1196.
[171] C. Sladek, M.S. Gustin, App. Geochem. 18 (2003) 567.
[172] L. Perez del Villar, A.J. Quejido, M. Crespo, M. Sanchez, J.S. Cozar, P. Galan, M. Fernandez-Diaz, Trends Geochem. 2 (2002) 19.
[173] V.L. Tauson, V.V. Akimov, Geochim. Csmochim. Acta 61 (1997) 4935.
[174] EPA method 3200.
[175] R. Fernandez-Martinez, J. Loredo, A. Ordonez, M.I. Rucandio, Environ. Poll. 142 (2006) 217.
[176] J.L. Gomez-Ariza, I. Giraldez, D. Sanchez-Rudas, E. Morales, Anal. Chim. Acta 399 (1999) 295.

Tables

Table 1. The principal species of Hg in the geochemical cycle modified from Lindqvist *et al.* [13]

Chemical species	Properties
Volatile compound	Hg^0; $(CH_3)_2Hg$
Reactive species	Hg^{2+}; HgX_2, HgX^-_3 and HgX^{2-}_4 with X=OH^-, Cl^- and Br^-; HgO on aerosol particles; Hg^{2+} complexes with organic acids, Methylmercury (CH_3Hg^+, CH_3HgCl, CH_3HgOH) and other organomercuric compounds.
Non-reactive species	$Hg(CN)_2$; HgS; Hg^{2+} bound to S atoms in humic matter.

Table 2. The reagents used by different authors to determine the total mercury in soil/sediment samples.

Reagent(s)	Author(s)	Proportion Concentration	Temperature °C	Time (min)
HNO_3	Rahman and 'Skip' Kingston [27]	4M	100	10
	Achere and Hogson [31]			
	Sloan *et al.* [32]	Concentrated	140	180
	Bargagli *et al.* [33]	Concentrated	120	480
HNO_3+H_2SO_4	Bloom *et al.* [16]	7:3		
	Mailman and Bodaly [34]	7:3	130	1080750
	Skyllberg *et al.* [35]		70	
	Bowles and Apte [36]	7:3	90	120
	Bloom [37]	5:2		
HNO_3+HCl (aqua regia)	Wei Gu *et al.* [2]	14%(v/v):1mL	160	180
	Biester and Zimmer [20]		160	120
	Bloom *et al.* [25]	3:10	Room temp.	overnight
	Quain *et al.* [29]	4mL : 5drops		
	Biester *et al.* [38]		160	180
	Biester and Nehrke [39]	1.5 : 4.5	160	120
	Pedron [40]	1:3	Room temp.	overnight
	Telmer *et al.* [41]		Room temp./106	Overnight/ 120
	Appleton *et al.* [42]		90	840
	Hissler and Probst [43]	4:1	200	15
	Berzas Nevado et al. [44]	3:1	Microwave oven	5
	Hammerschmidt and Fitzgerald [45]	4:1		
HNO_3+H_2SO_4+ HCl	Stewart and Bettany [46]			
HNO_3+HCl in excess and reduced by NH_2OH	EPA method 7471 [47]			
Sulfonitric+ $KMNO_4$+KSO_4	Baize *et al.* [48]		60	
	Valle et al. [49]			
HNO_3+H_2O_2	Bannerman *et al.* [50]			
Aqua regia+HF	Fernandez-Martinez and Rucandio [51]	10:4		60
	Denkor *et al.* [52]			
	Fernandez-Martinez et al. [53]			
	Sanchez et al. [54]			
HNO_3+H_2SO_4+ $HClO_4$	Revis *et al.* [55]	10:5:10	350-450	1140
	Neculita *et al.* [56]	1:5:1	250	60
HNO_3+H_2SO_4+ V_2O_5	Liu et al. [57]			
HF	Rémy [58]			
HNO_3+H_2SO_4+ $KMnO_4$	Wang *et al.* [59]			
HNO_3+HF+ HCl	Horvat et al. [60]	2:1, few drops of conc. HCl	Room temp. then 100ºC	720
HNO_3+H_2SO_4+ BrCl	Munth et al. [61]	7:3:1 mL		360
BrCl	Munth and Hultberg [62]			480
HNO_3 + HCl + BrCl	Remy et al. [63]	8:2:2	90	Overnight

Table 3. Determination of mercury speciation in soils and sediments (single extraction)

Reference	Hg-forms difined in % of total mercury				Sample	Reagent(s) used
	MeHg	HgS	Hg^0	Organically bound mercury		
Bloom *et al.* [16]	0,3-0,5				Sandy sediment	$KBr/H_2SO_4/CuSO_4$ and extraction into CH_2Cl_2
	0,04-0,25				Boggy sediment	
Qian *et al.* [29]	3,87				Soil	$CuSO_4/KBr/H_2SO_4$/toluene or CH_2Cl_2
Mailman and Bodaly [34]	0,37				Soil	$CuSO_4/KBr/CH_2Cl_2$
Revis *et al.* [52]	0,01	7	88		Soil	MeHg: $CuSO_4$/NaBr/toluene/benzene HgS: Na_2S Hg^0: H_2SO_4/HNO_3
Neculita *et al.* [56]	0,0017		88		Contaminated soils	Hg^0: $HNO_3/H_2SO_4/HClO_4$ MeHg: aqueous phase ethylation
	0,00008		15			
	0,00017		98			
Liu *et al.* [57]	0,2-1,2				Peat bog soil	$HCl/CuSO_4$/benzene
Biester *et al.* [71]		>80		<15	River sediment	HgS: thermal desorption technique Organically bound Hg: HNO_3/H_2O_2
				>40	Flooded soils	
				>55	Sediment of the Gulf of Trieste	
Shi *et al.* [80]	0,9	39	46,5		Sediment	MeHg: HCl/CH_2Cl_2 HgS: HNO_3/HCl (last step of the sequential extraction) Hg^0: HNO_3 (before the last step of sequential extraction)
Liu *et al.* [81]			10,0-30,0		Soil	Thermal desorption technique
Bowles and Apte [82]	1,87-3,12				Sediment	$KCl/H_2SO_4/Cu(NO_3)_2$ and Sodium tetraethylborate
Canario *et al.* [83]	0,02-0,4				Sediment	KOH/MeOH and preconcentrated in dithiozone/toluene solution
Dmytriw *et al.* [84]				>80	Soils	NaOH
				>85	Lake sediments	
				40-60	Forest podzol	
Kot *et al.* [85]				58-96	Forest soils	$H_2SO_4/KMnO_4$

Table 4a. The sequential extraction methods proposed by the scientists to determine the mercury species in soils and/or sediments.

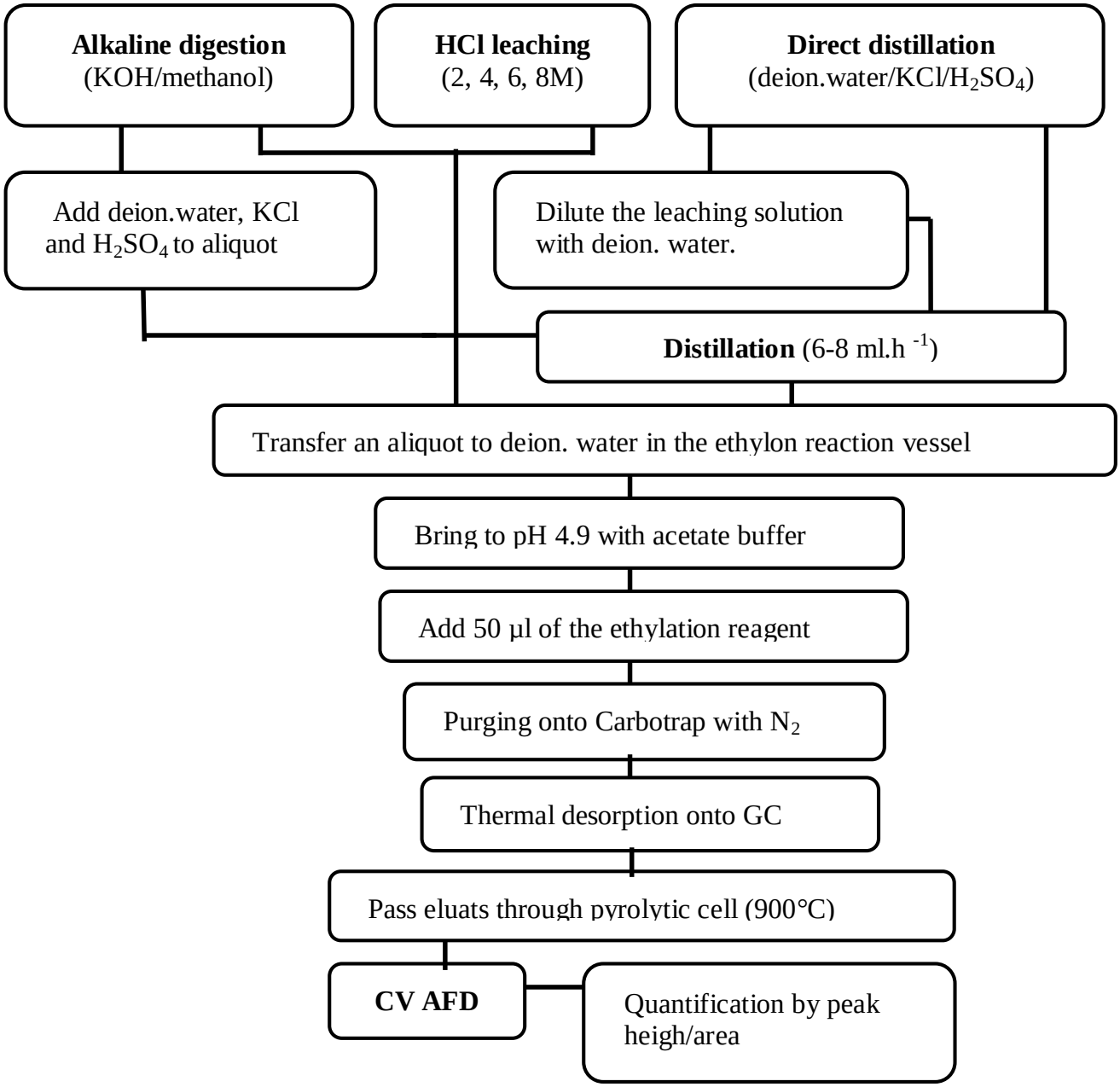
s :soil sample, se : sediment sample, C :chloralkali plant sample, M : Moschellandberg soil sample and I : Idrija mining area.

Author	Reagent	Compound extracted	Percentage of total mercury extracted
Renneberg et Dudas [135]	Deionized water 1M $MgCl_2$ 0.2M de NaOH 0.005M de NaOH 0.005M de CH_3COOH 3% H_2O_2 (pH 2) 30% H_2O_2 (pH 2) $HNO_3/K_2S_2O_8$	Water soluble Exchangeable compounds Organic acids I bound mercury Organiques acids II bound mercury Organic basic Residual organic matter I Residual organic matter II Residual	< 10 2-5 < 5 10 - 15 < 1 5 - 10 50 - 65 5 - 35
Biester et Scholz [19], Di Giulio et Ryan [145]	Deionized water 1M NH_4Ac 1M NH_4OH 0.02M HNO_3/ 30% H_2O_2/1M NH_4Ac Aqua regia	Water soluble Exchangeable compounds Fulvic and humic Organic sulfur Residual	0.15^{C}, 0.002^{M}, 0.12^{I} 0.72^{C}, 0.001^{M}, 0.012^{I} 88^{p}, 27^{se}, 8.6^{C}, 1.65^{M}, 11.2^{I} 30^{p}, 13^{se}, 47.3^{C}, 0.19^{M}, 4.3^{I} 15^{p}, 16^{se}, 43.5^{C}, 98.1^{M}, 84.6^{I}
Bloom *et al.* [25] Bloom and Katon [25] [102]	Deionized water HCl/CH_3COOH KOH HNO_3 Aqua regia (HF/ HNO_3 /HCl)	Water soluble Humain stomach acid soluble Humic Complex-compounds Residual and HgS	0.4 - 1.3 0.8 - 1.2 0.5 - 1.0 3.4 - 12.3 85.9 - 93.1
Neculita *et al.* [56]	Deionized water 0.5M NH_4Ac-EDTA+$CaCl_2$ 0.2M NaOH+CH_3COOH (4% v/v) HNO_3+H_2SO_4+$HClO_4$	Water soluble Exchangeable compounds Organic compounds Residual compounds	< 1.1 2.1 - 39.6 0.1 - 2 65 - 116
Wang *et al.* [59]	0.1M $CaCl_2$ (pH 7) 1M HCl + 1% $CuSO_4$ 1% KOH 2M HNO_3 Aqua regia	Active Hg (include soluble Hg and exchangeable Hg) HCl-dissoluble Hg Organic bound Hg Hg^0 form Residual Hg	0.10 - 0.12 14.56 - 18.75 0.86 - 5.84 24.58 - 26.86 52.64 - 55.29
Wallschlager et al. [142]	Deionized water 0.01M HNO_3 (pH 2) 1M KOH Na_2S Concentrated HNO_3	Water soluble Organic extracted/acide Organic extracted/base HgS Residual	$< 5^{s}$ 15^{se} $< 2^{s}$ 5^{se} 30^{s} 75^{se} 35^{s} 0^{se} 45^{s} 10^{se}
Wang *et al.* [146]	1M $CaCl_2$ HCl/0.1 M $KBrO_3$-KBr $H_2SO_4/HNO_3/KMnO_4$	Availabe Hg Hg bound to organic matter Residual Hg	Not men-tioned
Miller *et al.* [147] (Online doccument : Speciation mercury in soils by sequential extraction)	0.01M K_2SO_4+0.01M KCl, Toluène 0.2M HNO_3 1:3 HNO_3+H_2O 1:6:17 HCl+HNO_3+H_2O	Organic and soluble compounds Acid soluble HNO3 soluble Residual	Not men-tioned
Sakamato et al. [148]	$CHCl_3$ H_2SO_4 $CuCl_2$/HCl(3%NaCl) HgT-extracted-Hg in all fractions above	Organic mercury HgO HgS Residual	0.9-38.5 0.2-1.8 50-86 16

Table 4b. The sequential extraction methods proposed by the scientists to determine the mercury species in soils and/or sediments.

Author	Reagent	Compound extracted	Percentage of total mercury extracted
Sahuquillo et al. [149] (modified BCR-SEP)	o.11 mol L^{-1} 0.5 mol L^{-1} NH_2OH/HCl (pH 1.5) 8.8 mol L^{-1} H_2O_2 (pH 1.5)/1 mol L^{-1} CH_3COONH_4 (pH 2) Aqua regia/HF	Exchangeable, Water soluble, and carbonates fractions bound Hg Reducible Hg Oxidizable Hg Residual	Not mentioned
Panyametheekul [150]	Heated at 180ºC Deionized water 0.5 M $MgCl_2$ 0.5 N HCl 0.02 N $HNO_3/30\%H_2O_2/Al(CH_3COO)_3$ Na_2S HgT-extracted-Hg in all fractions above	Hg^o Water soluble Hg Exchangeable Hg Strongly bound Hg Organic-Hg HgS Residual	31-84 0 0.1-1.3 0.1-0.3 0.2-1.7 12-62 1.4-10
Han et al. [151]	1 M NH_4OAc 0.1 M $NH_2OH.HCl$ 0.01M HNO_3/H_2O_2 30% 0.2 M $(NH_4)_2C_2O_4$/0.2 M $H_2C_2O_4$ 0.04 M $NH_2OH.HCl$ in 25% HNO_3 4 M HNO_3 Na_2S (saturated)	Soluble and exchangeable Hg Easily reducible oxides bound Hg Hg bound to organic matter Hg bound to amorphous iron oxides Hg bound to crystalline iron oxides Residual non-HgS HgS	0-20 20-35 10-25 <2 20-40 5-10 0-98
Lechler et al. [152]	$MgCl_2$ HCl $NaOH/CH_3COOH$ Aqua Regia	Exchangeable compounds Strongly bound Hg Organic Residual	<5 Ambiguous 6.5 8.1-69
Barrocas and Wasserman [153]	NH_4Ac Ammonium hydroxide HNO_3 Saturated Na_2S Aqua regia	Exchangeable compounds Hg bound to humic substances Organic matter Hg bound to sulphide Residual	1 <5 >95 2 Undetectable
Burt et al. [154]	Deionized water $NaNO_3$ CH_3COONa/ CH_3COOH Na_2OH-HCl/ CH_3COOH $HNO_3/ H_2O_2/ NH_4Ac$ HNO_3/HCl	Water soluble Exchangeable compounds Absorbed/bound to carbonates Bound to Fe and Mn oxide Organic matter and sulfur Residual	Not mentioned
Wang et al. [155]	0.1 M $CaCl_2$ (pH 7) 1M HCl + 1% $CuSO_4$ 1 % KOH 1 M HNO_3 Aqua Regia	Active Hg (include soluble Hg and exchangeable Hg) HCl-dissoluble Hg Organic bound Hg Hg^0 form Residual Hg	0.10-0.12 14.56-18.75 0.86-5.84 24.58-26.86 52.64-55.29
Boszke et al. [141]	Chloroform/$Na_2S_2O_3$ Deionized water 0.5 M HCl 0.2 M NaOH Heated at 150ºC/Aqua regia Aqua regia	Organic bound Hg Water soluble Hg Acid soluble Hg Hg associated with humic matter Hg^0 Residual Hg	2.3 1.0 1.5 22 17 56

Figures



Note: deionised water is noted as “deion. water”

Figure 1. Schematic flow chart of the isolation procedures followed by aqueous phase ethylation, isothermal GC, and CV-AF detection proposed by M. Horvat *et al.* [15].

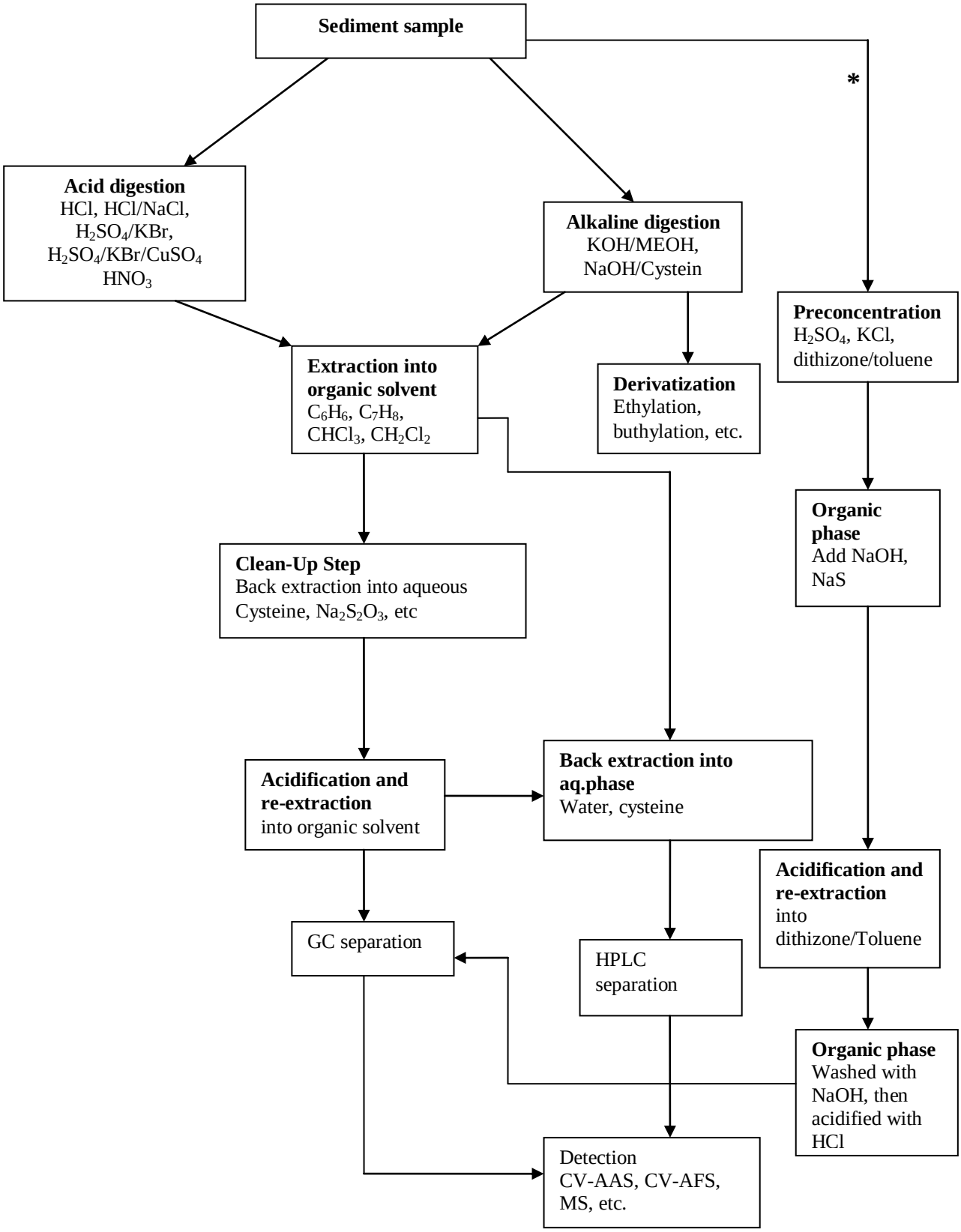


Figure 2. Schematic diagram for the determination of MeHg in sediments samples with solvent extraction method (adapted from Horvat [120]), with the addition of the extraction proposed by Canario *et al.* [83]*.

Chapitre VI

Mercure et methylmercure dans les sédiments de trois sites côtiers Libanais : Akkar, Dora et Selaata

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats que nous avons obtenus en analysant des concentrations de mercure et de MeHg dans la phase solide et les eaux interstitielles des sédiments d'Akkar, de Dora et de Selaata. Cette étude fait l'objet de l'article intitulé *"Mercury and methylmercury distributions in the sediments of three contrasting sites on the Lebanese coast, Eastern Mediterranean"* soumis à Marine Environmental Research.

VI.1. Problématique et approche scientifique

Le mercure est l'un des éléments trace métalliques les plus étudiés durant les deux dernières décennies et cela en raison de la toxicité de ses espèces notamment du méthylmercure (CH_3Hg^+ ou MeHg) et de l'aptitude de cette dernière à la bioaccumulation et surtout à la bioamplification dans les réseaux trophiques.

Le mercure peut être libéré dans l'atmosphère par diverses sources naturelles (volatilisation, feux de forêts, éruption et dégazage des volcans) et anthropiques (combustion du charbon, du pétrole et du bois, incinération des ordures, cimenteries, etc.) (Pirrone *et al.*, 2001). Le mercure ainsi libéré parvient à l'état particulaire aux sédiments marins *via* les rivières, les estuaires et par les dépôts atmosphériques. Ainsi les sédiments constituent un puits majeur pour le Hg dans le milieu aquatique et aussi des sites d'accumulation chronologique ce qui permet leur utilisation en tant qu'archive environnementale de la contamination.

Dans les sédiments, le mercure est surtout sous forme de mercure inorganique divalent lié à des particules minérales ou organiques. Il peut être méthylé sous forme de mono ou diméthylmercure, espèces plus toxiques (Fitzgerald *et al.*, 2007). Ainsi les sédiments marins peuvent manifester un double rôle, en tant que puits de mercure inorganique et source de méthylmercure, d'où l'intérêt d'étudier ce composé en plus du mercure total dans la phase solide et les eaux interstitielles des sédiments marins.

Dans le cas du littoral libanais se pose la question de savoir si ses sédiments sont d'une part contaminés par le mercure et si, d'autre part, cette contamination s'accompagne ou non d'une mobilisation de l'espèce toxique, le méthylmercure. C'est dans l'article qui suit, intitulé *"Mercury and methylmercury distributions in the sediments of three contrasting sites on the Lebanese coast, Eastern Mediterranean"* que nous essayons de trouver des éléments de réponse à cette question.

Au Liban, 1.5 10^3 kg de mercure sont libérés chaque année dans l'atmosphère par diverses activités anthropiques (combustion des hydrocarbures, incinération des déchets, industries de ciments, centrales thermoélectriques) (Pirrone *et al.*, 2001). A cela s'ajoute la contribution des effluents industriels, des fleuves et des émergences karstiques qui augmentent les teneurs du Hg dissous et particulaire dans les eaux côtières (Nakhlé, 2003).

Jusqu'à présent l'étude du mercure dans les sédiments marins au Liban s'est limitée à la mesure des teneurs en mercure total (HgT) dans les sédiments de surface. En 1997, les concentrations en HgT dans les sédiments marins côtiers du Liban se situaient entre 0.06 et 0.1 µg g^{-1} (CDR/ECODIT-IAURIF, 1997) et plus récemment des analyses effectuées par Nassif (2004) ont montré des concentrations variant entre 0.01 et 0.45 µg g^{-1} avec les plus fortes concentrations à Antélias (au nord de Beyrouth) et à Selaata (au nord de Batroun).

Or, comme la détermination des concentrations de HgT dans des sédiments superficiels n'est pas suffisante pour évaluer le danger de sa présence, sa toxicité potentielle et son aptitude à être mobilisé à partir des sédiments, nous nous sommes intéressés à aborder cette problématique par l'étude de la distribution et de l'analyse de spéciation du Hg dans les carottes de sédiment de trois sites aux environnements contrastés de la côte libanaise. Les objectifs étaient i) d'établir des profils verticaux du Hg total dans des carottes sédimentaires afin d'appréhender la chronologie des apports, ii) de déterminer l'importance de la fraction méthylée dans la phase solide et les eaux interstitielles, iii) de calculer des flux diffusifs de MeHg des couches superficielles des sédiments les plus contaminés vers la colonne d'eau.

VI.2. Résultats et interprétation

VI.2.1. Baie d'Akkar

La baie d'Akkar est un milieu faiblement impacté mais qui témoigne de la contamination diffuse de la région par le mercure: des teneurs faibles en HgT (0.01 - 0.03 µg g^{-1}) ont été détectées dans les sédiments d'Akkar (article ci-après : Fig. 3a). Ces teneurs sont comparables à celles des roches carbonatées et silicatées et sont similaires aux teneurs de mercure dans certaines couches sédimentaires profondes méditerranéennes (Turekian et Wedephol, 1961 ; Cossa et Coquery, 2005).

Or, malgré ces faibles concentrations, un enrichissement d'origine anthropique a été clairement mis en évidence dans les couches superficielles des sédiments et cela grâce à la comparaison du profil vertical du facteur d'enrichissement du Hg à celui du Pb dont les sources ont été clairement identifiées par analyse isotopique présentée au chapitre 3 (article ci-après : Fig. 4). Ainsi, nous avons établi que la contribution du mercure libéré dans l'atmosphère du Liban par diverses activités anthropiques (Pirrone *et al.*, 2001) est au moins du même ordre de grandeur que celle du mercure d'origines naturelles dans les couches sédimentaires superficielles d'Akkar.

Le MeHg particulaire dans les sédiments d'Akkar varie entre 0.03 et 0.2 ng g^{-1}. Le pourcentage du mercure sous forme de MeHg (0.3 et 1%) utilisé comme "proxy" pour l'estimation du taux de méthylation dans les sédiments montre plusieurs variabilités irrégulières indiquant un taux de méthylation qui varie largement avec la profondeur.

VI.2.2. Baie St Georges (Dora)

Les sédiments du site de Dora sont très contaminés et constituent une source de méthylmercure pour les eaux de la baie St Georges: Des concentrations en HgT très élevées, typiques d'un milieu contaminé, ont été détectées à Dora (0.1- 0.6 µg g^{-1}) (article ci-après : Tableau 3).

Le profil vertical du Hg à Dora est caractérisé par plusieurs variations irrégulières dont des pics importants situés à des profondeurs de 0.5 et 11.5 cm et à 8-12 cm (article ci-après : Fig. 3b). La normalisation du Hg à l'Al (destinée à s'affranchir des variations de la fraction argileuse) permet d'établir un profil vertical Hg/Al plus continu en particulier dans les 10 cm profonds qui montre que les enrichissements superficiels proviennent des multiples sources de pollutions urbaine et industrielle présentes dans le dépotoir de Dora.

Comme dans plusieurs sites contaminés (à l'exemple de la lagune de Venise, Corvelli *et al.*, 1999), les teneurs en MeHg particulaire dans les sédiments de Dora sont élevées sans pour autant que les pourcentages du mercure sous cette forme le soient (0.03-0.35%). En

d'autres termes, nos résultats confirment que l'enrichissement en mercure des sites contaminés ne résulte pas du MeHg. La contamination, en particulier dans les milieux riches en sulfure, est surtout sous forme de mercure inorganique, vraisemblablement sous forme de sulfure ou associé aux sulfures de fer (Benoit *et al.*, 1999).

VI.2.3. Baie de Selaata

Dans la baie de Selaata, les concentrations en Hg dans les sédiments varient entre 0.02 et 0.06 µg g^{-1}. Ces concentrations de Hg sont probablement dues au phosphogypse déchargé directement dans la mer par l'usine des engrais chimiques de Selaata (Jackson *et al.*, 1986; METAP/Tebodin, 1998) et qui couvre une grande surface au voisinage de l'usine, souvent sous une épaisseur de plus d'un mètre (Nahlé, 2003).

Le profil vertical du Hg dans la carotte sédimentaire (S3) prélevée en face de l'effluent de l'usine est caractérisé par une diminution brusque de concentration vers 7 cm de profondeur. Elle sépare les sédiments superficiels plus riches en Hg (0.06 µg g^{-1}) des sédiments profonds moins riches (article ci-après : Fig. 3c). Cette rupture, qui n'est pas lissée par la normalisation à l'Al, pourrait être liée au changement dans le processus de fabrication des engrais chimiques appliqué dans l'usine (Fakhri, 2005). Des profils de Hg et de Hg/Al plus continus sont obtenus à S6, station plus au large.

Les concentrations en MeHg dans les sédiments de Selaata sont inférieures à la limite de détection analytique, soit 0.02 ng g^{-1}.

VI.2.4. Calcul des flux diffusifs

Les calculs de flux diffusifs montrent que les sédiments de Dora et Selaata sont des sources de méthylmercure susceptible de contaminer les organismes marins du littoral.

Concentrations de MeHg dans les eaux interstitielles de Dora et Selaata et calcul des flux diffusifs:

Les teneurs de MeHg dissous dans les eaux interstitielles ont été mesurées dans les sédiments des deux sites les plus sujets à la contamination: Dora et Selaata.

Les concentrations obtenues varient entre 0.04 et 0.09 ng l^{-1} à Selaata et entre 0.04 et 8.76 ng l^{-1} à Dora (article ci-après : Fig. 6).

Les profils du MeHg dissous à Dora et à Selaata sont caractérisés par l'occurrence de deux pics: le premier dans les 5 cm superficiels suggérant une possible méthylation du Hg inorganique dans cette zone et/ou mobilisation du MeHg "exogène" provenant de la

colonne d'eau selon un processus déjà suggéré dans un autre environnement côtier (Muresan *et al.*, 2007). Le second pic plus profond est probablement le résultat de la méthylation du Hg inorganique par action des Bactéries Sulfato Réductrices (ex. : Langer *et al.*, 2001).

L'estimation du flux diffusif du MeHg des sédiments superficiels de Dora et Selaata vers la colonne d'eau par application de la loi de diffusion de Fick a montré que 4.8 et 1.7 pmol m^{-2} sont libérés chaque jour des sédiments de Dora et Selaata, respectivement.

Pour récapituler, nous signalons que cette étude a déterminé l'impact de la contamination en Hg et en MeHg dans les sédiments de trois sites côtiers libanais. Akkar dont les concentrations en Hg sont faibles, est sujette à la contamination diffuse en Hg et présente des concentrations variables en MeHg particulaire. Des teneurs élevées de Hg témoignant d'une forte contamination sont détectés dans les sédiments de Dora qui présentent aussi des concentrations élevées de MeHg particulaire et de MeHg dissous dans les eaux interstitielles. Dans les sédiments de Selaata, des teneurs relativement faibles de Hg particulaire et de MeHg dissous sont détectées. Le calcul du flux diffusif du MeHg dissous des sédiments de Dora et de Selaata vers la colonne d'eau a clairement indiqué que ces sédiments constituent des sources de MeHg pour cet écosystème côtier.

Article IV

Mercury and methylmercury distributions in the sediments of three contrasting sites on the Lebanese coast, Eastern Mediterranean.

***Abi-Ghanem[1], C., K. Nakhlé[1], A. Bermond[2], G. Khalaf[1], J.F. Chiffoleau[3], D. Borschneck[4], and D. Cossa[3]**

[1] Centre National des Sciences marines, CNRSL, PO Box 534, Batroun, Lebanon

[2] *Agro-ParisTech, 16, rue C. Bernard, F75231 Paris cedex 5, France*

[3] *Ifremer, LBCM, Centre de Nantes BP 21105 F44311 Nantes cedex 3, France*

[4] *Cerege, BP 80, Europole d'Arbois, F13490 Aix en Provence, France*

*** Corresponding author:** Carine Abi-Ghanem

Present address: Centre National des Sciences Marines, PO Box 534, CNRSL, Batroun, Lebanon. Telephone number: 00961 3 83 12 86; Fax number: 00961 6 741 584; E-mail address: carine.a.ghanem@hotmail.fr

Abstract: Total and methylmercury were measured in the solid phase (< 63µm) of sediment cores collected at Akkar, Dora and Selaata, three bays on the Lebanese coast; Dissolved MeHg was measured in the interstitial waters (< 0.45 µm) at Dora and Selaata. Akkar is far from direct waste inputs, whereas Dora and Selaata are influenced by urban and industrial effluents. The HgT concentrations found in the sediment cores (0.01 to 0.65 µg g^{-1}) displayed various degrees of anthropogenic contamination. At Dora and Selaata, where HgT concentrations in the sediment reaches 0.50 and 0.06 µg g^{-1} respectively, local anthropogenic influence appears clearly. In Akkar where the HgT concentrations were lower (0.009 to 0.035 µg g^{-1}), a close examination of the data strongly suggests the influence of diffuse anthropogenic mercury inputs. Measurements of MeHg made in the interstitial waters enabled us to calculate diffusive fluxes from the sediment varying from 1.7 to 4.8 pmol m^{-2} day^{-1}.

***Key words**: mercury, MeHg, sediment, Lebanon, coastal area*

1. Introduction

Mercury is a highly toxic metal which, because of its volatility, can be rapidly spread all over the world from its natural and anthropogenic sources. Its tendency, not only to accumulate in the biota but also to be biomagnified in the food chain, makes it one of the most studied trace metals in the world (Morel *et al.*, 1998). The main anthropogenic mercury sources are the burning of fossil fuel, especially coal, the incineration of municipal solid waste, cement production and other miscellaneous minor source especially from industrial activities in developing countries (Sanchez Uria and Sanz-Mendel, 1998; Pirrone *et al*., 2001).

Special interest concerning mercury has been focused on the Mediterranean area since the late 1970's when high concentrations of mercury were found in Mediterranean fish (e.g., Bernhard and Renzoni, 1977; Baldi *et al*., 1983). It has been argued that these high mercury concentrations may be the result of natural mercury enrichment in this area, where some of the largest worldwide cinnabar deposits and submarine volcanic and geothermal activities are present. In addition, the anthropogenic contribution of Mediterranean countries has been mentioned (e.g., Griggs *et al*., 1978; Krom *et al*., 1994). Aston and Fowler (1985) also pointed out specificities in the Mediterranean mercury behavior and/or food chain. The absence of high mercury concentration in the water column of the Mediterranean Sea lead Bacci (1989) to relate the elevated mercury concentration and especially MeHg in Mediterranean fish to the high bacterial methylation of mercury. The high ratios of MeHg to total mercury (HgT) in the Mediterranean water (Cossa *et al*., 1997; Horvat *et al*., 2003) support this hypothesis. The origin for this MeHg is still not certain. It has been shown that mercury methylation is particularly active in coastal sediments, which may be a major source for methymercury in open waters (Xuan *et al*., 1987; Fitzgerald and Lamborg, 2003; Choe *et al*., 2004; Heyes *et al*., 2006; Fitzgerald *et al*., 2007). It is generally accepted that inorganic mercury is converted to MeHg in the suboxic layer or in the anoxic sediment layers through the activity of sulphatereducing bacteria (SRB) or ferrireducing bacteria (FRB) (Compeau and Bartha, 1985; Benoit *et al*., 1998; Fleming *et al*., 2006), which are particularly active in coastal sediments. In addition, the mobility of inorganic mercury, which is the substratum for methylation, depends mainly on the redox conditions of the sediment (e.g., Bothner *et al*., 1980; Gobeil and Cossa, 1993; Rasmussen *et a*l., 1998; Covelli *et al*., 1999; Muresan *et al*., 2007). The sediments may act both as a sink or a secondary source of Hg, as a result of chemical and biological reactions related to the early diagenesis

processes. Little is known about mercury distribution or about its mobility in the coastal sediment on the Eastern shore of the Mediterranean Sea, whose high carbonate content of constitutes a particular chemical environment (e.g., Morse, 2003).

We present here the vertical distributions of HgT and MeHg in sediment cores collected at three sites on the Lebanese coast, in both solid phase and interstitial waters in order to explore the burial, transformations and post-depositional mobility of this element. This should provide information about the anthropogenic impregnation of these coastal sediments and their role in providing MeHg species for the surrounding seawaters. This mercury speciation study is completed by ancillary data to characterize the sedimentary context (mineralogy and major elements).

2. Material and methods

2.1. Study area

The Lebanese coastal zone, which constitutes one part of the carbonate platform that covers most of the Eastern Mediterranean basin, is the geological result of the carbonated marine sedimentation between the Jurassic and the Quaternary periods (Abdel-Rahman and Nader, 2002). Geological surveys indicate the presence of thick layers of dolomite, marls or chalk. These carbonate rocks are the only ones that reach today's littoral. Volcanic rocks also exist in two different layers in the stratigraphic sequence. The volcanic complexes (basalts and ashes) of the Jurassic cover a low surface and are exposed to the level of the deep valleys of Mount-Lebanon. The volcanic rocks (mainly basaltic) from the Quaternary Miocene age cover a large surface of the Akkar plate (Sanlaville, 1977).

The prospected zone is the coastal area located between Tripoli and the Syrian boundary in the North and Beirut in the South (Fig. 1). This zone has been selected for its relatively high urban and industrial activities; it contains more than 30% of Lebanese industries and more than 40% of the population of Lebanon (Nakhlé, 2003). For our study three sites representative of the Lebanese coast were selected because they include urban, industrial, and, apparently, no contaminated zone. Three bays were studied: from North to South: Akkar, Selaata, and Dora. Akkar was chosen because the site is located opposite the seemingly non-contaminated bay of Akkar, far from any great industrial activity or urbanization. The site of Selaata, North of the city of Batroun, is near a chemical plant established in 1957 which produces phosphoric acid, triple superphosphate, aluminum

sulfate and sulfuric acid (Al-Hajj and Muscat, 2000). Dora is a heavily urbanized and industrialized zone of the St George bay, adjacent to the Beirut harbour, characterized by a dumpsite peninsula that received 120 10^6 kg of solid waste per year until 1998, the year of its closure (CDR/ECODIT-IAURIF, 1997).

2.2. Sampling methods

Sediment cores for the solid phase collection were taken from the three sites Akkar (A and A'), Dora (D and, D') and Selaata (S', S3, S4 and S6) by divers during two periods. In February 2006, A', D' and S' sediment cores were collected in order to analyze HgT and particulate MeHg in the solid fraction of the sediment. In October and November 2006, sediment cores were collected at A, D, S3, S4, S6 for HgT analyses and to determine additional mineralogical, datation, major elements and organic carbon (Table1). For this purpose, acid pre-washed metacrylate tubes (40 cm long and with an inner diameter of 7cm) were vertically introduced into the sediment, plugged on both sides with plastic caps, and brought back to the boat, where they were maintained in a vertical position in a refrigerated box until returning to the laboratory. In the second sediment sampling campaign, in addition to Akkar (A) and Dora (D) sediment cores, three cores were sampled at Selaata sediments S3, S6 and S4, the first one facing the chemical power plant and in direct contact with its effluent, the second located in a bay to the north of the Selaata plant, relatively protected from marine currents, where higher amounts of fine sediment were expected to be present. A supplementary S4 core, located between S3 and S6, was also collected for mineralogical analysis.

When they arrived at the laboratory, the sediment cores were sliced at 1-cm intervals for the first 5 cm and at 3-cm intervals to the bottom of the core. Subsamples were put into polyethylene bags and frozen at –18°C. Sediment pore waters were extracted by two different methods. In October 2006, a Rhizon® (Seeberg-Elverfeldt *et al.*, 2005) was used to collect interstitial water from a core sample taken at Dora (Dora 0) using a Teflon (PFA) tube (27.5 cm long with a 10 cm inner diameter) to sample the core. The tube was pierced at 4-cm intervals to allow the horizontal introduction of the Rhizon® into the sediment. The pore water collected in a all polypropylene syringe was then filtered through a Sterivex HV® (0.45µm), collected into Teflon (FEP, 37 mL) OakRidge® tubes and acidified with HCl (Suprapur®, Merck, 0.4%, v/v) and kept in the dark at +4 ºC until the analyses were made. In October 2007, interstitial waters were also collected at Dora

and Selaata using multi-chambered *in situ* dialysis samplers (peepers) proposed by Hesslein (1976). This method is based on the equilibration of a contained quantity of deionisied water with the surrounding interstitial water of the sediment through a dialysis membrane. The sampler is composed of a metacrylate body with 40 wells drilled into it. These wells were covered by a polycarbonate membrane. Two peepers were vertically introduced by divers into the sediment of Dora (Dora 1 and Dora 2) at the same location as Dora D sediment core (table 1) and one into the sediment of Selaata (Selaata S6), keeping 6 to 8 wells above the sediment water interface to examine differences between overlying and pore water MeHg concentrations. These peepers were maintained in the sediment for 2 weeks. Upon removal, interstitial waters in different compartments were extracted, using syringes, and stored in Teflon (FEP) tubes, as previously described. All the plastic ware used for collecting pore waters were acid washed and Milli-Q® (Millipore) rinsed before use.

2.3. Analyses

Prior to the analyses, the sliced frozen sediments were air-dried in an oven at 50°C until reaching constant weight, with frequent manual agitation in order to avoid their cementation. Then, the sediment slices were dry sieved (<63 µm) using an acid pre-cleaned nylon sieve, the fraction (<63 µm), stored in polyethylene vials, being used for further analysis.

2.3.1. **Sediment dating and mineralogical analyses**

In order to estimate the age of the studied deposits, we measured ^{210}Pb and ^{137}Cs in the sliced sediments. ^{210}Pb and ^{137}Cs measurements were made using a low background γ rayspectrometer equipped with a semi-planar Ge detector coupled with a multichannel analyzer. Unsupported Pb (^{210}Pb excess) was derived from the total ^{210}Pb activity measured at 46.5 keV by subtracting the ^{226}Ra activity. X-ray mineralogical determinations were conducted on Akkar, Dora and Selaata (S4) sediment layers finely crushed in an agate mortar and sieved on a zero background silicon plate. X-ray powder diffraction patterns were developed on a Philips PW 3710 diffractometer using Co $_{K\alpha}$ radiation (λ = 1.79 Å) with a secondary flat graphite monochromator. More details concerning the method used in mineralogical analysis are present in another paper (Abi-Ghanem *et al.*, submitted).

2.3.2. **Major elements**

Several components of sediment were measured to assess their relationship with HgT and MeHg distribution. For major elements (Ca, Si, Fe, Al, and Mg) analysis, 200 mg of dry sediment were digested for 2 h 30 min at 120°C with 250µl HNO_3 65%, 750µl HCl 30% and 6 ml HF 48% in Teflon bombs according to the protocol described by Loring and Rantala (1990). All reagents used were SupraPur® from Merck. Then the digested samples were transferred into polypropylene tubes where 2.7 g of boric acids were added. The solution was then diluted to final volume of 50 ml with deionised distilled water. The concentrations of Ca, Si and Mg were determined using an inductive coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS, Thermo Electron Corporation, Element X Series), and the concentrations of Fe and Al by atomic absorption spectrophotometry (AAS, Varian, SpectrAA 600). The determinations were validated using certified reference materials MESS-3 and BCSS-1. A blank sample and certified reference material were included with each batch of 15 cm in the total digestion procedure and then analyzed with ICP-MS and SAA. The values obtained for the blank are below detection limits. Certified values and values obtained for major element analysis are presented in % in mass in table 2.

***2.3.3.* HgT and MeHg analysis in the solid fraction of the sediment**

HgT analyses were carried out on a semi-automatic system AMA-254® produced by the company ALTEC. Aliquots of sediments were weighed and put into an Ni capsule and were automatically introduced into the system, where they were exposed to high temperature (550°C), so that the mercury is volatilized and carried on by an oxygen current. Then elemental mercury is concentrated by amalgamation on a golden trap before being thermally dissociated and analysed by atomic absorption spectrometry.

The method detection limit was 0.007µg g^{-1} calculated as 3.29 times the standard deviation of the blank. The reproducibility was 1.8% for material whose HgT concentration was 0.092 µg g^{-1}. Certified reference material MESS-2 was also used to assure the quality control of the method, and the values obtained (0.092±0.002) were always within the range of the certified values 0.092±0.009 µg g^{-1}.

Particulate MeHg analyses were conducted on the finer than 63µm sediment fraction of Akkar, Dora and Selaata after propylation and isotopic dilution, and a detection by coupling gas chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry (GC-ICPMS). This method was slightly modified from Monperrus *et al.* (2005). A known quantity of $Me^{202}Hg$ was added to the sediments, MeHg extracted using HNO_3 (6M, Merck, Suprapur®) and propylated by the use of 100 µl sodium tetrapropylborate 4% (Galab). The propylated MeHg extracted into iso-octane (0.3ml iso-octane /300mg

sediments) and the detection was carried out by GC-ICPMS (GC-Focuswith X-series; Thermo Electron). The ratio of the surface areas of peaks corresponding to $Me^{200}Hg$ and $Me^{202}Hg$ makes it possible to calculate the original concentration of MeHg in the sediments. The detection limit for the MeHg method was 0.02 ngHg g^{-1} and the precision was 20% for concentrations higher than 1 ng g^{-1} and 30% for the lower values. The accuracy of the MeHg analysis was established using Certified Reference Material IAEA-405. The average concentration for IAEA-405 was 5.49 ± 0.4 ng Hg g^{-1}compared to the certified value of 5.49 ± 0.3 ng Hg g^{-1}.

2.3.4. Dissolved MeHg analysis

Dissolved methylmercury ($MeHg_D$) contained in interstitial water collected from Dora and Selaata sediments was analyzed with a technique combining hydruration and cryogenic chromatography. The protocol applied is suggested by Tseng et al. (1998) and modified by Cossa et al. (2003). It is based on the use of $NaBH_4$ to transform MeHg into volatile MeHgH, however Hg^{2+} is also transformed into volatile HgH_2 and Hg^0 within this reaction. These volatile compounds are then concentrated by a cryogenic procedure (-196°C) on a column filled with Chromosorb W/AW-DMCS (60/80 mesh impregnated with 15% OV-3) in a nitrogen bath before being progressively released by heating the column from - 196°C to 90°C. These compounds are thermally decomposed into Hg^0 within a furnace (800°C), then transported in a vapor state by a current of helium (35 ml/min) to an atomic fluorescence spectrophotometer (AFS). The blank of the method was checked regularly and was often close to the picogram level for MeHg. The absence of certified reference material for marine interstitial water samples didn't enable us to verify the accuracy of the method. The reproductibility of the method, as described above, varies from 15% for samples with a concentration near the limit of detection, to 6% for samples with a 100pg L^{-1} MeHg concentration or more (Cossa et al., 2003). The field of linearity ranged from the limit of detection (10 pg L^{-1} for a 10 mL sample) to 500 pg L^{-1}.

3. Result and discussion

3.1. Sediment characteristics

3.1.1. Mineralogical composition

X-ray diffraction patterns show a high contribution of dolomite, $CaMg(CO_3)_2$, and ankerite, $Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2$, (40-45%) at Akkar sediments with a lower contribution of

calcite, $CaCO_3$, (20-25%) and quartz, SiO_2 (10-20%). Dora sediments are highly enriched in quartz (70-80%) with a lower amount of calcite (10-20%). The Selaata sediment mineralogical composition is mainly represented by the two compounds quartz (25-55%) and fluorite CaF_2 (25-55%) whose presence in Selaata deposits testifies of the input of the phosphogypsum industries. Detailed mineralogical vertical profiles of Akkar, Dora and Selaata sediments are presented in Abi-Ghanem *et al.* (submitted).

3.1.2. ^{210}Pb and ^{137}Cs

$^{210}Pb_{ex}$ and ^{137}Cs were undetectable (<0.05 Bq g^{-1}) in Akkar (A) and Dora (D) samples. This result precludes the aging of these sediments and suggests that the two sites are mainly composed of detritic sediments from the coastal erosion (or anthropogenic quarry material) with very little influence of biogenic marine origin and recent continental alluvial deposits. At Selaata $^{210}Pb_{ex}$ measurements in the S6 samples were low (0.19-0.25 Bq g^{-1}, ±20%) and quite homogenous in the eleven samples analyzed between the benthic interface and the 16 cm depth. The fact that $^{210}Pb_{ex}$ at the Selaata deposits does not exhibit any linear decrease with depth and that ^{137}Cs is undetectable make it impossible to date these sediments.

3.1.3. Sediment major element composition

The major element composition of the sediment is summarized by a ternary plot (Fig. 2) in which three different sample groups are to be distinguished, corresponding to the sediments of Akkar (A), Dora (D) and Selaata (S6 and S3). Akkar sediments are the most highly enriched in $CaCO_3$ and $MgCO_3$ (70-80%), while the Dora sediments show the highest content in SiO_2 (45-60%). The Selaata sediments show levels between those of the Akkar and Dora sediments. It is important to note that the contribution of Fe and Al, is similar for the three groups of sediment, with mass percentages, expressed as Fe_2O_3 + Al_2O_3, ranging from 5 to 15%. It may be concluded that the chemical composition of the sediments is consistent with the mineralogical results. Vertical profiles of Ca, Mg, Si, Fe and Al in Akkar (A), Dora (D) and Selaata (S3 and S6) sediments are discussed in detail in another paper (Abi-Ghanem *et al.*, submitted).

3.2. Total mercury distributions

Total mercury (HgT) concentration profiles are presented in figure 3 for Akkar (Fig. 3a), Dora (Fig. 3b) and Selaata (Fig. 3c). Since natural variations of Hg concentrations in sediments can result from differences in the grain size, the mineralogy, and the redox of the sediment, we tried to limit theses sources of variability by applying the grain-size

normalization approach, completed by a geochemical correction; this treatment should allow better insight into the anthropogenic influence on the Hg distribution in the sediment cores. Thus, HgT concentrations were determined in the sediment fraction (<63 µm) according to Ackermann *et al.* (1983) and were geochemically normalized by the use of a tracer element (Kersten and Smedes, 2002) for total mercury concentrations at A, D, S3 and S6 sediment cores. In addition, Al was chosen as a normalizer element to take into account the clay mineral indicator capacity of the sediment.

***3.2.1.* Akkar** (Fig. 3a)

The HgT concentrations varied from 0.012 to 0.035 µg g^{-1} in core A and from 0.009 to 0.027 µg g^{-1} in core A'. These concentrations are within the range of the earth crust values and comparable to mercury concentrations in sandstone and carbonate rocks (0.03 and 0.04 µg g^{-1} respectively according to Turekian and Wedephol (1961) and in some uncontaminated sediment from the Eastern Mediterranean coasts (Table 3). They are also comparable to values detected in deep-sea Mediterranean sediment (Cossa and Coquery, 2005). Compared to the "background" level of coastal Sicilian sediments 0.038 µg g^{-1} calculated by Di Leonardo *et al.* (2006) and which are chemically and mineralogically close to the Lebanese sediments, the deepest levels of Akkar sediments have a much lower mercury concentration and, thus, it would be reasonable to consider the very low mercury concentration observed at the deepest level (28cm), as the mercury background of this coastal zone.

However, while HgT concentration levels in Akkar sediments suggest that the Hg anthropogenic inputs are quite insignificant, the vertical profile of HgT concentrations clearly show regular concentration increase from the bottom of the core up to 10 cm below the surface (Fig. 3a), the origin of which should be explained. To question the importance of anthropogenic influence we adopted the approach described by Covelli *et al.* (2001), who used the comparison of Hg and other trace metals enrichment factors (EF). The EF of an element is the ratio between the potential enriched concentration of the element and the baseline, which is the background value of the element, these later concentrations being normalized to a conservative element. The above metal enrichment concentrations are normalized to Al and are subdivided to the base line, which is the concentration of the element that corresponds to the deepest layer, and which is also normalized to Al. This method applied by Covelli *et al.* (2001) helps to obtain a non-dimensional enrichment factor (EF):

$$EF = (M/N)\ sample/(M/N)\ baseline,$$

M is the concentration of the potentially enriched element, while N is the concentration of the normalising element. Figure 4 shows the Hg EF distributions, varying up to 4, obtained from Akkar (A) sediment core. Even if this enrichment is small compared to a heavily impacted area such as the Trieste Gulf (24 fold according the Covelli *et* al., 2001), we address the question as to the anthropogenic influence on the 4 fold variation encountered. Hg EF presented vertical profiles similar to those obtained for Pb (Fig. 4), which suggests similar sources for the two metals. Lead sources in these sediments were determined by stable isotopic analyses presented in another paper (Abi-Ghanem *et al.*, submitted). We showed that, based on the $^{206}Pb/^{207}Pb$ values, the Pb at the 28 cm level naturally originates from Miocene silicate rocks, while in the upper sediment levels the contribution of industrial and gasoline lead was detected. Thus, we can infer from these results that mercury and lead EF variations testify to similar origins. Indeed, Pirrone *et al*. (2001) estimated that 1.5 10^3 kg of anthropogenic mercury per year are emitted in the atmosphere of Lebanon, coming from fossil fuel combustion, the incineration of municipal solid waste, cement production and other miscellaneous minor sources. Anthropogenic mercury emitted into the atmosphere can be transferred to terrestrial and water receptors by dry deposition, wet scavenging followed by precipitation and by gaseous mercury exchange at the air-water interface. It may be concluded that, even if the HgT concentrations in the solid phase of the sediment from Akkar are quite low compared to many coastal environments, the current influence of diffuse anthropogenic mercury *via* the atmosphere can be clearly detected. The current anthropic contribution appears to be of at least a similar magnitude as that of the natural contribution. Unfortunately, the ^{210}Pb and ^{137}Cs data obtained from this core do not permit the determination of the period when the anthropization began.

***3.2.2.* Dora (**Fig. 3b)

High HgT concentrations typical of a contaminated environment (Table 3) were detected at Dora D and D' sediment cores where mercury concentrations fluctuate from 0.37 to 0.65 and from 0.1 to 0.5 µg g^{-1}, respectively (Fig. 3b). These high mercury concentrations are expected, especially that Dora's marine water column is contaminated with mercury (7-8 ng L^{-1}) (Nakhlé, 2003). Mercury can reach Dora Bay in several ways, by: (i) atmospheric inputs, (ii) the huge dumpsite nearby, which is in direct contact with marine water and (iii) through Beirut and the Antélias rivers, where several sources of untreated urban waste waters are discharged. Data concerning dissolved and particulate mercury in the Antélias River have shown concentrations reaching 3.1 ng L^{-1} and 2.1 ng g^{-1}

respectively (Nakhlé, 2003). For the same author, these values are higher than values corresponding to other Lebanese rivers and are comparable to values detected in some other polluted rivers in the world.

In spite of the differences in the concentrations, both Dora HgT profiles, D and D', present two major peaks, of approximately 4 and 10 cm (Fig. 3b). In addition, the persistence of elevated mercury concentrations even at the deepest layers of the sediment cores indicates that we did not reach the background levels at Dora sediments. Normalizing mercury to Al in a Dora D sediment core allows the smoothing out of the fluctuations, but the two peaks persist, while the mineralogy does not change significantly with depth (Abi-Ghanem *et al.*, submitted). These changes are most likely related to the varying sources of wastes discharged nearby during the activity of the Dora dumpsite (1980-1998). Clearly the Dora Bay is heavily contaminated by mercury. Sedimentary mercury mobility and potential toxicity will be further clarified thanks to MeHg analysis in the solid phase and in the interstitial water of the sediments (see sections 3.3 and 3.4).

***3.2.3.* Selaata** (Fig. 3c)

At Selaata HgT concentrations varied from 0.02 to 0.06 µg g^{-1}. These concentrations are comparable to values obtained by Nassif (2004) in Selaata sediments and are in most of the sediment layers superior to values detected in other Lebanese sediments (Akkar-Batroun) (Table 3). Thus, in spite of the fact that these concentration levels are of lower orders of magnitude than the mercury concentration in contaminated areas (Table 3), we cannot dismiss the fact that mercury enrichment occurs in some sediment layers, all the more so since Hg enriched phosphogypsum deposits are present (METAP/Tebodin, 1998; Jackson *et al.*, 1986). Figure 3c illustrates the HgT variation in the two Selaata cores (S3 and S6). At S3, facing the Selaata chemical plant effluent and in direct contact with the phosphogypsum discharged, the mercury profile is characterized by a two layer distribution, the rupture zone being located between 6 and 8 cm, the superficial 6 cm layers of the S3 core being the most highly enriched in mercury (0.059 µg g^{-1}). Normalizing mercury to Al minimizes the overall vertical variation of mercury in the S3 core (Figure 3c) (Hg *vs* Al, R^2= 0.8, n=6) without eliminating the two layer-structure. This two-layer structure has also been observed by Fakhri (2005) who studied the organic matter in a station near the Selaata sediments. It was attributed to changes in the nature of the waste discharged by the phosphorgypsum plant probably linked to different phosphate ore sources. This hypothesis, which is also the reason for the Hg vertical profile obtained in S3, cannot be verified historically because of difficulties in obtaining information on

any modifications in the process applied in the Selaata chemical power plant. However, based on our mineralogical analysis, the Selaata sediment core, even at the deepest layers, is rich in fluorite (25-55%) which is a compound naturally present in the phosphate rock $Ca_3(PO4)_2$ processed in the Selaata plant (Al-Hajj and Muscat, 2000) (Fig. 3c). This finding testifies to the dominance of industrial deposits in the sediments studied. In addition, the vertical profile of excess ^{210}Pb indicates that the sediments are recent. Thus, the vertical mercury profile, or any other major and trace element profile will be largely influenced by the composition of the $Ca_3(PO4)_2$ used as raw material in the Selaata chemical plant.

At the S6 sediment core, the 2 layer profile was not observed. The HgT concentrations exhibit several smaller fluctuations within the first 8cm, and then they increase slowly toward the deepest (8-16 cm) layers (Figure 3c). This mercury profile, which persists after normalizing mercury to Al, can be explained by the position of S6 in a bay North of the Selaata plant, and thus relatively more protected than S3 from the direct discharges of phosphogypsum and associated impurities. This position of S6 allows total mercury in the sediments to attain a more constant profile.

In summary, the HgT concentrations found in the sediment cores of the three bays on the Lebanese coast studied, which ranged from 0.01 to 0.65 µg g^{-1}, testified to various degrees of anthropogenic contamination. At Akkar the sediment recently deposited gave evidence of a limited diffuse anthropogenic contribution, at Dora Bay the sediments are heavily polluted and at Selaata the Hg contamination is directly related to the industrial waste flowing out into the Bay. For comparison with our results, the few mercury studies of Eastern Mediterranean coastal sediments showed some degree of mercury contamination (0.05-0.70 µg g^{-1}) in the inner part of Haifa Bay while concentrations in the outer coastal sediments range between values lower than 0.001 and up to 0.054 µg g^{-1} (Krumgalz and Fainshtein, 1991; Herut *et al.*, 1993). North of this area, along the Lebanese coast, Nassif (2004) measured mercury concentration in surface sediments ranging from 0.01 to 0.46 µg g^{-1} with the highest concentrations obtained at Antélias, the highly urbanized and industrialized zone located near Beirut, and in the Selaata Port sediments (Table 3).

3.3. Methylmercury

3.3.1. **Distributions**

Particulate methylmercury (MeHg) concentrations were measured in the solid phase of

Akkar (A'), Dora (D') and Selaata (S') sediments. Concentrations obtained for Akkar and Dora sediments are presented in figure 5, MeHg concentrations in Selaata sediments were below the detection limits (0.02 ngHg g^{-1}). MeHg concentrations in the solid phase of the Akkar A' sediment core varied from 0.03 to 0.22 ng g^{-1}, with high MeHg concentrations obtained at the 2.5-10.5 cm sediment layers. However, higher MeHg concentrations were obtained in Dora sediment (0.07-0.5 ng g^{-1}) where the MeHg depth profile is characterized by a downcore decrease (Fig. 5).

MeHg concentrations are very low in comparison with some coastal polluted sediment in the Mediterranean Sea such as the Gulf of Trieste where particulate MeHg concentrations vary from 0.2 to 60.1 ng g^{-1} (Covelli *et al.*, 2001). However, they are in the range of concentrations in the coastal Mediterranean sediments of the same region (0.09 - 0.61 ng g^{-1}; Shoham-Frider et al., 2007), or in Western Mediterranean sediments of the Thau lagoon (0.08-2.75 ng g^{-1}; Muresan *et al.*, 2007) or again in other unimpacted coastal areas in the world: 0.05 - 1.5 ng g^{-1} (Bay of Fundy, Sunderland *et al.*, 2006). Significant positive correlation was found between MeHg and HgT in the solid phase of Akkar sediment (R^2=0.5; n= 24).

MeHg concentrations in the solid phase of Akkar and Dora sediments correspond to 0.2-1 % of total mercury in the Akkar sediments and to 0.03-0.35 % of total mercury in the Dora sediments. These percentages, which can be used as a proxy for the rate of mercury methylation (Hammerschmidt and Fitzgerald, 2004; Hammerschmidt and Fitzgerald, 2006; Drott *et al.*, 2008), suggest that MeHg production in the Dora sediments is relatively constant with depth, though higher variable methylation rates were obtained in the Akkar sediment core, especially in the upper 18 cm levels of the sediment core. The relatively low contribution of MeHg to Hg_T in the solid phase of the Dora sediments could be due to Dora's higher total mercury concentrations and might also indicate a limited methylation rate in the presence of high sulphide concentrations (Benoit *et al.*, 1999; Castelle *et al.*, 2007).

$MeHg_D$ concentrations were determined in the interstitial waters of the Dora and Selaata sediments and in the overlying waters, in order to explore the possible evasion of this mercury species from these contaminated sediments. In the interstitial waters, the $MeHg_D$ concentrations ranged from 0.04 to 0.09 and from 0.04 to 8.76 ng L^{-1} in the Selaata and the Dora sediments respectively; in the overlying water they were below the limit of detection (10 pg L^{-1}). The levels are similar to those expected in coastal sediments (Muresan *et al.*, 2007). In the interstitial waters the variation of $MeHg_D$ exhibited sub-

intersurface maxima peaking at 8.76 ng L^{-1} at the Dora-1 core (Fig. 6), which suggest mercury *in situ* methylation at those depths due to the activity of sulphate reducing bacteria in the suboxic zone of the sediment (e.g., Compeau and Bartha, 1985; Langer *et al*., 2001; Muresan *et al*., 2007).

***3.3.2.* Fluxes**

The possible diffusion flux of $MeHg_D$ from the Dora and Selaata sediments to the overlying water column is estimated by applying Fick's first law. The concentration gradient between $MeHg_D$ concentrations in the upper 2 cm sediment layer of Dora1 and Selaata S6, and the overlying water is used to estimate $MeHg_D$ diffusive flux at the sediment-water interface. In fact, if we consider that the transfer of $MeHg_D$ from sediments to the water column is proportional to the concentration gradient, we can apply Fick's First Law (eq.1) described by Berner (1980) to calculate $MeHg_D$ flux (Choe *et a*l., 2004; Hammerschmidt and Fitzgerald, 2006; Muresan *et al*., 2007; Ogrinc *et al*., 2007).

$$\text{Flux} = - Ø\, D_S\, (C_W - C) / h \qquad (1)$$

Where Ø is the porosity of the sediment (volume of pore water/ volume of bulk sediment), C is the concentration of $MeHg_D$ in pore water sediment (pM), C_W is the concentration of the overlying water (pM), h is the depth of the sediment (cm) and D_S is the whole sediment molecular diffusion coefficient ($cm^2\ s^{-1}$).

The benthic flux estimation will allow us to obtain a first order approximation of the transport of MeHg from Dora and Selaata sediments to the overlying water column, especially since studies conducted by Choe *et al*. (2004) have shown that sediments with high estimated diffusive flux also have high directly measured diffusive flux and *vice versa*. Since there is no data available concerning our sediment porosity or on the D_S in our sediments, we used values calculated for comparable surface sediments at western Long Island, USA (Ullman and Aller, 1980; Langer *et al*., 2001). The sediment molecular diffusion coefficient D_S used is calculated by Langer *et al.* (2001) and corresponds to $1.16 \times 10^{-5}\ cm^2\ s^{-1}$ multiplied by a factor of 2.5 to account for bioturbation, while the sediment porosity applied corresponds to the aforementioned sandy sediments and is equal to 0.853.

The concentration of $MeHg_D$ obtained at the 2 cm sediment layers is used for the pore water value and is applied to 2 cm depth for the flux calculation. The concentrations of [MeHg] in the overlying water C_w is fixed at 0.1 pmol l^{-1} since measured values were < 0.2 pmol l^{-1} below detection limits.

Results of calculated diffusive fluxes for Dora-1 and Selaata S6 sediments are presented in table 4 where we can also see the global diffusive flux that corresponds to the extrapolation of Dora-1 and Selaata S6 conditions to surface areas of Dora and Selaata bays, respectively. Dora diffusive flux is almost three times higher than Selaata diffusive flux. On the other hand, Dora and Selaata diffusive fluxes (table 4) are comparable to MeHg diffusive flux in other coastal Mediterranean sediments, such as the Thau Lagoon (4 ± 2 pmol m^2 day^{-1}; Muresan *et al*., 2007) and are also comparable to the lowest values obtained at deep Mediterranean sediment layers (3-32 pmol m^2 day^{-1}; Ogrinc *et al*., 2007) and at the Lavaca Bay (1.86- 6976 pmol m^2 day^{-1}; Gill *et al*., 1999), and are 10-10^2 less than those measured or calculated in other near-shore polluted sediments such as the Gulf of Trieste in the northern Adriatic sea, where MeHg diffusive flux reaches values of 2156 pmol m^2 day^{-1} (Covelli *et al*., 1999). These low molecular diffusive fluxes may be due to the relatively low concentration gradient of dissolved MeHg between the 2 cm sediment layer and the upper water column (Fig. 6), and also to the possible sequestering of MeHg within the superficial oxic sediment layer (Bothner *et al.*, 1980). In spite of the low estimated molecular diffusive flux of MeHg, the Selaata and Dora sediments as sources of MeHg for the overlying water or for marine biota cannot be ruled out. Indeed, according to Corvelli *et al*. (1999) the estimated diffusive flux constitutes only a small fraction (<10%) of the real diffusive flux and also benthic organisms can assimilate MeHg directly from deep anoxic sediment layers, and thus transfer it to fish through the aquatic food web and to human consumers

4. Summary and Conclusion

The sediment cores from the three bays along the Lebanese coast studied (Akkar, Dora and Selaata) are mostly composed of carbonate materials and quartz, with the specific presence of fluorite too at the Selaata Point. Chemical composition, dating and mineralogy demonstrate that the sediment in the Akkar bay, located away from any direct source of contamination, comes mostly from the erosion of local rocks, while in the Dora bay, located near an enormous dumping site and subject to industrial and urban contamination, the sediments are quite heavily influenced by terrestrial alluviums, and at the Selaata Point, located near a chemical plant, they are typically characteristic of phosphogypsum industrial wastes. Analyses of total mercury (HgT) in the solid phase of the sediment allow us to point out an important Hg contamination at Dora, near the huge dumpsite, which functioned from 1980 to 1998. At Selaata the Hg contamination is

directly related to the phosphogypsum waste flowing out into the Bay. However, the HgT encountered were low compared to what should be expected from the exploitation of phosphate rocks in other parts of the world. At Akkar, even if the HgT in the sediments ranged within the earth crust values, a close examination of the results, by using a comparison of the Hg profile with the Pb stable isotopic profiles obtained for the same core (Abi-Ghanem *et al.*, submitted), allows to detect an anthropogenic contribution.

The methylmercury measurements in those sediments indicate relatively low levels (0.03 – 0.5 ng g^{-1}) and show that this species represents less than 1 % of the HgT present in the solid phase. Dissolved MeHg concentrations were measured in the pore waters of the Dora and the Selaata sediments (0.04 to 8.76 ng l^{-1}); the concentrations present vertical profiles allowing the calculation of low diffusive fluxes out of the sediment toward the water column, (4.8 and 1.7 pmol m^{-2} d^{-1}) at the Dora and Selaata sediments, respectively. These fluxes constitute additional sources for the exposition of coastal ecosystems to this toxic chemical, which is further added to the MeHg incorporated *via* the benthic food webs.

REFERENCES

Abdel-Rahman, A., Nader, F., 2002. Characterization of the Lebanese Jurassic-Cretaceous carbonate stratigraphic sequence: a geochemical approach. Geological journal 37, 69-91.

Abi-Ghanem, C., Chiffoleau, J.F., Bermond, A., Nakhlé, K., Borschneck, D., Khalaf, G., Cossa, D., 2008. Lead and its isotopes in the sediment of three sites of the Lebanese coasts: Estimation of contamination sources. Applied Geochemistry, submitted.

Ackermann, F., Bergmann, M., Schleichert, G.U., 1983. Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments- a question of grain size: <20 µm versus < 60µm. Environmental Technology Letters 4, 317-328.

Al-Hajj, Z., Muscat, C., 2000. From Europe to the Mediterranean. A Greenpeace report focusing on pollution by the fertilizer industry and the shift of such dirty technologies from Europe to developing countries in the Mediterranean.

Aston, S.R., Fowler, S.W., 1985. Mercury in the open Mediterranean: Evidence of contamination? Science of the Total Environment 43, 13-26.

Bacci, E., 1989. Mercury in the Mediterranean. Marine Pollution Bulletin 20, 59-63.

Baldi, F., Bargagli, R., Focardi, S., Fossi, C., 1983. Mercury and chlorinated hydrocarbons in sediments from the bay of Naples and adjacent marine areas. Marine Pollution Bulletin 14, 108-111.

Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P., Riedel, G.S., 1998. Behavior of mercury in the Patuxent River estuary. Biogeochemistry 40, 249-265.

Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P., Heyes, A., 1999. Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. Environmental Science and Technology 33, 951-957.

Berner, R.A., 1980. Early Diagenesis: A Theoretical Approach. Princeton Univ. Press, Princeton, NJ. (cited by Ogrinc *et al.*, 2007).

Bernhard, M., Renzoni, A., 1977. Mercury concentration in Mediterranean marine organisms and their environment: natural and anthropogenic origin. Thalassia Jugoslavica 13, 265-300.

Bothner, M.H., Jahnke, R.A., Peterson, M.L., Carpente, R., 1980. Rate of mercury loss from contaminated estuarine sediment. Geochimica et Cosmochimica Acta 44, 273-285.

Castelle, S., Schafer, J., Blanc, G., Audry, S., Etcheber, H., Lissalde, J.-P., 2007. 50-year record and solid state speciation of mercury in natural and contaminated reservoir sediment. Applied Geochemistry 22, 1359-1370.

CDR/ ECODIT-IAURIF, 1997. Council for Development and Reconstruction. Regional Environmental Assessment Report on the Coastal Zone of Lebanon. Final Report. Prepared by ECODIT/ IAURIF.

Choe, K.-Y., Gill, G.A., Lehman, R.D., Han, S., Heim, W.A., Coale, K.H., 2004. Sediment-water exchange of total mercury and monomethyl mercury in the San Francisco Bay-Delta. Limnology and Oceananography 49, 1512-1527.

Compeau, G.C., Bartha, R., 1985. Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment. Applied and Environmental Microbiology 50, 498-502.

Cossa, D., Martin, J-M, Takayangi, K., Sanjuan, J., 1997. The distribution and cycling of mercury species in the Western Mediterranean. Deep-Sea Research II 44, 721-740.

Cossa, D., Averty, B., Bretaudeau, J., Sénard, A.S., 2003. Spéciation du mercure dissous dans les eaux marines. Dosage du mercure total, gazeux, réactif, mono et

diméthylmercure. Méthodes d'analyse en milieu marin. Co-édition Ifremer et ministère de l'Ecologie et du développement durable.

Cossa, D., Coquery, M., 2005. The Mediterranean mercury anomaly, a geochemical or a biological issue, in: Saliot, A. (Ed.), The Mediterranean Sea. Handbook of Environmental Chemistry, vol. V. Springer, pp. 177-208.

Covelli, S., Faganelli, J., Horvat, M., Brambati, A., 1999. Porewater distribution and benthic flux measurements of mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (North Adriatic Sea). Estuarine Coastal and Schelf Science 48, 415-428.

Covelli, S., Faganelli, J., Horvat, M., Brambati, A., 2001. Mercury contamination of coastal sediments of long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). Applied Geochemistry 16, 541-558.

Di Leonardo, R., Tranchida, G., Bellanca, A., Neri, R., Angelone, M., Mazzola, S., 2006. Mercury levels in sediments of central Mediterranean Sea: A 150+ year record from box-cores recovered in the Strait of Sicily. Chemosphere 65, 2366-2376.

Drott, A., Lambertsson L., Bjorn E., Skyllberg U., 2008. Do Potential Methylation Rates Reflect Accumulated Methyl Mercury in Contaminated Sediments? Environmental Science and Technology 42, 153-158.

Fakhri, M., 2005. Interactions de deux sources continentales, naturelle et anthropogénique, sur les caractéristiques physico-chimiques et biologiques du milieu marin de Batroun au Liban Nord (Méditerranée Orientale). Ph.D. Thesis, University of the Mediterranean (Aix Marseille II), France. 275p.

Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., 2003. Geochemistry of mercury in the environment, in: Lollar B.S. (Ed.), Treatise on Geochemistry, vol. IX. Elsevier, Amsterdam, pp. 107–148.

Fitzgerald, W.F., Lamborg, C. H., Hammerschmidt, C.R., 2007. Marine Biogeochemical Cycling of Mercury. Chemical Reviews 107, 641-662.

Fleming, E.J., Mack, E.E., Green, P.G., Nelson, D.C., 2006. Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. Applied and Environmental Microbiology 72**,** 457-464.

Gill, G.A., Bloom, N.S., Cappellino, S., Driscoll, C.T., Mason, R., Rudd, J.W.M., 1999. Sediment-water fluxes of mercury in Lavaca Bay, Texas. Environmental Science and Technology 33, 663-669.

Gobeil, C., Cossa, D., 1993. Mercury in sediments pore water in the Laurentian Trough. Canadian journal of Fisheries and Aquatic Sciences 50, 1794-1800**.**

Griggs, G.B., Grimanis, A.P., Grimanis, M.V., 1978. Bottom sediments in a polluted marine environment, upper Saronikos Gulf, Greece. Environmental Geology 2, 97-106.

Hammerschmidt, C.R., Fitzgerald, W.F., 2004. Geochemical controls on the production and distribution of methylmercury in near-shore marine sediments. Environmental Science and Technology 38, 1487-1495.

Hammerschmidt, C.R., Fitzgerald, W.F., 2006. Methylmercury cycling in sediments on the continental shelf of southern New England. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 918-930.

Herut, B., Hornung, H., Krom, M.D., Kress, N., Cohen, Y., 1993. Trace Metals in Shallow Sediments from the Mediterranean Coastal Region of Israel. Marine Pollution Bulletin 26, 675-682.

Hesslein, R.H., 1976. An in-situ sampler for close interval pore water studies. Limnology and Oceanography 21, 912–914.

Heyes, A., Mason, R.P., Kim, E.H., Sunderland, E., 2006. Mercury methylation in estuaries: Insights from using measuring rates using stable mercury isotopes. Marine Chemistry 102, 134-147.

Horvat, M., Kotnic, J., Fajon, V., Zvonaric, T., Pirrone, N., 2003. Speciation of mercury in the surface and deep sea waters in the Mediterranean Sea. Atmospheric Environment 37, S93- S108.

Jackson, M. Hancock, D., Schulz, R., Talbot, V., William, D. 1986. Rock phosphate: The source of mercury pollution in a marine ecosystem at Albany, Western Australia. Marine Environmental Research 18, 185-202.

Kersten, M., Smedes, F., 2002. Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. Journal of Environmental Monitoring 4, 109-115.

Krom, M.D., Kanfman, A., Hornung, M., 1994. Industrial mercury in combination with natural Pb^{210} as time-dependent tracers of sedimentation and mercury removal from Haifa bay, Israel. Estuarine Coastal and Shelf Science 38, 625-642.

Krumgalz, B.S., Fainshtein, G., 1991. Trace metals and organic matter in nearshore sediment cores from the Eastern Mediterranean (Haifa Bay of Israel). Marine Environmental Research 31, 1-15.

Langer, C.S., Fitzgerald, W.F., Visscher, P.T., Vandal, G.M., 2001. Biogeochemical cycling of methylmercury at Barn Island Salt Marsh, Stonington, CT, USA. Wetlands Ecology and Management 9, 295-310.

Loring, D.H., Rantala, R.T.T., 1990. Sediments and suspended particulate matter: total and partial methods of digestion. ICES Techniques in Marine Environmental Sciences 9, 14 p.

METAP/Tebodin, 1998. Ministry of Environment. Industrial Pollution Control Lebanon. Prepared by Tebodin and financed by the World Bank and UNIDO.

Monperrus, M., Tessier, E., Veschambre, S., Amouroux, D., Donnard, O., 2005. Simoultaneous speciation of mercury and butyltin compounds in natural waters and snow by propylation and species-specific isotope dilution mass spectrometry analysis. Analytical and Bioanalytical Chemistry 381, 854-862.

Morel, M.M.F., Kraepiel, M.L.A., Amyot, M., 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. Annual Review of Ecology and Systematic 29, 543-566.

Morse, J.W. 2003. Formation and diagenesis of Carbonate sediments, in: Lollar, S.B., Holland, H.D., Turequian, K.K. (Eds.), Treatise on Geochemistry, vol. VII. Elsevier, pp. 67-85.

Mouawad, R., 2005. Peuplements de Nématodes de la zone littorale des côtes du Liban. Ph.D. Thesis, University of the Mediterranean (Aix Marseille II), France. 232p.

Muresan, B., Cossa, D., Jézéquel D., Prévot F., Kerbellec S., 2007. The biogeochemistry of mercury at the sediment-water interface in the Thau lagoon. 1. Partition and speciation. Estuarine Coastal and Shelf Science 72, 472-484.

Nakhlé, K., 2003. Le mercure, le Cadmium et le Plomb dans les eaux littorales libanaises : Apports et suivi au moyen de bioindicateurs quantitatifs (Eponges, bivalves et gasteropodes). Ph.D. Thesis, University of Paris 7 Denis Diderot, France. 237p.

Nassif, N., 2004. Pollutions chimiques en milieu marin : essai de modélisation et approche réglementaire. Ph.D. Thesis, AgroParisTech, France. 529p.

Ogrinc, N., Monperrus, M., Kotnik, J., Fajon, V., Vidimova, K., Amouroux, D., Kocman, D., Tessier, E., Zizek, S., Horvat, M., 2007. Distribution of mercury and methylmercury in deep-sea surficial sediments of the Mediterranean Sea. Marine Chemistry 107, 31-48.

Pirrone, N., Costa, P., Pacyna, J.M., Ferrara, R., 2001. Mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources in the Mediterranean region. Atmospheric Environment 35, 2997-3006.

Rasmussen, P.E., Villard, D.J., Gardner, H.D., Fortescue, J.A.C., Schiff, S.L., Shilts, W.W., 1998. Mercury in lake sediments of the Precambrian Shield near Huntsville, Ontario, Canada. Environmental Geology 33, 170-182.

Sanchez Uria, J.E., Sanz-Mendel, A., 1998. Inorganic and methylmercury speciation in environmental samples. Talanta 47, 509-524.

Sanchiz, C., Garcia-Carrascosa, A.M., Pastor, A., 2000. Heavy metal content in soft-bottom marine macrophytes and sediments along the Mediterranean coast of Spain. Marine Ecology 21, 1-16.

Sanlaville, P., 1977. Etude géomorphologique de la région du littorale du Liban. The Lebanese University (Ed.), vol I. 401 p.

Seeberg-Elverfeldt, J., Schlüter, M., Fesker, T., Kölling, M. 2005. Rhizon sampling of porewaters near the sediment water interface of aquatic systems. Limnology and Oceanography: Methods 3, 364-371.

Shoham-Frider, E., Shelef, G., Kress, N., 2007. Mercury speciation in sediments at a municipal sewage sludge marine disposal site. Marine Environmental Research 64, 601-615.

Sunderland, E.M., Gobas, A.P.C.F., Branfireun A.B., Heyes A., 2006. Environmental controls on the speciation and distribution of mercury in coastal sediments. Marine Chemistry 102, 111-123.

Tomiyasu, T., Matsuyama, A., Eguchi, T., Fuchigami, Y., Okiki, K., Horvat, M., Rudi R., Akagi, H., 2006. Spatial Variations of mercury in sediment of Minamata Bay, Japan. Science of the Total Environment 368, 283-290.

Tseng, C.M., de Diego, A., Pinaly, H., Amouroux, D., Donard, O.F.X., 1998. Cryofocusing coupled to atomic adsorption spectrometry for rapid and simple mercury speciation in environmental matrices. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 13, 755-764.

Turekian, K.K., Wedephol, K.H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. Geol. Soc. Am. Bull., 72: 175–192. (Cited by Fitzgerald and Lamborg, 2003).

Ullman, W.J., Aller, R.C., 1982. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. Limnology and Oceanography 27, 552-556.

Xuan, L., Campbell, N.E.R., Rudd, J.W.M., 1987. Measurement of specific rates of net methyl mercury production in the water column and surface sediments of acidified and circumneutral lakes. Canadian journal of Fisheries and Aquatic Sciences 44, 750-757.

Tables

Table 1. Description of the core sampling sites.

Site	Core name	Coordinates (latitude, longitude)	Water column depth (m)
Akkar	A’	34°33’669N; 035°58’705E	14.5
Akkar	A	34°33’700N; 035°58’127E	18.5
Selaata	S’	34°16’770N; 035°39’000E	7.5
Selaata	S3	34°16’779N; 035°39’008E	14
Selaata	S4	34º16’779N ; 035º39’008N	6
Selaata	S6	34°17’20N5; 035°39’685E	15
Dora	D’	33°54’213N; 035°33’240E	7.5
Dora	D	33°54’155N; 035°33’218E	8

Table 2. Certified values and values obtained for major element analysis.

CRM		Mg (%)	Al (%)	Si (%)	Ca (%)	Fe (%)
MESS-3	Certified values	1.60[1]	8.59±0.23	27[a]	1.47±0.06	4.3±0.1
	Obtained values	1.71±0.11	8.59±0.50	26.3±1.9	1.48±0.70	4.5±0.7
BCSS-1	Certified values	1.47±0.13	6.26±0.22	30.9±0.5	0.54±0.05	3.3±0.1
	Obtained values	1.40±0.02	6.34±0.13	31.1±0.6	0.66±0.14	3.3±0.17

(a) Indicative values.

Table 3. Concentrations of total mercury (HgT) in marine sediments of Lebanon and other regions in the world.

Region	**HgT ($\mu g\ g^{-1}$)**	**Digestion method**	**Nature of sediment**	**Reference**
Deep sea surficial sediments of the Levantine basin	0.04	HNO_3/HF (2:1) and conc. HCl	Carbonate + aluminosilicate	Ogrinc *et al.*, 2007
Coastal marine sediments of Spain	0.01-0.32	HNO_3	-	Sanchiz *et al.* (2000)
Background coastal sediments of Israel	0.0157-0.073	Aqua-Regia	-	Shoham-Frider *et al.* (2007)
Polluted sediment of Haifa Bay (Israel)	0.1-0.4	HNO_3	Carbonate sediments	Krumgalz and Fainshtein (1991)
Polluted sediments of Minamata Bay, Japan	0.34-4.83	HNO_3/HCl (1:1) and conc. H_2SO_4	-	Tomiyasu *et al.*, 2006
Polluted coastal sediments of the Gulf of Trieste (Adriatic sea)	0.1-23.3	HNO_3	Carbonate sediments	Covelli *et al.*, 2001
Lebanese coastal marine sediments: Selaata	0.02	Aqua-Regia	Sandy sediments	Nassif (2004)
Lebanese coastal marine sediments: Batroun	0.01	Aqua-Regia	Sandy sediments	Nassif (2004)
Lebanese coastal marine sediments: Antélias	0.02-0.46	Aqua-Regia	Sandy sediments	Nassif (2004)
Lebanese coastal marine sediments: Akkar	0.01-0.04	550°C decomposition	Carbonate sediments	This study
Lebanese coastal marine sediments: Dora	0.1-0.65	550°C decomposition	Quartz + carbonates	This study
Lebanese coastal marine sediments: Selaata	0.02-0.06	550°C decomposition	Quartz + fluorite + carbonates	This study

Table 4. Dora and Selaata dissolved MeHg diffusive fluxes from the sediments to the water column.

	Dora-1	Selaata S6
Flux (pmol m^{-2} day^{-1})	4.81	1.71
$Flux_{global}$ (pmol day^{-1})	3.78×10^{3}	1.71×10^{7}

Figures

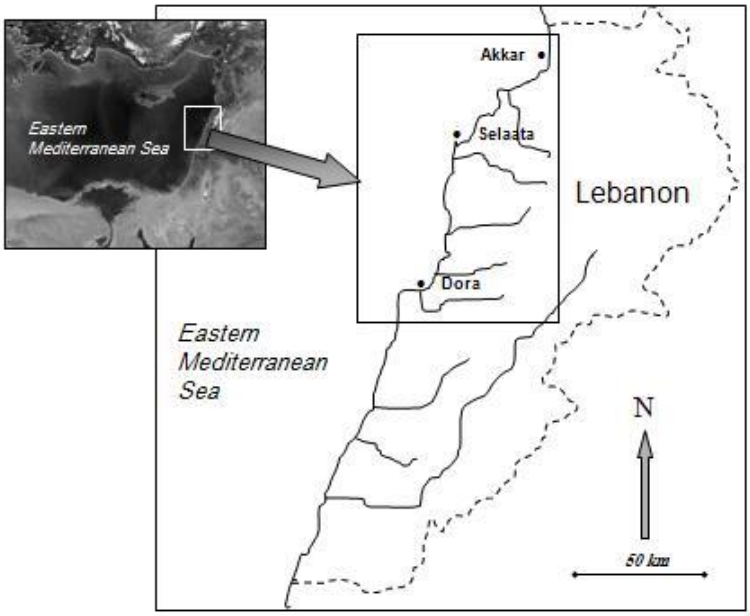


Figure 1. The area studied and the position of sampling sites.

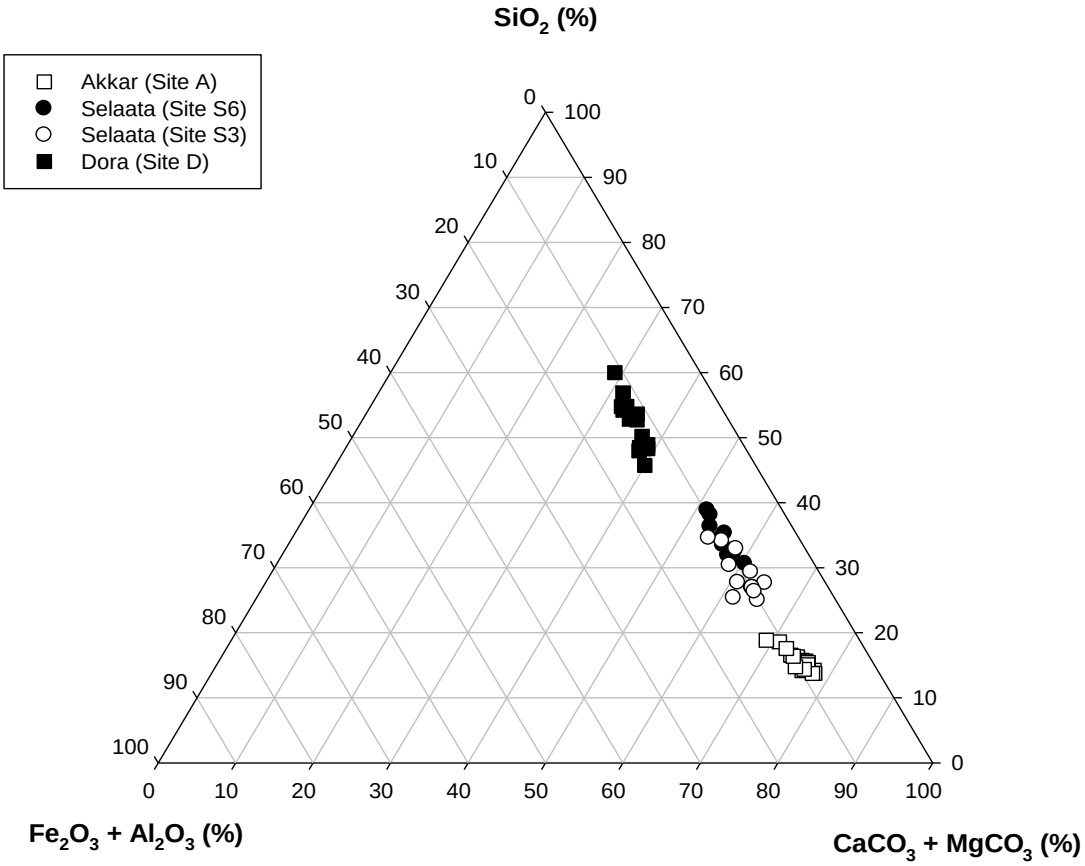
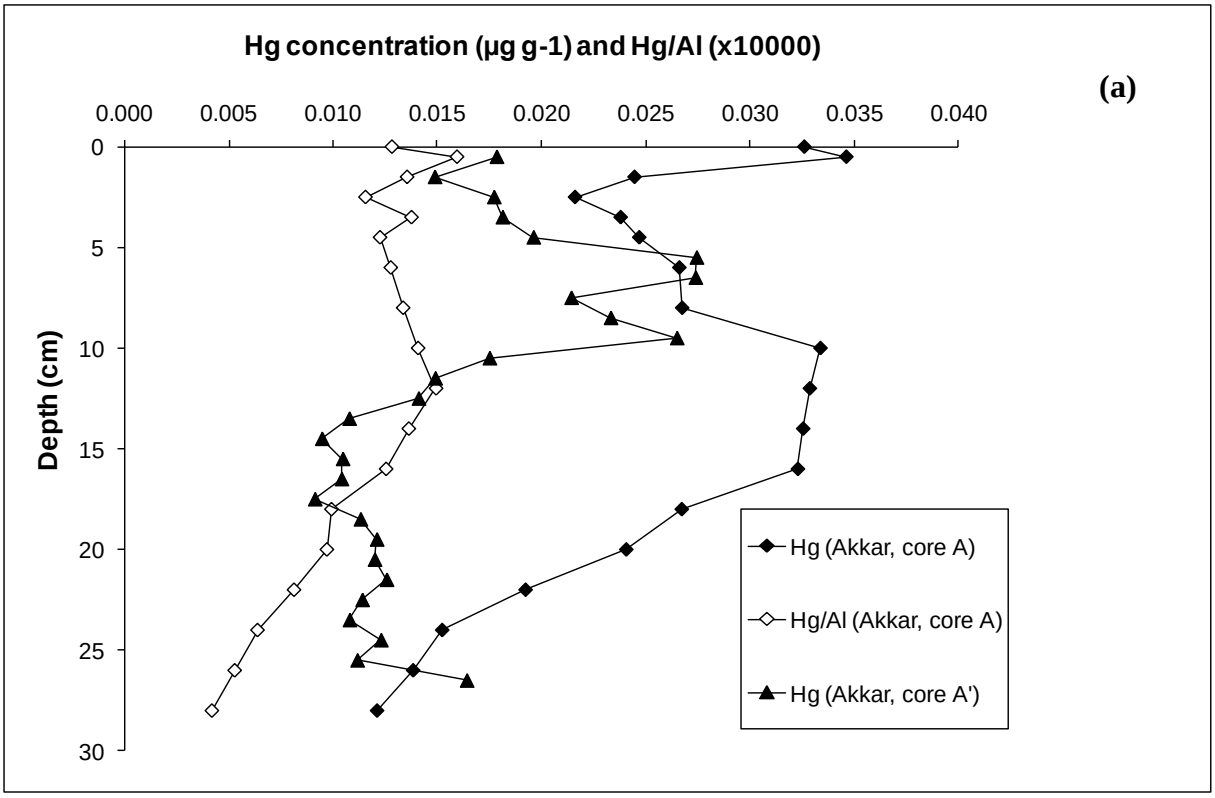
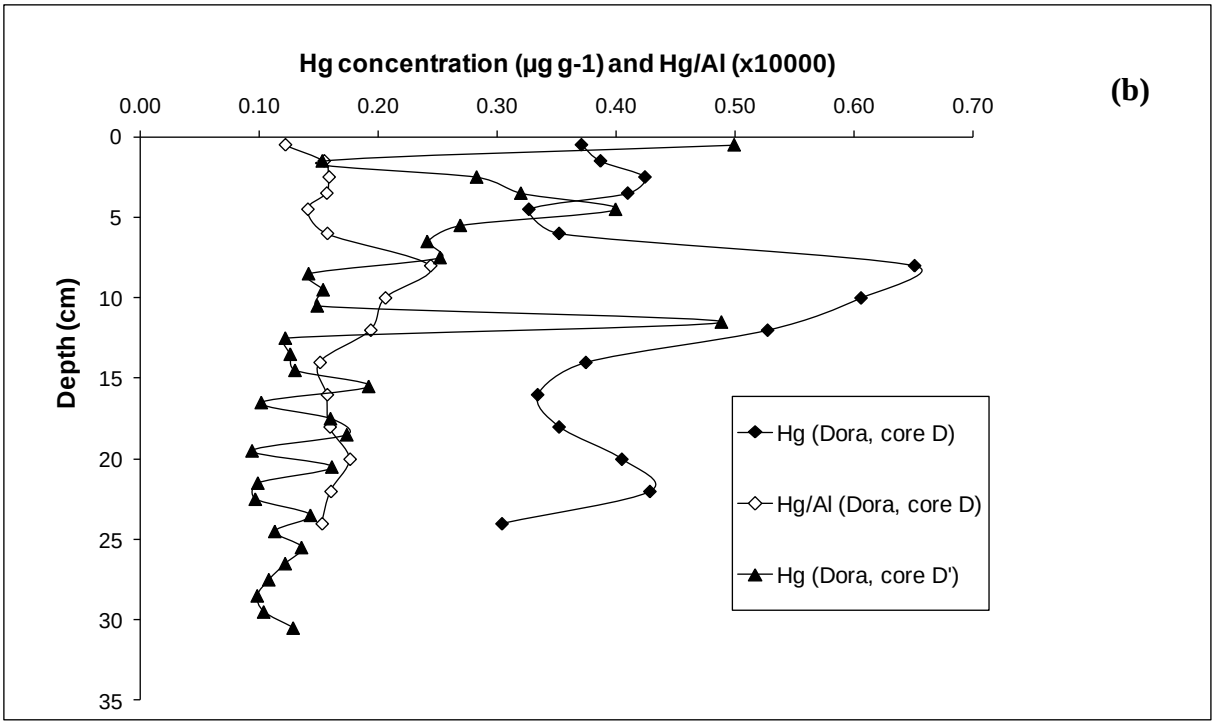


Figure 2. Ternary plot of major elements of Akkar, Dora and Selaata (S3 and S6) sediments.


Hg concentration (µg g-1) and Hg/Al (x10000)
(a)
0.000
0.005
0.010
0.015
0.020
0.025
0.030
0.035
0.040
Depth (cm)
0
5
10
15
20
25
30
Hg (Akkar, core A)
Hg/Al (Akkar, core A)
Hg (Akkar, core A')


Hg concentration (µg g-1) and Hg/Al (x10000)
(b)
0.00
0.10
0.20
0.30
0.40
0.50
0.60
0.70
Depth (cm)
0
5
10
15
20
25
30
35
Hg (Dora, core D)
Hg/Al (Dora, core D)
Hg (Dora, core D')

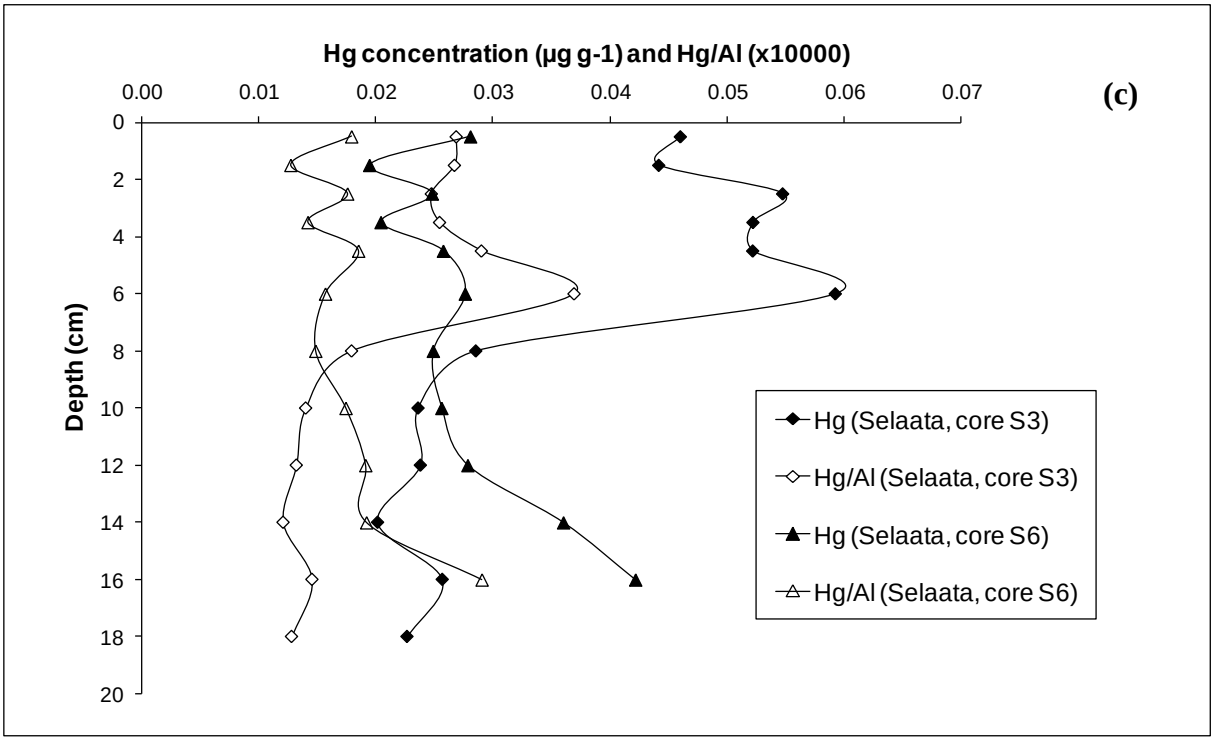


Figure 3. Vertical profiles of mercury and mercury normalized to Al in (a) Akkar (A, A') sediments, (b) Dora (D, D') sediments and in (c) Selaata (S3, S6) sediments.

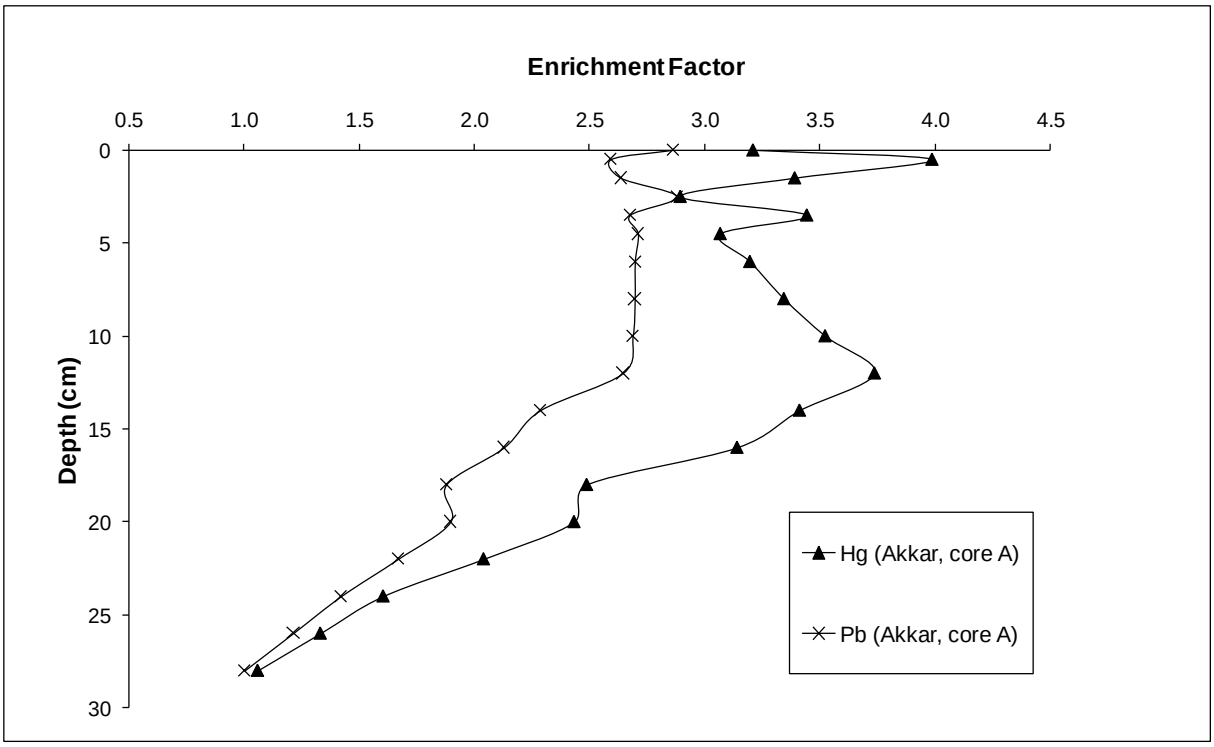


Figure 4. Vertical profiles of Hg and Pb enrichment factor in Akkar sediments.

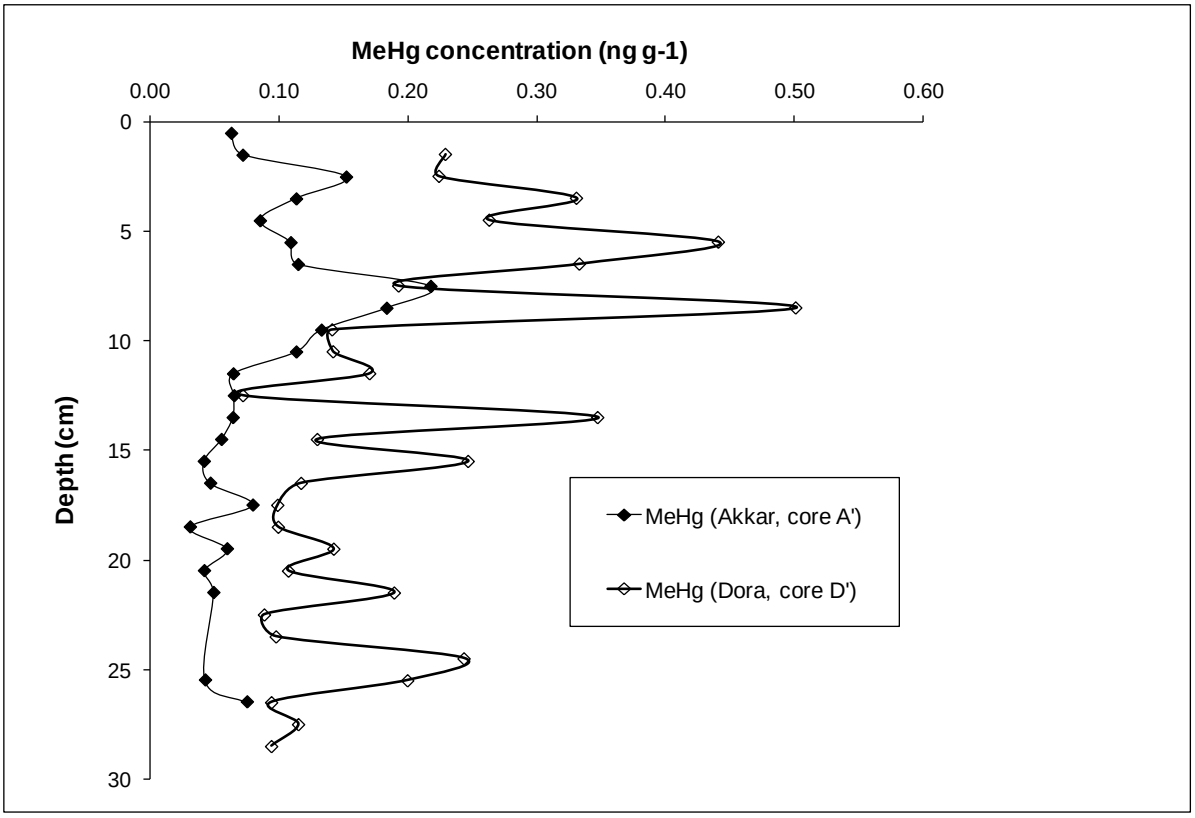


Figure 5. Vertical profiles of particulate methylmercury in Akkar (A') and Dora (D') sediments.

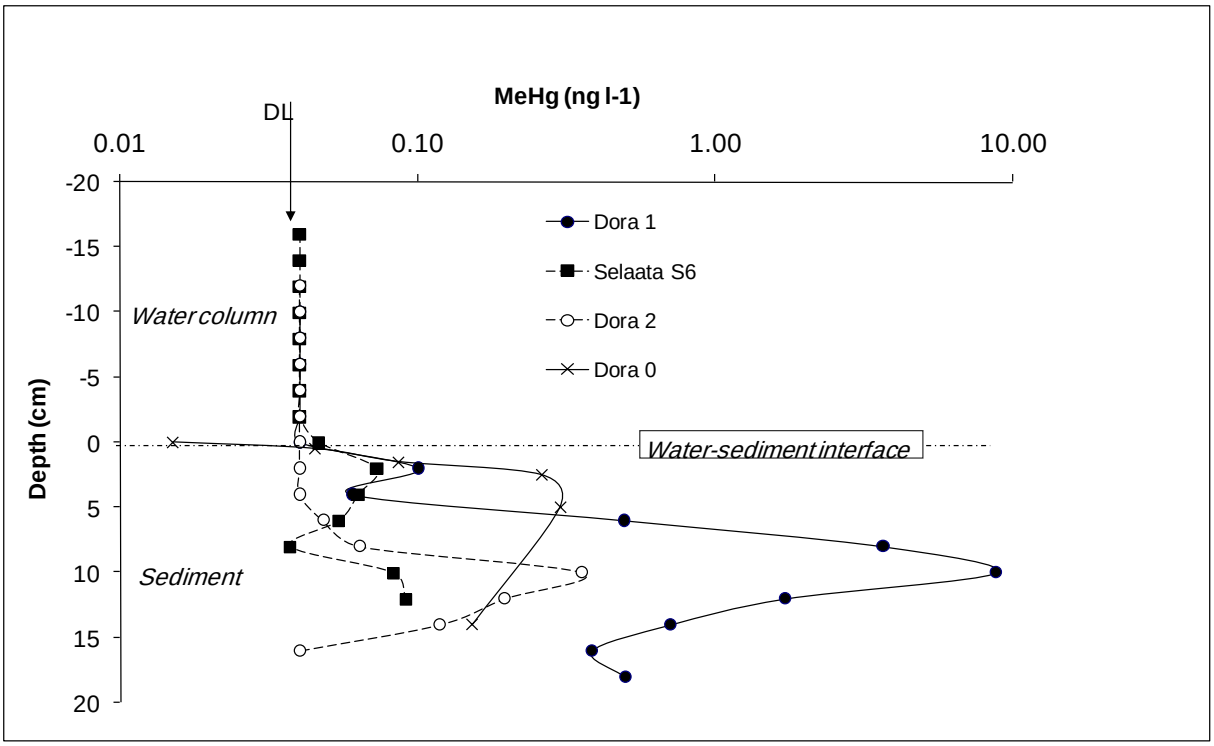


Figure 6. Vertical profiles of dissolved methylmercury in deep layers of the water column and in sediments of Dora and Selaata; Dora 0 interstitial waters were collected with the Rhizon sampling method in October 2006, while Dora 1, S6 and Dora 2 interstitial water were collected with peepers in October 2007.

Conclusion et perspectives

Depuis le début du 20ème siècle, la dégradation de l'environnement s'est accentuée sur notre planète. Les activités anthropiques ont gravement perturbé l'équilibre entre les humains et leur biotope et l'ensemble des écosystèmes. Cette perturbation apparaît très nettement en Méditerranée (ex., Saliot, 2005). En milieu marin, les zones côtières qui sont directement soumises aux pressions des apports continentaux sont particulièrement anthropisées. Parmi les zones littorales méditerranéennes, le littoral libanais, à l'extrême Est du bassin a encore été peu étudié du point de vue de la contamination chimique, c'est pourquoi il a été choisi comme le terrain de notre étude. Ce travail de recherche doctorale qui fait partie du projet CEDRE (Nº05 EF42/L6) mise en place entre le Centre national des sciences marines du Liban (CNRSL), AgroParisTech et l'Ifremer, vise :

- à mieux connaître l'**ampleur** et les **sources** de la contamination en éléments trace métalliques (ETM), des sédiments du littoral libanais, tout particulièrement le mercure (Hg), le plomb (Pb) et le cadmium (Cd), et
- à approcher leur **spéciation chimique** et leur **mobilité** potentielle.

Ces informations doivent permettre d'atteindre deux applications concrètes :

- l'estimation de **risques écotoxicologiques** potentiels et
- la potentialité d'utilisation des sédiments du littoral libanais pour le **suivi spatio-temporel** de la contamination par les ETM.

Pour ce faire, nous avons étudié des carottes sédimentaires prélevées au niveau de trois sites représentatifs de la côte libanaise: les baies d'Akkar, Dora et Selaata. Le premier site est éloigné de toute influence directe de contamination, alors que Dora subit l'impact de plusieurs activités anthropiques et d'une énorme décharge de déchets solides et que Selaata est située au voisinage d'une usine de production d'engrais chimiques phosphatés qui déverse dans la mer 950 tonnes de phosphogypse par jour (Nakhlé, 2003).

La capacité d'accumulation des ETM dans les sédiments dépend de divers facteurs physico-chimiques, au nombre desquels la taille des grains sédimentaires et leur caractéristiques minéralogiques. En effet, la granulométrie des sédiments détermine leur surface spécifique donc leur capacité de sorption des ETM, et leur minéralogie la densité des ligands de surface et des sites d'inclusion. C'est pourquoi notre étude s'est d'abord attachée à caractériser les sédiments en termes physiques (granulométrie, minéralogie, datation) et chimiques (éléments

majeurs et trace). L'étude granulométrique a montré des faibles teneurs en fraction fine (<63 µm) (0.05-1.5%) et (3-12%) respectivement dans les sédiments de Selaata et d'Akkar, alors que des teneurs élevées (10-20%) de fraction fine ont été détectées dans la baie de Dora. Ces teneurs dans les sédiments de Dora témoignent des apports particulaires du Nahr Beyrouth et du Nahr Antélias, ainsi que des dépôts de remblais qui couronnent le dépotoir de Dora. Afin de comparer des échantillons de granulométrie normalisée, nous avons utilisé la fraction du sédiment inférieure à 63 µm dans presque toutes les analyses effectuées dans le cadre de notre étude.

Les essais de datation au ^{210}Pb ont montré l'absence de quantités détectables de ^{210}Pb en excès dans les sédiments d'Akkar et de Dora mettant ainsi en évidence leur origine érosive. De faibles quantités de ^{210}Pb en excès ont été mesurées à Selaata (0.19-0.25 Bq g^{-1}) où l'état perturbé des sédiments par action des vagues et des courants marins, a été clairement révélé par une allure presque homogène des teneurs de ce ^{210}Pb en excès. De même, les valeurs très faibles de ^{137}Cs n'ont pas permis de situer historiquement les couches sédimentaires. Les analyses minéralogiques ainsi que la détermination des teneurs en éléments majeurs (Ca, Mg, Fe, Al et Si) des différentes couches sédimentaires des carottes prélevées au niveau des trois sites étudiés ont clairement montré : (1) la nature carbonatée des sédiments d'Akkar particulièrement riches en dolomite et ankérite (40-45%), (2) l'occurrence d'un mélange de sédiments silicatés et à un degré moindre carbonatés à Dora où les teneurs de quartz varient entre 70 et 80% et celles de calcite entre 20-25%, et (3) la spécificité des dépôts silicatés de Selaata qui présentent des teneurs élevées en fluorine (25-55%) ainsi que des concentrations de fluoroapatite qui varient entre 3 et 7%, ces deux composés étant architypiques des rejets de l'usine de phosphogypse.

Une étude détaillée des profils des éléments majeurs (EM) et d'autres éléments comme le carbone organique (Corg) et le Li couplée aux données minéralogiques, a permis d'expliquer plusieurs variations géochimiques, citons : (1) l'augmentation du rapport Mg/Ca aux niveaux des 10 cm profonds d'Akkar lié à la réduction des teneurs en calcite $CaCO_3$, (2) un enrichissement en Al et en Li en allant des couches sédimentaires superficielles d'Akkar vers les couches profondes qui est en accord avec l'allure croissante du profil de la kaolinite, (3) l'augmentation des teneurs de Si vers les couches profondes de la carotte sédimentaire de Dora associée à l'augmentation des teneurs en quartz à ces niveaux sédimentaires, (4) les allures quasi rectilignes des profils verticaux des EM à Selaata qui résultent de l'homogénéisation des dépôts par l'hydrodynamisme côtier de cette zone. Cette connaissance de la minéralogie et des profils verticaux des EM a été très utile dans la clarification des

causes de certaines variations des teneurs d'ETM dans les sédiments étudiés et nous a permis de discerner ce qui dans leurs profils est d'origine purement anthropique de ce qui est plutôt lié aux caractéristiques géochimiques du sédiment.

Ainsi, **l'état de la contamination** par les ETM peut être résumé comme suit: des teneurs faibles (Cr: 103 ± 12 µg g^{-1}, Cu: 11 ± 3 µg g^{-1}, Zn: 54 ± 9 µg g^{-1} et Ag: 0.08 ± 0.01 µg g^{-1}) ont été détectées à Akkar où la distribution de la fraction argileuse dicte largement l'allure des profils verticaux de ces ETM. Ces faibles concentrations d'ETM obtenues à Akkar justifient le choix que nous avons fait à priori de l'étudier en tant que site très faiblement contaminé et non sous l'influence directe de rejets anthropiques à la mer. Une contamination massive en Cr (226 ± 21 µg g^{-1}), Cu (92 ± 11 µg g^{-1}), Zn (249 ± 33 µg g^{-1}) et Ag (4.1 ± 1.2 µg g^{-1}) a été mise en évidence dans les sédiments de Dora montrant l'impact de l'îlot de déchet avoisinant et des activités portuaires de cette région (Baie St Georges, Port de Beyrouth). L'enrichissement en Ni (72 ± 11 µg g^{-1}) et V (154 ± 24 µg g^{-1}) détecté à Selaata témoigne de l'impact des rejets de l'usine des engrais chimiques qui libèrent dans les eaux avoisinantes les ETM présents à l'état d'impuretés dans le phosphate tricalcique utilisé comme matière première et qui sont mobilisés lors du processus de fabrication.

L'étude détaillée de la **distribution verticale** et des **sources du Pb** dans les sédiments d'Akkar, de Dora et de Selaata qui a fait l'objet de l'article intitulé "*Lead and its Isotopes in the Sediment of three Sites on the Lebanese Coast: Identification of Contamination Sources and Mobility*" a montré des teneurs de Pb variables entre les sites avec des compositions isotopiques différentes. De faibles concentrations en Pb ont été mesurées à Akkar (6.2 -15.8 µg g^{-1}) où le profil vertical du Pb est caractérisé par un enrichissement dans les premiers centimètres sous l'interface. L'analyse des isotopes stables du Pb a permis de calculer des rapports isotopiques ($1.17<{}^{206}Pb/{}^{207}Pb<1.18$) qui ont montré une origine anthropique (émissions industrielles, combustion des carburants) de cet enrichissement suggérant une contamination diffuse en Pb anthropique du littoral libanais. De plus, la faible teneur en Pb (6.2 µg g^{-1}) détectée dans la couche la plus profonde d'Akkar à signature isotopique (${}^{206}Pb/{}^{207}Pb$ = 1.22 ; ${}^{206}Pb/{}^{204}Pb$ = 19.21) plus radiogénique que celles des autres couches sédimentaires et comparable à celle des roches naturelles, suggère que nous avons atteint, à ces niveaux, des teneurs en Pb d'origine purement naturelle (roche silicatées du Miocène). Cette teneur peut être intégrée dans des banques de données constituant l'information sur laquelle on pourra se reposer pour élaborer des lois visant à contrôler la qualité du milieu aquatique au Liban.

Une contamination massive en Pb d'origine anthropique a été détectée tout au long de la carotte sédimentaire prélevée à Dora où les concentrations du Pb varient entre 70 et 101 µg g^{-1} avec des rapports isotopiques faibles ($1.16<{}^{206}Pb/{}^{207}Pb<1.17$). La détermination précise des sources anthropiques de ce Pb est difficile en raison de leur multitude présence à Dora. La normalisation du Pb à l'Al a permis de lisser les fluctuations du profil vertical du Pb à Dora montrant ainsi l'impact de la fraction argileuse sur la distribution du Pb dans les sédiments étudiés. Un Pb fortement radiogénique ($1.25<{}^{206}Pb/{}^{207}Pb<1.6$, $18.79<{}^{206}Pb/{}^{204}Pb<25.56$, $0.5<{}^{206}Pb/{}^{208}Pb<0.67$) a été détecté dans les sédiments de Selaata où les teneurs de Pb varient entre 5 et 35 µg g^{-1}. Cette signature isotopique qui, à notre connaissance, est détectée pour la première fois dans les sédiments marins témoigne de l'impact des rejets de l'usine chimique des engrais phosphatés de Selaata qui utilise comme matière première le phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$, riche en uranium.

L'étude de la **distribution verticale du Cd** dans les sédiments des trois sites Akkar, Dora et Selaata a montré de faibles concentrations de Cd à Akkar (0.14 et 0.19 µg g^{-1}), comparables aux teneurs correspondant à la croûte terrestre. Cela suggère que ces sédiments sont à l'abri de contamination significative en Cd. Le profil vertical du Cd à Akkar présente plusieurs fluctuations qui sont lissées après normalisation du Cd à l'Al. Toutefois, l'enrichissement détecté au niveau 3.5 cm où les teneurs de Cd atteignent la valeur 0.19 µg g^{-1} s'est avéré non lié à la fraction argileuse du sédiment et pourrait indiquer un apport anthropique. Des teneurs élevées de Cd (0.6- 0.94 µg g^{-1}), comparables aux sites contaminés, sont mesurées à Dora où le profil vertical présente plusieurs fluctuations. La normalisation du Cd à l'Al a permis d'en lisser la majorité ce qui montre l'impact des minerais argileux sur la distribution du Cd dans les sédiments. Les concentrations les plus élevées de Cd ont été obtenues à Selaata où elles atteignent 3 µg g^{-1}. Ces teneurs résultent des rejets de l'usine chimique de Selaata qui mobilise le Cd présent dans le phosphate tricalcique et décharge par la suite dans la mer environ 130 kg de Cd particulaire par an (Nakhlé, 2003).

La **mobilité du Pb et du Cd** dans les sédiments d'Akkar, de Dora et de Selaata a été évaluée par utilisation de l'EDTA 0.05M comme réactif d'extraction. Cette étude est présentée dans l'article *"EDTA extraction of Cd and Pb from Lebanese costal sediments: Kinetic and equilibrium aspects*". Elle a porté sur les couches sédimentaires superficielles et profondes des carottes prélevées au niveau des trois sites cités ci-dessus. Cette étude a montré un fort pouvoir d'extraction de l'EDTA vis-à-vis du Cd et du Pb présents dans ces sédiments. Après 24 heures d'extraction, l'EDTA qui est toujours en excès malgré les quantités importantes de Ca et de Mg mobilisées, a pu extraire plus de Cd à Selaata et à Akkar qu'à Dora. Les pourcentages relativement faibles du Cd extrait des sédiments de Dora (45%) suggèrent, que

dans ces échantillons, le Cd est plus fortement lié à la fraction solide du sédiment (précipitation, intégration dans le réseau silicate) de Dora qu'à celles d'Akkar et de Selaata. Le Pb a été plus abondement mobilisé par l'EDTA que le Cd surtout au niveau de la couche sédimentaire superficielle de Dora. La modélisation des quantités de Pb et de Cd extraites à l'équilibre par des analyses de régression multiples a permis l'obtention des modèles empiriques qui expriment les quantités extraites en fonction des éléments majeurs du sédiments.

Le fractionnement cinétique par EDTA appliquée au Pb dans les sédiments d'Akkar, de Dora et de Selaata a donné des courbes d'extraction qui ont été ajustées au modèle cinétique à deux compartiments. L'ajustement des donnés expérimentales à ce modèle a permis de calculer les concentrations du Pb rapidement mobilisables et lentement mobilisables ainsi que les constantes de désorption correspondantes. Un troisième compartiment est obtenu en soustrayant la quantité totale extraite au dernier temps de la cinétique à la quantité totale contenue dans le sédiment. Cette extraction qui nous a permis de fractionner cinétiquement plus que 60% du Pb présent dans les sédiments étudiés a également assuré une première estimation de l'ampleur du risque que présente le Pb dans ces sédiments pour l'écosystème et pour l'Homme. En effet, en adoptant l'hypothèse qui considère que la fraction du Pb rapidement mobilisable est la plus biodisponible, nous avons classé les sédiments selon l'ordre suivant: Selaata > Akka > Dora ; le Pb à Selaata présentant le risque environnemental le plus important. L'analyse des isotopes stables du Pb dans les extraits d'EDTA a clairement montré que le Pb extrait est moins radiogénique que le Pb non extrait par EDTA. Ceci suggère que la fraction anthropique du plomb est plus sujette à la mobilisation que la fraction naturelle et que par la suite cette fraction présente plus de risque pour l'Homme.

L'étude de la **distribution du mercure** (HgT) et de son **espèce** la plus **toxique,** le méthylmercure (MeHg), qui a fait l'objet de l'article intitulé *"Mercury and methylmercury distributions in the sediments of three contrasting sites on the Lebanese coast, Eastern Mediterranean"* a permis de déterminer l'ampleur de la contamination en Hg au niveau des sites Akkar, Dora et Selaata. Malgré les faibles teneurs de HgT (0.01 - 0.03 µg g^{-1}) détectées à Akkar, une contamination diffuse de Hg d'origine anthropique a été mise en évidence dans les couches sédimentaires superficielles. Des concentrations élevées en Hg, typiques d'un milieu contaminé, ont été détectées à Dora (0.1- 0.6 µg g^{-1}) montrant l'impact des multiples sources de pollution urbaines et industrielles présentes dans cette région. Les profils de Hg à Selaata dont les teneurs varient entre 0.02 et 0.06 µg g^{-1} montrent un enrichissement superficiel (au niveau des 7 cm superficiels) qui semble être lié aux modifications des rejets liés aux changements dans le processus de fabrication appliqué dans l'usine des engrais chimiques. En

dépit de faibles concentrations en MeHg dans la phase solide (0.03-0.5 ng g^{-1}), le dosage du MeHg dissous dans les eaux interstitielles et la couche d'eau sus-jacente aux sédiments de Selaata et Dora nous a permis de calculer les flux diffusifs de mercure méthylé des couches sédimentaires superficielles vers la colonne d'eau (1.7 et 4.8 pmol m^2 j^{-1} respectivement). Ce flux de MeHg ainsi que les concentrations de cette même espèce chimique dans les sédiments sont susceptibles de contaminer les organismes marins du littoral.

En termes d'applications pratiques notre travail débouche sur les conclusions et recommandations suivantes.

1. L'analyse des sédiments des baies d'Akkar, Dora et Selaata a mis en évidence des contaminations importantes de ces deux derniers sites par les ETM (ex. Cd, Ni, V à Selaata, Hg, Pb, Cr, Cu, Zn et Ag à Dora).

2. La prise en compte de la nature des sédiments (granulométrie, minéralogie, composition en éléments majeurs) permet d'affiner leur utilisation en terme d'indicateur de contamination par une approche que l'on peut qualifier de « géochimique ». En effet, même si les concentrations mesurées excèdent rarement des niveaux réglementaires, à l'instar des standards de qualité sédimentaire pour certains états des Etats-Unis d'Amérique (WDOE, 1995[2]) ou des standards de dragage élaborés en France (GEODRISK[3]), l'approche géochimique a permis de mettre en évidence des influences anthropiques dans des sédiments présentant de par leur contexte sédimentologique des concentrations en ETM faibles (exemple du Pb à Akkar). Cette démarche peut servir de base à des études d'impact localisé. Elle serait difficile à mettre en œuvre dans le cadre d'un programme de **suivi spatial** de la contamination, pour lequel les bioindicateurs quantitatifs semblent un meilleur instrument (Nakhlé *et al.*, 2006).

3. De plus, les conditions locales de dépôts (en particulier l'érosion et/ou le mélange) ne permettent pas de dater les sédiments par des techniques courantes; en conséquence l'utilisation de carottes sédimentaires pour le **suivi temporel** de la contamination le long des côtes libanaises s'avère difficilement réalisable.

4. Les études de spéciation et de mobilité potentielle ont montré qu'une fraction significative des ETM de la phase sédimentaire pouvait être mobilisée et contaminer les organismes littoraux. Ces techniques sont applicables dans une démarche d'**analyse de risques**. En effet, la contamination urbaine et industrielle par le Hg, le Pb et le Cd des sédiments de Dora et de Selaata peut, suite à des changements de pH, de conditions redox ou en présence de ligands

[2]Sediment quality guidelines (USA-EPA) by WDOE (Washington State Department of Ecology). 1995. Sediment management standards. Olympia, WA: Chapter 173-204-320 WAC.
[3]Geodrisk. http://www.quae.com/livre/?GCOI=27380100060040

organiques, jouer un rôle de sources d'espèces toxiques pour les organismes marins et pour l'Homme.

Comme perspectives à notre travail, qui constitue un pas de plus vers la création d'un réseau national d'observation de la qualité des eaux littorales libanaises (RNOL), nous proposons un complément au volet « suivi » (basé sur l'utilisation des bioindicateurs quantitatifs) sous forme d'un volet « études d'impact » qui consisterait (en d'autres actions):

- à appliquer l'approche « géochimique » à d'autres zones de la côte libanaise, notamment aux sédiments voisins de dépotoirs côtiers comme celui de Saida qui, de temps à autres, libère dans les eaux avoisinantes d'énormes quantités de déchets d'origines diverses et celui de Tripoli qui reçoit toujours des tonnes de déchets,
- à élargir la zone de sédiments étudiés à Selaata afin de déterminer l'étendu du panache de phosphogypse qui couvre ces dépôts et par la suite d'essayer de trouver des solutions à cette contamination chimique,
- à approfondir cet aproche par des études mécanistiques, par un contrôl du pH et des conditions redox lors de l'échantillonnage des sédiments et par une étude de l'influence de ces conditions sur la fraction mobile des ETM,
- à mesurer les isotopes stables du Pb sur des particules émises par les centrales thermiques, les industries de ciments, les échappements des véhicules et aussi sur le Pb dans les eaux côtières et dans l'air des villes à fortes concentrations urbaines, ce qui nous permettra d'appréhender avec plus de pertinence l'impact des activités anthropiques sur le cycle géochimique du Pb au Liban,
- à compléter l'étude du risque que posent les ETM pour l'écosystème par des mesures des teneurs de Hg, de MeHg, de Pb et de Cd dans les organismes marins en particulier des espèces benthivores ce qui pourra nous donner une évaluation plus précise de la biodisponibilité de ces éléments et espèces toxiques,
- à noter aussi que des études semblables sur les contaminants organiques seraient aussi nécessaires sur le littoral libanais où pesticides et hydrocarbures sont déversés.

Finalement, il s'avère très important de signaler qu'un contrôle des apports à la mer d'origine atmosphérique, fluvial, urbaine et industrielle est nécessaire. Ceci d'autant plus que les sédiments littoraux constituent une source secondaire de contaminants chimiques pour les réseaux trophiques côtiers, provocant ainsi des effets toxiques chez les consommateurs de produits marins.

Références bibliographiques

Abboud-Abi Saab M., 1985. Contribution à l'étude des populations microplanctoniques des eaux côtières libanaises (Méditerranée Orientale). Thèse à l'Université d'Aix-Marseille II. 281p.

Abboud-Abi Saab M. et Atallah A., 1996. Impact de plusieurs sources de pollution sur les populations microplanctoniques des eaux côtières de Batroun. *Leb. Sci. Res. Rep.*, **1**(1): 51-61.

Abboud-Abi Saab M., Slim K. et Andary R., 2002. Contribution à l'étude physico-chimique et biologique du fleuve Nahr El Jawz et son apport nutritif au milieu marin. *Hannon*, **XXV**: 105-128.

Abdel-Rahman A. et Nader F., 2002. Characterization of the Lebanese Jurassic-Cretaceous carbonate stratigraphic sequence: a geochemical approach. *Geol. J.*, **37**: 69-91.

Abi-Ghanem C., Chiffoleau J.F., Bermond A., Nakhlé K., Borschneck D. et Cossa D., 2008. Lead and its isotopes in the sediment of three sites of the Lebanese coasts: Estimation of contamination sources. *App. Geochem.*, soumis.

Ackermann F., Bergmann M. et Schleichert G.U., 1983. Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments- a question of grain size: <20 µm versus < 60µm. *Environ. Technol. Lett.*, **4**: 317-328.

Adriano D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments. 2nd edition. New York: Springer.

Alexander C.R., Smith R.G., Calder F.D., Schropp S.J. et Windom H.L., 1993. The historical record of metal enrichment in two Florida estuaries. *Estuaries*, **16**: 627-637.

Al-Hajj Z. et Muscat C., 2000. From Europe to the Mediterranean. A Greenpeace report focusing on pollution by the fertilizer industry and the shift of such dirty technologies from Europe to developing countries in the Mediterranean. 28p.

Allard B. et Arsenie I., 1991. Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system- an important process for the mercury cycle. *Wat. Air Soil Poll.*, **56**: 457-464.

Alleman L., 1997. Apport des isotopes stables du plomb au suivi des trace métalliques en méditerranée et en atlantique nord. Thèse à l'Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille III, 258p.

Alli A., Jaffe R. et Jones R., 1994. Analysis of organomercury compounds in sediments by capillary GC with atomic fluorescence detection. *J. High Resol. Chromatogr.*, **17**: 745-748.

Amiard J.C., Amiard-Triquet C. et Metayer C., 1982. Distribution de quelques métaux (Cd, Pb, Cu, Zn) chez les organismes vivants de l'estuaire de la Loire et des zones côtières adjacentes. *Bull. Soc. Nat. Ou. Fr.*, **4**: 153-168.

Anderson I., Parkman H. et Jernelov A., 1990. The role of sediments as sink or source for environmental contaminants: a case study of mercury and chlorinated organic compounds. *Limnologica*, **20**: 347–359.

Anikiyev V.V., Perepelista S.A. et Shumilin Y.N., 1993. Effects of man-made and natural sources on the heavy-metal patterns in bottom sediments in the Gulf of Peter the Great, Sea of Japan. *Geokhimiya*, **9**: 1328-1340.

Appleton J.D., Weeks J.M., Calvez J.P.S. et Beinhoff C., 2006. Impacts of mercury contaminated mining waste on soil quality, crops, bivalves, and fish in the Naboc River area, Mindanao, Philippines. *Sci. Tot. Environ.*, **354**: 198-211.

Archere F. C. et Hodgson I. H., 1987. Total and extractable trace element contents of soils in England and Wales. *J. Soil Science*, **38**: 421-432.

Aston S.R. et Fowler S.W., 1985. Mercury in the open Mediterranean: Evidence of contamination? *Sci. Tot. Environ.*, **43**: 13-26.

Audry S., 2003. Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluviatil anthropisé Lot-Garonne-Gironde. Thèse à l'Université Bordeaux I. 413 p.

Bacci E., 1989. Mercury in the Mediterranean. *Mar. Poll. Bull.*, **20**: 59-63.

Bacon J.R., Farmer J.G., Dunn S.M., Graham C.G. et Vinogradoff S.I., 2006. Sequential extraction combined with isotope analysis as a tool for the investigation of lead mobilisation in soils: Application to organic-rich soils in an upland catchment in Scotland. *Environ. Poll.*, **141**: 469-481.

Baize D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). (ed. INRA). 406p.

Baize D., Deslais W., Bourennane H. et Lestel L., 2001. Etude et gestion des sols, vol. **8**, p. 167.

Baldi F., Bargagli R., Focardi S. et Fossi C., 1983. Mercury and chlorinated hydrocarbons in sediments from the bay of Naples and adjacent marine areas. *Mar. Poll. Bull.*, **14**: 108-111.

Baldi F., Parati F., Semplici F. et Tandoi V., 1993. Biological removal of inorganic Hg(II) as gaseous element Hg(0) by continuous culture of a Hg-resistant Pseudomonas-Putida strain FB-1, *Wor. J. Microbiol. Biotechnol.*, **9**: 275-279.

Bannerman W., Potin-Gautier M., Amoureux D., Tellier S., Rambaud A., Babut M., Adimado A. et Beinhoff C., 2003. Mercury and arsenic in the gold mining regions of the Ankobra River basin in Ghana. *J. Phys. IV Fr.*, **107**: 107-117.

Bargagli R., Monaci F. et Bucci C., 2006. Soil Biology & Biochemistry, doi: 10.1016/ j.soilbio.2006.08.005.

Bayens W., Leemakers Molina R., Holsbeek L. et Joiris C.R., 1999. Investigation of headspace and solvent extraction methods for the determination of dimethyl- and monomethylmercury in environmental matrices. *Chemosphere*, **39**: 1107-1117.

Beauchemin D., Siu K.W.M. et Berman S.S., 1988. Determination of Organomercury in Biological Reference Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry using Flow Injection Analysis. *Anal. Chem.*, **60**: 2587-2590.

Beldowski J. et Pempkowiak J., 2003. Horizontal and vertical variabilities of mercury concentration and speciation in sediments of the Gdansk Basin, Southern Baltic Sea. *Chemosphere*, **52**: 645-654.

Benes P. et Havlik B., 1979. Speciation of mercury in natural waters. In *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, (ed. J.O. Nriagu), Elsevier, Amsterdam.

Benoit J.M., Gilmour C.C., Mason R.P. et Riedel G.S., 1998. Behavior of mercury in the Patuxent River estuary. *Biogeochemistry*, **40**: 249-265

Benoit J.M., Gilmour C.C., Mason R.P. et Heyes A., 1999. Sulfate controls on mercury speciation and bioavailability to methylation bacteria in sediment pore waters. *Environ. Sci. Technol.*, **33**: 951-957.

Benoit J.M., Gilmour C.C. et Mason R.P., 2001. The influence of sulfide on solid-phase mercury bioavailability for methylation by pure cultures of *Desulfulfobulbus propionicus*. *Environ. Sci. Technol.*, **35**: 127-132.

Bermond A. et Malenfant C., 1990. Estimation des cations métalliques lies à la matière organique à l'aide de réactifs chimiques: approche cinétique. *Sci. Sol*, **28** (1): 43-51.

Bermond A., Yousfi I. et Ghestem J.P., 1998. Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils. *Analyst*, **123**: 785.

Bermond A., Varrault G., Sappin-Didier V. et Mench M., 2005. A kinetic approach to predict soil trace metal bioavailability: preliminary results. *Plan. Soil.*, **275**: 21-29.

Berner R.A., 1980. Early Diagenesis: A Theoretical Approach. Princeton Univ. Press, Princeton, NJ. (cited by Ogrinc *et al.*, 2007).

Bernhard M. et Renzoni A., 1977. Mercury concentration in Mediterranean marine organisms and their environment: natural and anthropogenic origin. *Thalassia Jugoslavica*, **13**: 265-300.

Berzas Nevado J.J., Martin-Doimeadios R.C.R., Bernardo F.J.G. et Moreno M.J., 2008. Determination of monomethylmercury in low- and high-polluted sediments by microwave extraction and gas chromatography with atomic fluorescence detection. *Anal. Chim. Acta*, **608**: 30-37.

Beydoun Z.R., 1976. Observations on geomorphology, transportation, and distribution of sediments in Western Lebanon and its continental shelf and slope regions. *Mar. Geol.*, **21** (14): 311-324.
Biester H. et Nehrke G., 1997. Quantification of mercury in soils and sediments - acid digestion versus pyrolysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **358**: 446-452.
Biester H. et Scholz C., 1997. Determination of Mercury phases in Contaminated Soils - Hg-Pyrolysis versus Sequential Extractions. *Environ. Sci. Technol.*, **31**: 233-239.
Biester H. et Zimmer H., 1998. Solubility and Changes of Mercury Binding Forms in Contaminated Soils after Immobilization Treatment. *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 2755-2762.
Biester H., Gosar M. et Müller G., 1999. Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine. *J. Geochem. Explor.*, **65**: 195-204.
Biester H., Gosar M. et Covelli S., 2000. Occurrence and Fractionation of Mercury Species Derived from Dumped Mining Residues in Sediments of the Idrija Mining Area. *Environ. Sci. Technol.*, **34**: 3330-3336.
Biester H., Kilian R., Franzen C., Mangini A., Shotyk W. et Schöler H.-F., 2002. Elevated mercury accumulation in a peat bog of the Magellanic Moorlands, Chile (53°S) – an anthropogenic signal from the Southern Hemisphere. *Earth Planet. Sci. Let.*, **201**: 609-620.
Bloom N.S., 1989. Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with atomic fluorescence detection. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **46**: 1131-1140.
Bloom N.S., 1992. On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue. *Can. J. Fish. Aqua. Sci.*, **49**: 1010-1017.
Bloom S. N., Colman A. J. et Barber L., 1997. Artifact formation of methyl mercury during aqueous distillation and alternative techniques for the extraction of methyl mercury from environmental samples. *Anal. Bioanal. Chem.*, **358**: 371-377.
Bloom N.S., Gill G.A., Capellino S., Dobbs C., McShea L., Driscoll C., Mason R. et Rudd J., 1999. Speciation and cycling of mercury in Lavaca Bay. *Environ. Sci. Technol.*, **33**: 7-13.
Bloom N.S. et Katon J., 2000. Online pdf report with file name 'EPAMines'.
Bloom S. N., Preus E., Katon J. et Hiltner M., 2003. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Anal. Chim. Act*a, **479**: 233-248.
Bogle E.W. et Nichol I., 1981. Metal transfer, partition and fixation in drainage waters and sediments in carbonate terrain in southeastern Ontario**.** *J. Geochem. Explor.*, **15**: 405-422.
Bordas F. et Bourg A.C.M., 1998. Effect of complexing agent (EDTA and ATMP) on the remobilization of heavy metals from polluted river sediment. *Aqu. Geochem.*, **4**: 201-214.
Borg H. et Jonsson P., 1996. Large-scale metal distribution in Baltic Sea sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, **32**: 8-21.
Borggaard O.K., 1979. Selective extraction of amourphous iron oxides by EDTA from a Danish sandy loam. *J. Soil Sci.*, **30**: 727-734.
Bothner M.H., Jahnke R.A., Peterson M.L. and Carpenter R., 1980. Rate of mercury loss from contaminated estuarine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**: 273–285.
Boussard M., 2006. "Dynamique du mercure dans un sol industriel de la plaine de la Crau: étude en conditions contrôlées des mécanismes de circulation en phases aqueouse et gazeuse. Thèse a l'Université des sciences d'Aix-Marseille III.
Bowen H., 1979. Environmental chemistry of the elements, Academic Press, New York.
Bowles K.C. et Apte S.C., 2000. Determination of methylmercury in sediments by steam distillation/aqueous-phase ethylation and atomic fluorescence spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **419**: 145- 151.
Boylan HM, Ronning TA, DeGroot RL, Kingston HM., 2000. Field analysis using Method 7473: Minimizing the cost of mercury cleanup. *Environ. Test. Anal.*, **9**: 8-10.

Brown E., Colling A., James R., Park D., Philips J., Rothery D. et Wright J., 1989. Marine biogeochemical cycles. (ed. The Open University, Walton Hall), Milton Keynes, MK7 6AA, England. 122p.

Buccolieri A., Buccolieri G., Cardellicchio N., Dell' Atti A., Di Leo A. et Maci A., 2006. Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Mar. Chem.*, **99**: 227-235.

Bulska E., Baxter D.C. et Frech W., 1991. Capillary column gas chromatography for mercury speciation. *Anal. Chim. Acta.*, **12**: 545-554.

Bureau d'Etudes Hydrauliques et Techniques, 1995. Note de synthèse, République Libanaise, Ministère des ressources hydrauliques et électriques, 52p.

Burdige J.D., 2006. Geochemistry of marine sediments. Princeton university press. Princeton and Oxford. 609 p.

Cai Y., Jaffe R., Alli A. et Jones R.D., 1996. Determination of organomercury compounds in aqueous samples by capillary gas chromatography-atomic fluorescence spectrometry following solid-phase extraction. *Anal. Chim. Acta*, **334**: 251-259.

Cai Y., Jaffé R. et Jones R., 1997. On the occurrence of ethylmercury in the Florida Everglades. *Environ. Sci. Technol.*, **31**: 302-305.

Callender E., 2003. Heavy metals in the environment - Historical Trends, pp.67-106. In *Environmental Geochemistry* (ed. B.S. Lollar) Vol. 9 *Treatise on Geochemistry* (eds. H.D. Holland and K.K. Turekian), Elsevier-Pergamon, Oxford.

Canario J., Antunes P., Lavrado J. et Vale C., 2004. Simple method for monomethylmercury determination in estuarine sediments. *Trends Anal. Chem.*, **23**: 799-806.

Cardoso Fonseca E. et Martin H., 1986. The selective extraction of Pb and Zn in selected mineral and soils samples, application in geochemical exploration (Portugal). *J. Geochem. Explor.*, **26**: 231-248.

Castelle S., Schafer, J., Blanc,G., Audry S., Etcheber H. et Lissalde J.-P., 2007. 50-year record and solid state speciation of mercury in natural and contaminated reservoir sediment. *App. Geochem.*, **22**: 1359-1370.

CDR/ ECODIT-IAURIF, 1997. Council for Development and Reconstruction. Regional environmental assessment report on the coastal zone of Lebanon. Final report. Prepared by ECODIT/ IAURIF.

CDR/ ECODIT-IAURIF, 2001. Council for Development and Reconstruction. State of the environment report. Prepared by ECODIT/ IAURIF.

Cela R., Lorenzo R.A., Rubi E., Botana A., Valino M., Casais M.C., Garcia M.S., Mejuto M.C. et Bollain M.H., 1992. Mercury speciation in raw sediments of the Pontevedra estuary (Galacia-Spain). *Environ. Technol.*, **13**: 11-22.

Chandler A.J., 1996. Characterising cadmium in municipal solid waste, sources of cadmium in the environment, Inter-Organisation programme for the sound management of chemicals (IOMC), Organisation for economic co-operation and development (OECD), Pads, France. (https: //www.cadmium.org/env_emi.html).

Chao T.T. et Theobald P.K.J., 1976. The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration. *Econom. Geol.*, **71**: 1560-1569.

Chen S.-Y., Liou C.-N. et Lin J.-G., 1998. The influence of nitrilotriacetic acid (NTA) on metal mobilization from a contaminated river sediment. *Pergamon*, **37**: 47-54.

Chester R., 2000. Marine geochemistry, 2nd edn. Oxford, Malden.

Chiffoleau J.-F., Auger D., Boutier B., Rozuel E. et Truquet I., 2003. Dosage de certains métaux dans les sédiments. Série : *Méthodes d'analyse en milieu marin*, (ed. Ifremer). No ISSN 1637-1844. 45p.

Chizhikov D.M., 1966. Cadmium. Pergamon Press. London. 276 p.

Choe K.-Y., Gill G.A., Lehman R.D., Han S., Heim W.A. et Coale K.H., 2004. Sediment-water exchange of total mercury and monomethyl mercury in the San Francisco Bay-Delta. *Limnol. Ocean.*, **49**: 1512-1527.

Choi S.C. et Bartha R., 1994. Environmental factors affecting mercury methylation in estuarine sediments. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **53**: 805-812.
Chow J., Snyder C. et Earl J., 1975. Isotope ratios of lead as pollutant source indicators. IAEA-SM 191, pp.95-108.
Clark M.W., Davies-McConchie F., McConchie D. et Birch G.F., 2000. Selective chemical extraction and grainsize normalization for environmental assessment of anoxic sediments: validation of an integrated procedure. *Sci. Tot. Environ.*, **258** : 149-170.
Gobeil C. et Cossa D., 1993. Mercury in sediments pore water in the Laurentian Trough. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **50**: 1794- 1800.
Compeau G.C. et Bartha R., 1985. Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment. *Appl. Environ. Microbiol.*, **50**: 498-502.
Cooper D.C. et Morse J.W., 1998. Extractibility of metal sulfide minerals in acidic solutions: application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **32** : 1076-1078.
Cossa D. et Lassus P., 1989. Le cadmium en milieu marin, biogéochimie et écotoxicologie, (ed. IFREMER). No 16-1989. 111p.
Cossa D., Elbaz-poulnichet F., Gnassia-Barelli M. et Roméo M., 1993. Le Plomb en milieu marin, biogéochimie et écotoxicologie, (ed. IFREMER.). No 3-1993. 76p.
Cossa D., Coquery M., Gobeil C. et Martin J.M., 1996. Mercury flux at the ocean margins, pp. 229-248. In *Global and Regional mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*, vol. 21, (eds. W. Baeyens, R. Ebinghaus et O. Vasiliev), Kluwer, Boston.
Cossa D., Martin J-M, Takayangi K. et Sanjuan J., 1997. The distribution and cycling of mercury species in the Western Mediterranean. *Deep-Sea Res. II*, **44**: 721-740.
Cossa D. et Gobeil C., 2000. Mercury speciation in the Lower St. Lawrence estuary. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **57**: 138-147.
Cossa D., Coquery M., Nakhlé K. et Caisse D., 2002. Dosage du mercure total et du monométhylmercure dans les organismes et les sédiments marins. Méthodes d'analyse en milieu marin, (ed. Ifremer et ministère de l'Ecologie et du Développement durable), 26p.
Cossa D., Averty B., Bretaudeau J. et Sénard A. S., 2003. Spéciation du mercure dissous dans les eaux marines. Dosage du mercure total, gazeux, réactif, mono et diméthylmercure. Méthodes d'analyse en milieu marin, (ed. Ifremer et ministère de l'Ecologie et du Développement durable), 27p.
Cossa D. et Coquery M., 2005. The Mediterranean mercury anomaly, a geochemical or a biological issue, in: Saliot, A. (Ed.), The Mediterranean Sea. Handbook of Environmental Chemistry, vol. V. Springer, pp. 177-208.
Cossa D., 2006. Les éléments traces en milieu marin. Assurance de qualité des mesures, rôle et comportement géochimique et contamination. Intechmer 2005-2006. 89p.
Covelli S., Faganeli J., Horvat M. et Brambati A., 1999. A porewater distribution and benthic flux measurements of mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Est. Coast. Shelf Sci.*, **48**: 415-428.
Covelli S., Faganelli J., Horvat M. et Brambati A., 2001. Mercury contamination of coastal sediments of long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *App. Geochem.*, **16**: 541-558.
Cowan C.E., Zachara J.M. et Resch C.T., 1991. Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline–earth elements. *Environ. Sci. Technol.*, **25**: 437–446.
Craig P.J. et Moreton P.A., 1984. The role of sulphide in the formation of dimethylmercury in the environment. *Mar. Poll. Bull.*, **15**: 406-408.
Crank J., 1976. The Mathematics of Diffusion, 2nd ed., Oxford University Press, London.
Cuong D.T. et Obbard J.P., 2006. Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure. *Appl. Geochem.*, **21** (8): 1335–1346.

Daeron M., 2005. Rôle, cinématique et comportement sismique à long terme de la faille de Yammouneh. Thèse à l'Institut de Physique du Globe de Paris. 180p.
Davis A.P. et Singh I., 1995. Washing of zinc (II) from contaminated soil column. *J. Environ. Engin.*, **121** (2): 174-185.
Davis A. et Upadhyaya M., 1996. Desorption of cadmium from goethite (α-FeOOH). *Wat. Res.*, **30**(8): 1894–1904.
Dames J. et Moore M., 1994. Environmental and geotechnical assessment, Normandy landfill, Final report. Council for development, Government of Lebanon.
Daniel J.S., Yaacov N et Galili E., 1998. Clay mineral distributions to interpret Nile cell provenance and dispersal: III. Offshore margin between Nile delta and northern Israel. *J. Coas. Res.*, **14** (1): 196-217.
Darwish T.M. et Zurayk R.A., 1997. Distribution and nature of Red Mediterranean soils in Lebanon along on altitude sequence. *Cantena*, **28**: 191-202.
Daskalakis K. et O'Conner T., 1995. Normalization and elemental sediment contamination in the coastal United States. *Environ. Sci. Technol.*, **29**: 470-477.
Dassenakis M., Degaita A. et Scoullos M., 1995. Trace metals of a Mediterranean estuary affected by human activities (Acheloos river estuary, Greece). *Sci. Tot. Environ.*, **168**: 19-31.
Degryse F., Smolders E. et Merckx R., 2006. Labile Cd complexes increase Cd availability to plants. *Environ. Sci. Technol.*, **40**: 830-836.
Delft W.V. et Vos G., 1988. Comparison of digestion procedures for the determination of mercury in soils by cold-vapour atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **209**: 147-156.
Denkor A.K., Bonzongo J.C., Nertey V.K. et Adotey D.K., 2006. Mercury in different environmental compartments of the Pra River Basin, Ghana. *Sci. Tot. Environ.*, **368**: 164-176.
Di Guilio R.T. et Ryan E.A., 1987. Mercury in soils, sediments, and clams from a North Carolina peatland. *Wat. Air Soil Poll.*, **33**: 205-219.
Di Leonardo R., Tranchida G., Bellanca A., Neri R., Angelone M. et Mazzola S., 2006. Mercury levels in sediments of central Mediterranean Sea: A 150+ year record from box-cores recovered in the Strait of Sicily. *Chemosphere*, **65**: 2366-2376.
Diego A., Tseng C.M., Stoichev T., Amoroux D. et Donard O.F.X., 1998. Interferences during mercury speciation determination by volatilization, cryofocusing, gas chromatography and atomic absorption spectroscopy: comparative study between hydride generation and ethylation techniques**.** *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **13**: 623-629.
Dmytriw R., Muci A., Lucotte M. et Pichet P., 1995. The partitioning of mercury in the solid components of dry and flooded forest soils and sediments from a hydroelectric reservoir, Quebec (Canada). *Wat. Air Soil Poll.*, **80**: 1099-1103.
Drott A., Lambertsson L., Bjorn E. et Skyllberg U., 2008. Do Potential Methylation Rates Reflect Accumulated Methyl Mercury in Contaminated Sediments? *Environ. Sci. Technol.*, **42**: 153-158.
Dubertret L., 1945. Géologie du site de Beyrouth avec carte géologique au 1/20000e. 52p.
Dubertret L., 1955. Carte Géologique du Liban au 1/200000e. République libanaise, ministère des travaux publics.74p.
Dyrssen D. et Kremling K., 1990. Increasing hydrogen sulfide concentration and trace metal behavior in the anoxic Baltic water. *Mar. Chem.*, **30**: 193-204.
Ebinghaus R., Turner R.R., de Lacerda L.D., Vasiliev O. et Salomons W., 1999. Mercury Contaminated Sites, Springer, p. 37.
Eiden R., Falter R., Agustin-Castro B. et Schöler H.F., 1997. Distillation, on-line RP C18 preconcentration and HPLC-UV-PCO-CVAAS as a new combination for the determination of methylmercury in sediments and fish tissue. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357**: 439-441.
Elias A., 2006. Le chevauchement de Tripoli-Saida: croissance du Mont-Liban et risque sismique. Thèse à l'Institut de Physique du Globe de Paris, Paris. 231p.

Elias A., Tapponnier P., Singh S., King G.C.P., Briais A., Daeron M., Carton H., Sursock A., Jacques E., Jomaa R. et Klinger Y., 2007. Active thrusting offshore Mount Lebanon: source of the tsunamigenic A.D. 551 Beirut-Tripoli earthquake. *Geology*, **35** (8): 755-758.

El Kareh G., 1981. Le Nil et les sédiments côtiers du Liban. Annales de Géographie, Faculté des Lettres et des Sciences Humaines, **2:** 69-96.

El Kareh G., 1984. Contribution à l'étude des sédiments côtiers du Liban (essai de corrélation des paramètres granulométriques). Thèse à l'Institut National Polytechnique de Lorraine. 561p.

El-Fadel M., Khoury R., Abou Ibrahim A., Zeinati M., Sbayti H. et Bou Zeid E., 2000. Preliminary Characterization of Lebanese Coastal Waters. Report submitted to USAID.

Emery K.O., Heezen B.C. et Allan T.O., 1966. Bathymetry of the Eastern Mediterranean sea. *Deep-Sea Res.*, **13**: 173-192.

Emelyanov E.M. et Shimkus K. M., 1986. Geochemistry and sedimentology of the Mediterranean Sea. D. Riedel Publ. Co. Dordrecht, Holland, 553p.

Emteborg H., Björklund E., Ödman F., Karlsson L., Mathiasson L., Frech W. et Baxter C.D., 1996. Determination of methylmercury in sediments using supercritical fluid extraction and gas chromatography coupled with microwave-induced plasma atomic emission spectrometry. *Analyst*, **121**:19-29.

Environmental Protection Agency, 1999. Appendix E contaminat persistence and mobility factor http://www.epa.gov/safewater/uic/classv/pdfs/appe.pdf

Erel Y., Veron A. et Halicz L., 1997. Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**: 4495-4505.

Evans D.W., 1977. Exchanges of manganese, iron, copper, and zinc between dissolved and particulate forms in the New Port River Estuary, North Carolina. Thèse à l'Université d'Oregon State. 218p.

Fabri D., Gemelli S., Lagnone L., Miserocchi S., Trombini C. et Vassura I., 2001 Anthropogenically derived mercury in sediments of Pialassa Baiona, Ravenna, Italy. *Annali di Chimica*, **91**: 563-575.

Fabbri D., Lombardo M., Trombini C., Vassura I., Zavoli E. et Horvat M., 2001 Mercury Contamination Of A Coastal Lagoon **(**Pialassa Baiona**,** Ravenna**,** Italy**).** *RMZ- Mater Geoenviron.*, **48**: 186-192.

Fakhri M., 2005. Interactions de deux sources continentales, naturelle et anthropogénique, sur les carctéristiques physico-chimiques et biologiques du milieu marin de Batroun au Liban Nord (Méditerranée Orientale). Thèse à l'Université de la Méditerranée (Aix Marseille II). 275p.

Falter R., Hintelmann H. et Quevauviller P., 1999. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol, and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). *Chemosphere*, **39**: 1039-1049.

Fan W. et Wang W.-X., 2001. Sediment geochemical controls on Cd, Cr, and Zn assimilation by the clam *Ruditapes philippinarum*. *Environ. Toxicol. Chem.*, **20**: 2309- 2317.

Fan W., Wang W.-X., Chen J., Li X. et Yen Y.-F., 2002. Cu, Ni, and Pb speciation in surface sediments from a contaminated bay of northern China. *Mar. Poll. Bull.*, **44**: 816-832.

Fangueiro D., Bermond A., Santos E., Carapuca H. et Duarte A., 2002. Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: search for optimal experimental conditions. *Anal. Chim. Acta*, **459**: 245-256.

Fangueiro D., 2004. Métodos de Fraccionamento de Metais Vestigiais em Aguas e Sedimentos Estuarinos. Thèse à l'Université de Aveiro Departemento de Quimica. 265 p.

Fangueiro D., Bermond A., Santos E., Crapuca H. et Duarte A., 2005. Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. *Talanta*, **66**: 844-857.

Fernández-Martínez R. et Rucandio M.I., 2003. Study of extraction conditions for the quantitative determination of Hg bound to sulfide in soils from Almaden (Spain). *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**: 1089-1096.
Fernández-Martínez R., Loredo J., Ordonez A., and Rucandio M.I., 2006. Physicochemical characterization and mercury speciation of particle-size soil fractions from an abandoned mining area in Mieres, Asturias (Spain). *Environ. Poll.*, **142**: 217-226.
Ferrand J.L., 1996. Etude isotopique du cycle géochimique du plomb anthropique et naturel en milieux marin et cotiers. Thèse à l'Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille (d'Aix-Marseille III). 214p.
Ferrand J.L., Hamelin B. et Monaco A., 1999. Isotopic tracing of anthropogenic Pb inventories and sedimentary fluxes in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). *Cont. Shel. Res.*, **19**: 23-47.
Fiedler H.D., López-Sánchez J.F., Rauret G., Quevauviller Ph., Ure A.M. et Muntau H., 1994. Study of the stability of extractable trace metal contents in a river sediment using sequential extraction. *Analyst*, **119**:1109-1114.
Filepek L.H. et Theobald P.K., 1981. Sequential extraction techniques applied to porphyry copper deposits in the basin range province. *J. Geochem. Explor.*, **14**: 155-174.
Filippelli M., 1987. Determination of trace amounts of organic and inorganic mercury in biological materials by graphite furnace atomic absorption spectrometry and organic mercury speciation by gas chromatography. *Anal. Chem.*, **59**: 116-118.
Filippelli M., 1999. Feasibility study for a BCR sediment methyl mercury reference material production. *Chemosphere*, **39**: 1199-1210.
Finney B.P. et Huch C.A., 1989. History of metal pollution in the southern California Bight: an update. *Environ. Sci. Technol.*, **23**: 294-303.
Fitzgerald W.F. et Clarkson T.W., 1991. Mercury and monomethylmercury—present and future concerns, *Environ. Heal. Perspect.*, **96** : 159–166.
Fitzgerald W. F., Mason R.P. et Vandal G.M., 1991. Atmospheric cycling and air-water exchange of mercury over mid-continental lacustrine regions. *Wat. Air Soil Poll.*, **56**: 745-767.
Fitzgerald W. F. et Mason R.P., 1997. Biogeochemical cycling of mercury in the marine environment. In *Metal ions in biological systems*, pp. 53-111, Vol. 34: *Mercury and its effect on environment and biology*, (eds. A. Sigel et H. Sigel), Marcel Dekker Inc., New York.
Fitzgerald W.F., Engstrom D.R., Mason R.P. et Nater E.A., 1998. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environ. Sci. Technol.*, **32**:1-7.
Fitzgerald W. F.et Lamborg C. H., 2004. Geochemistry of mercury in the environment, pp.107-148. In *Environmental geochemistry* (ed. B.S. Lollar), *Treatise on geochemistry*, Vol. 9 (eds. H. D. Hollet et K.K. Turekian), Elsevier-Pergamon, Oxford.
Fitzgerald W. F., Lamborg C. H. et Hammerschmidt C.R., 2007. Marine biogeochemical cycling of mercury. *Chem. Rev.*, **107**: 641-662.
Flegal A.R. et Patterson C.C., 1983. Vertical concentration profiles of lead in the central Pacific at 15°N and 20 °S. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **64**: 19–32.
Fleming J.E., Erin Mack E., Green G. P. et Nelson C.D., 2006. Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. *App. Environ. Microbiol.*, **72**: 457-464.
Förstner U., 1983. In I. Thornton (Ed.), Applied Environmental Geochemistry, Academic Press, London, p. 395
Friedlander G., Kennedy J.W., Macias E.S. et Miller J.M., 1981. Nuclear and radiochemistry, pp. 640-641, 3rd edn. Wiley, New York.
Friedman G. M. et Sanders J. E., 1978. Principles of sedimentology. (ed. J. Wiley & Sons).
Froelich P.N., Klinkhamer G.P., Bender M.L., Luedtke 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 equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**: 1075-1090.
Fuller C.C et Davis J.A., 1987. Processes and kinetics of Cd^{2+} sorption by calcareous aquifer sand. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**: 1491-1502.
Gabriel M.C. et Williamson D.G., 2004. Principal Biogeochemical Factors Affecting the Speciation And Transport of Mercury through the terrestrial environment. *Environ. Geochem. & Heal.*, **26**: 421-434.
Gagnon C., Pelletier E., Mucci A. et Fitzgerald F. W., 1996. Diagenetic behavior of methylmercury in organic-rich coastal sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **41**: 428-434.
Gallon C., Tessier A. et Gobeil C., 2006. Historical perspective of industrial lead emission to the atmosphere from a Canadian smelter. *Environ. Sci. Technol.*, **40**: 741-747.
Gatehouse S., Russell D.W. et Van Moort J.C., 1977. Sequential soil analysis in exploration geochemistry. *J. Geochem. Explor.*, **8**: 483-494.
Georges E.A., 1976. A guide to algal keys. *Br. Phycol. J.*, **11**: 49-55.
Gesamp, 1984. IMO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA/UN/UNEP, Joint group of experts on the scientific aspects of marine pollution. Review of potentially harmful substances: cadmium, lead and tin. Reports and studies No.22. Geneva: WHO, pp.10-44.
Ghestem J.P., 1997. Extraction par l'EDTA de métaux trace de sols pollués; application à l'étude de la faisabilité d'une spéciation de ces métaux. France, Thèse à l'Université de Paris 7. 157p.
Ghorra F., 1983. La pollution des eaux côtières du Liban. Thèse à l'unité d'enseignement et de recherche d'hygiène et protection de l'homme et de son environnement de l'Université Paris-Sud. 288p.
Giani M, Gabellini G., Pellegrini D., Costantini S., Beccaloni E. et Giordano R., 1994. Concentration and partitioning of Hg, Cr and Pb in sediments of dredge and disposal sites of the northern Adriatic Sea. *Sci. Tot. Environ.*, **158**: 97-112.
Gill G. A., Bloom N. S., Cappellino S., Driscoll C.T., Dobbs C., McShea L., Mason R. et Rudd J.W.M., 1999. Sediment-water fluxes of mercury in Lavaca Bay, Texas. *Environ. Sci. Technol.*, **33**: 663-669.
Gilmour C.C. et Henry E.A., 1991. Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. *Environ. Poll.*, **71**: 131-169.
Gilmour C.C., Riedel G.S., Ederington M.C., Bell J.T., Benoit J.M., Gill G.A. et Stordal M.C., 1998. Methylmercury concentrations and production rates across a trophic gradient in the northern Everglades. *Biogeochemistry*, **40**: 326-346.
Giordano R., Musmeci L., Ciaralli L., Vernillo I., Chirico M., Piccioni A. et Costantini S., 1992 Total contents and sequential extractions of mercury, cadmium, and lead in coastal sediments. *Mar. Poll. Bull.*, **24**: 350-357.
Gleyzes C., Tellier S. et Astruc M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Tr. Anal. Chem.*, **21**: 451-467.
Gobeil C. et Silverberg N., 1987. Mobility of Pb in Laurentian Trought sediments. EOS, **68**: 50p.
Gobeil C. et Cossa D., 1993. Mercury in sediments pore water in the Laurentian Trough. *Can. J. Fish. Aqu. Sci.*, **50**: 1794-1800**.**
Goedicke T.R., 1972. Submarine canyons on the central continental shelf of Lebanon. The Mediterranean Sea a natural sedimentation laboratory. (ed. Stanley). 765p.
Goedicke T.R., 1973. Distribution of surface currents and drift along the central continental shelf of Lebanon as related to pollution. Rep. C.N.R.S., Beyrouth: 3p.
Goldberg E.D., 1963. Geochronology with ^{210}Pb, pp. 121-131. In *Radioactivity Dating*. IAEA, Vienna.

Gomez Ariza J.L., Giraldez I., Snchez-Rodas E. et Morales E., 2000. Selectivity assessment of a sequential extraction procedure for metal mobility characterization using model phases. *Talanta*, **52**: 545-554.
Govindaraju K., 1989. Compilation of working values and sample description for 272 geostandars. *Geostand. Newslett.*, **13**: 1-113.
Graney J.R., Halliday A.N., Keeler G.J., Nriagu J.O., Robbins J.A. et Norton S.A., 1995. Isotopic record of lead pollution in lake sediments from the northeastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **59**: 1715-1728.
Gray E. J., Hines E. M., Higueras L. P., Adatto I. et Lasorsa K. B., 2004. Mercury speciation and microbial transformations in mine wastes, stream sediments, and surface waters at the Almadem mining district, Spain. *Environ. Sci. Technol.*, **38**: 4285-4292.
Griggs G.B., Grimanis A.P. et Grimanis M.V., 1978. Bottom sediments in a polluted marine environment, upper Saronikos Gulf, Greece. *Environ. Geol.*, **2**: 97-106.
Guevara-Riba A., Sahuquillo A., Rubio R. et Rauret G., 2004. Assessment of metal mobility in dredged harbor sediments from Barcelona, Spain. *Sci. Tot. Environ.*, **321**: 241-255.
Hady S. et Jones P., 1997. Capillary electrophoresis determination of methylmercury in fish and crab meat after extraction as the dithizone sulphonate complex. *J. Chromatogr. A*, **791**: 333-338.
Hakim B. et Karkabi S., 1988. Coloration du gouffre de Fouar Dara et de la grotte de Kassarat (casa du Metn Nord-Liban). *Al Ouat Ouate*, **3**:18-31.
Hall G.E.M. et Pelchat P., 1997. Comparison of two Reagents, Sodium Pyrophosphate and Sodium Hydroxide, in the Extraction of Labile Metal Organic Complexes. *Wat. Air Soil Poll.*, **99**: 217-223.
Hall G.E.M., Pelchat P. et Percival J.B., 2005. The design and application of sequential extractions for mercury, Part 1. Optimization of HNO_3 extraction for all non-sulphide forms of Hg. *Geochem. Explor. Environ. Anal.*, **5**: 107-113.
Halvin J.L., Westfall D.G. et Olsen S.R., 1985. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **49**: 371 (citée par Fangueiro *et al.*, 2002).
Hammerschmidt C.R. et Fitzgerald W.F., 2001. Formation of artifact methylmercury during extraction from a sediment reference material. *Anal. Chem.*, **73**: 5930-5936.
Hammerschmidt C.R. et Fitzgerald W.F., 2004. Geochemical controls on the production and distribution of methylmercury in near-shore marine sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **38**: 1487-1495.
Hammerschmidt C.R., Fitzgerald W.F., Lamborg C.H., Balcom P.H. et Vissher P.T., 2004. Biogeochemistry of methylmercury in sediments of Long Island Sound. *Mar. Chem.*, **90**: 31-52.
Hammerschmidt C.R. et Fitzgerald W.F., 2006. Methylmercury cycling in sediments of the continental shelf of southern New England. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**: 918-930.
Hamzé M., 1996. Résultats prélimentaires des examens bactériologiques des eaux de 58 sources et puits dans le nord du Liban. *Leb. Sci. Bull.*, **9**: 45-56.
Han Y., Kingston H.M., Boylan H.M., Rahman G.M.M., Shah S., Richter R.C., Link D.D. et Bhandari S., 2003. Speciation of mercury in soil and sediment by selective solvent and acid extraction**.** *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**: 428-436.
Hanson P., Evans D., Colby D. et Zdanowics V., 1993. Assessment of elemental contamination in estuarine and coastal environments based on geochemical and statistical modeling of sediments. *Mar. Environ. Res.*, **36**: 237-266.
Hanson P.J., 1997. Response of hepatic trace element concentrations in fish exposed to elemental and organic contaminants. *Estuaries*, **20**: 659-676.
Hashisho Z. et El-Fadel M., 2001. Impacts of Traffic-Induced Lead Emission on Air, Soil, and Blood Lead Levels in Beirut. Air Soil Wat. Poll., In press.

He B., Jiang G.B. et Ni Z.M., 1998. Determination of methylmercury in biological samples and sediments by capillary gas chromatography coupled with atomic absorption spectrometry after hydride derivatization and solid phase microextraction. *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**: 1141-1142.

He B. et Jiang G., 1999. Analysis of organomercuric species in soils from orchards and wheat fields by capillary gas chromatography on-line coupled with atomic absorption spectrometry after in situ hydride generation and headspace solid phase microextraction. . *Fresenius J. Anal. Chem.*, ***365****: 615-618.*

Hempel M., Hintelmann H. et Wilken E.D., 1992. Determination of organic mercury species in soils by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection. *Analyst*, **117**: 669-672.

Herut B., Hornung H., Michael D.K., Kress N. et Cohen Y., 1993. Trace metals in shallow sediments from the Mediterranean coastal region of Israel. *Mar. Poll. Bull.*, **26** (12): 675-682.

Hesslein R.H., 1976. An in-situ sampler for close interval pore water studies. *Limnol. Ocean.*, **21**: 912–914.

Hetland S., Martinsen I., Radzuk B. et Thomassen Y., 1991. Species analysis of inorganic compounds in workroom air by atomic spectroscopy. *Anal. Sci.*, **7**: 1029-1032.

Heyes A., Mason R.P., Kim E.H. et Sunderland E., 2006. Mercury methylation in estuaries: Insights from using measuring rates using stable mercury isotopes. *Mar. Chem.*, **102**: 134-147.

Hines M.E., Faganeli J. et Planinc R., 1997. Sedimentary anaerobic microbial biogeochemistry in the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea: Influences of bottom water oxygen depletion. *Biogeochemistry*, **39**:65-86.

Hines M.E., Faganeli J., Adatto I. et Horvat M., 2006. Microbial mercury transformations in marine, estuarine and freshwater sediment downstream of the Idrija Mercury Mine, Slovenia. *App. Geochem.*, **2**: 1924-1939.

Hintelmann H., Hampel M. et Wilken R.D., 1995. Observation of unusual organic mercury species in soils and sediments of industrially contaminated sites. *Environ. Sci. Technol.*, **29**: 1845-1850.

Hintelmann H., Falter R., Ilgen G. et Evans R.D., 1997. Determination of artifactual formation of monomethylmercury (CH_3Hg^+) in environmental samples using stable Hg^{2+} isotopes with ICP-MS detection: Calculation of contents applying species specific isotope addition. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **358**: 363-370.

Hintelmann H., 1999. Comparison of different extraction techniques used for methylmercury analysis with respect to accidental formation of methylmercury during sample preparation.*Chemosphere*, **39**: 1093-1105.

Hintelmann H., Keppel-Jones K. et Evans R.D., 2000. Constants of mercury methylation and demethylation rates in sediments and comparaison of tracer and ambient mercury availability. *Environ. Toxicol. Chem.*, **19**: 2204-2211.

Hissler C. et Probst J.L., 2006. Impact of mercury atmospheric deposition on soils and streams in a mountainous catchment (Vosges, France) polluted by chlor-alkali industrial activity: The important trapping role of the organic matter. *Sci. Tot. Environ.*, **361**: 163-178.

Hoffman S.J. et Fletcher W.K., 1978. Selective sequential extraction of Cu, Zn, Fe, Mn, and Mo from soils and sediments, pp. 289-299. In *Geochemical Exploration* (eds. J.R. Watterson, P.K. Theobold).

Horgan S. et Smucker S., 1994. Revised draft human health rusk assessment and remedial investigation report of Carson River mercury site, U.S. EPA.

Horvat M., May K., Stoeppler M. et Byrne A.R., 1988. Comparative studies of methylmercury determination in biological and environmental samples. *Appl. Organomet. Chem.*, **2**: 515-524.

Horvat M., Byrne A.R. et May K., 1990. A modified method for the determination of methylmercury by gas chromatography. *Talanta*, **37**: 207-212.

Horvat M., Bloom N.S. et Liang L., 1993. Comparison of distillation with other current isolation methods for the determination of methyl mercury compounds in low level environmental samples. II: Water. *Anal. Chim. Acta*, **281**: 135-168.

Horvat M., Kotnic J., Fajon V., Zvonaric T., et Pirrone N., 2003. Speciation of mercury in the surface and deep sea waters in the Mediterranean Sea. *Atmos. Environ.*, **37**: S93- S108.

Hudson R. J. M., Gherini S.A., Watras C.J. et Porcella D.B., 1994. Modeling the biogeochemical cycle of mercury in lakes: the mercury cycling model (MCM) and its application to the MTL study lakes, pp. 473-526. In *Mercury Pollution: integration and Synthesis*, Chap. V.1 (eds. C. Watras et J. Huckabee). Lewis Publishers, Ann Arbor, MI.

Hurley J.P., Krabbenhoft D.P., Babiarz C.L. et Etren A.W., 1994. Cycling of mercury across the sediment-water interface in seepage lakes. *Adv. Chem. Series*, **237**: 425.

Hurley J.P., Watras C.J. et Bloom N.S., 1994. Distribution and flux of particulate mercury in four stratified seepage lakes, pp. 69-82. In : *Mercury Pollution – integration and Synthesis*, C.J. Watras et J.W. Huckabee, (eds. Lewis Publishers), Boca Raton, FL. (Cited by Ullrich *et al.*, 2001).

Ibrahim Korfali S., Davies E. et Davies B., 2004. The Relationships of Metals in River Sediments (Nahr-Ibrahim, Lebanon) and Adjacent Floodplain Soils. *CIGR J. Sci. Res. Develop.*, **6**: L W 04 010.

Ingersoll C.G., 1995. Sediment test, pp. 231-255. In *Fundamentals of Aquatic Toxicology* (ed. G.M. Rand), Taylor and Francis, USA.

Jackson M. Hancock D., Schulz R., Talbot V., et William D., 1986. Rock phosphate: The source of mercury pollution in a marine ecosystem at Albany, Western Australia. *Mar. Environ. Res.*, **18**: 185-202.

James R., 2005. Marine biogeochemical cycles, pp. 8-55. Elsevier. The Open University, Walton Hall.

Jensen S. et Jernelov A., 1969. Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature*, **223**: 753-754.

Jernelov A., 1970. Conversion of mercury compounds, pp. 68-73. In *Chemical fallout*, Miller M.W. et Berg G. C., (eds Thomas C.C.), Springfield, Illinois, USA.

Jiang G., Ni Z., Wang S. et Han H., 1989. Organic mercury speciation in fish by capillary gas chromatography interfaced with atomic absorption spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **334**: 27-30.

Kabata-Pendias A. et Pendias H., 1992. Trace elements in soils and plants. (ed. CRC Press), Baton Rouge, Paris. 365p.

Kannan K. et Falandysz J., 1998. Speciation and concentration of mercury including methyl mercury in certain coastal marine sediments. *Wat. Air Soil Poll.*, **103** : 129-136.

Kersten M. et Forstner U., 1986. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Wat. Sci. Technol.*, **18**: 121-130.

Kersten M., Balls P.W., Van Enk R.J., Green N., Kramer K.J.M., Krivs M., Monteny F. et Zwolsman J.J.G., 1994. Background concentrations for metals in the north sea: sediment, water, mussels, and atmosphere, pp. 290-316. In *Circulation and contaminant fluxes in the North Sea*, (ed. J. Sundermann), Springer, Berlin.

Kersten M. et Smedes F., 2002. Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *J. Environ. Monit.*, **4** (1): 109– 115.

Khalaf G., 1997. Etude physico-chimique et biocénotique du cours d'eau Antélias (Liban). *Leb. Sci. Res. Rep.* **2**: 3-14.

Khalaf G., Slim K. et Kraiem M.M., 2001. Etude zoocénotique et qualité des eaux du Nahr Beyrouth. *IEEE*, **00 Ex 493**: 133-139.

Khalaf G., 2003. Etude biocénotique et qualité des eaux de quatre cours d'eau côtiers libanais Nahr Ibrahim, Nahr el Kalb, Nahr Antélias et Nahr Beyrouth : Biologie et écologie de *Capoeta Danascina* Günther 1868 (Poisson, Cyprinidae). Thèse à l'Université de Perpignan. 401p.

Khalaf G., Slim K., Saad Z. et Nakhlé K., 2007. Evaluation de la qualité biologique des eaux du Nahr el Jaouz (Liban) : application des méthodes indicielles. *Bull. Mens. Soc. Linn. Lyon*, **76** (9-10): 255-268.

Kim S. C., Bloom S. N., Rytuba J. J. et Brown E. G., 2003. Fine Structure Spectroscopy and Sequential Chemical Extractions: A Comparison of Speciation Methods. *Environ. Sci. Technol.*, **37**: 5102-5108.

King J.K., Saunders F.M., Lee R.F. et Jahnke R.A., 1999. Coupling mercury methylation rates to sulfate reduction rates in marine sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**: 1362-1369.

King J.K., Kostka J.E. et Frischer M.E., 2000. Sulfate-Reducing Bacteria methylate mercury at variable rates in pure culture and in marine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, **66**: 2430-2437.

King J. K., Gladden J.B., Harmon S.M. et Fu T.T., 2001. Mercury removal, methylmercury formation, and Sulfate-Reducing bacteria profiles in Wetland Mesocosms Containing Gypsum-Amended Sediments and Scirpus californicus. http://www.osti.gov/bridge/

Kiratli N. et Ergin M., 1996. Partioning of heavy metals in surface Black Sea sediments. *App. Geochem.*, **11**(6): 775-788.

Kitano Y. et Fujiyoshi R., 1980. Partitioning of cadmium, copper, manganese and iron into mineral and organic fractions in core sediment from Oska Bay. *Geochem. J.*, **14**: 289-301.

Koide M., Soutar A. et Goldberg E.D., 1972. Marine geochronology with ^{210}Pb. *Earth Plan. Sci. Lett.*, **14**: 442-446.

Korthals E.T. et Winfrey M. R., 1987. Seasonal and spatial variations in mercury methylation and demethylation in an oligotrophic lake. *Appl. Environ. Microbiol.*, **53**: 2397-2404.

Kot F.S., Matyushkina L.A., Rapoport V.L. et Dugina I.O., 2001. Mercury Fractions in Natural and Urban Soils of the Middle Amur, Far East Russia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **67**: 59-66.

Krom M.D., Kress N. et Brenner S., 1991. Phosphorus limitation of primary productivity in the Eastern Mediterranean Sea. *Limnol. Ocean.*, **36** (3): 424-432.

Krom M.D., Kaufman A. et Hornung H., 1994. Industrial mercury in combination with natural Pb^{210} as time-dependent tracers of sedimentation and mercury removal from Haifa Bay, Israel. *Est. Coast. Schel. Sci.*, **38**: 625-542.

Krishnamurti G.S.R., Huang P.M., Van Ress K.C.J., Kozak L.M. et Rostad H.P.W., 1995. Speciation of particulate –bound cadmium of soils and its bioavailability. *Analyst*.

Krishnamurti G.S.R., Huang P.M. et Kozak L.M., 1999. Desorption kinetics of Cadmium from soils using *M* Ammonium Mitrate and *M* Ammonium Chloride. *Comm. Soil. Sci. Plant. Anal.*, **30**: 2785-2800.

Krishnamurti G.S.R., Smith L.H. et Naidu R., 2000. Method for assessing plant-available cadmium in soils. *Aust. J. Soil Res.*, **38**: 823-836.

Krumgalz B.S. et Fainshtein G., 1991. Trace metals and organic matter in nearshore sediment cores from the Eastern Mediterranean (Haifa Bay of Israel). *Mar. Environ. Res.*, **31**: 1-15.

Kuo S. et Mikkelsen D.S., 1980. Plant Soil, **56**: 355. (citée par Fangueiro *et al.*, 2005).

Labanowski J., Fernandez A., Bermond A., Cambier P., Lamy I. et Van Oort F.C., 2008. EDTA *vs* citrate kinetic extractions to assess mobilization of trace metals (Zn, Pb, Cd and Cu) in metal contaminated soils. *Environ. Poll.*, **59**: 693-701.

Langer C.S., Fitzgerald W.F., Visscher P.T. et Vandal G.M., 2001. Biogeochemical cycling of methylmercury at Barn Island Salt Marsh, Stonington, CT, USA. *Wet. Ecol. Man.*, **9**: 295-310.

Landi S. et Fagioli F., 1994. The adaptation of the dichromate digestion method for total mercury determination by cold-vapor atomic absorption spectrometry to the analysis of soils, sediments and sludges. *Anal. Chim. Acta*, **298**: 363-374.

Lauretta D.S., Klaue B., Blum J.D. et Buseck P.R., 2001. Mercury abundances and isotopic compositions in the Murchison (CM) and Allende (CV) carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**: 2807-2818.

Laurier F.J.G., Cossa D., Gonzalez J.L., Breviere E. et Sarazin G., 2003. Mercury transformations and exchanges in a high turbidity estuary:: The role of organic matter and amorphous oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**: 3329-3345.

Lawrence M.M., Zhen C., Robert H.F., Jiasong F., Stephen S., Robert F.L.S., Peter A.J., Christophe Q. et Olivier F.X.D., 1996. Bioavailability of sedimentary contaminants subject to deposit-feeder digestion. *Environ. Sci. Technol.*, **30** : 2641-2645.

Lansens P. et Baeyens W., 1990. Improvement of the semiautomated headspace analysis method for the determination of methylmercury in biological samples. *Anal. Chim. Acta*, **228**: 93-99.

Lawson N.M., Mason R.P. et Laporte J.M., 2001. The fate and transport of mercury, methylmercury, and other trace metals in Chesapeake Bay Tributairies. *Wat. Res.*, **35**: 501-515.

Leermakers M., Galetti S., Galan (de) S., Brion N. et Baeyens W., 2001. Mercury in the Southern North Sea and Scheldt Estuary. *Mar. Chem.*, **75**: 229-248.

Leermakers M., Nguyen H.L., Kurunczi S., Vanneste B., Galletti S. et Baeyens W., 2003. Determination of methylmercury in environmental samples using static headspace gas chromatography and atomic fluorescence detection after aqueous phase ethylation. *Anal. Bioanal. Chem.*, **377**: 327-333.

Leermakers M., Baeyens W., Quevauviller Ph. et Horvat M., 2005. Mercury in environmental samples: Speciation, artifacts and validation . *Tr. Anal. Chem.*, **24**: 383-393.

Leleyter L. et Baraud F., 2005. Evaluation de la mobilité des métaux dans les sédiments fluviaux du bassin de la Vire (Normandie, France) par extractions simples ou séquentielles. *C.R. Geoscience*, **337** : 571-579.

Leocoanet H., 2000. Retombées métalliques sur les sols de la région Fos-Berre (Sud de la France) : Approche magnétique et géochimique appliquée à la discrimination des sources d'émission. Thèse à l'Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille III. 327p. + Annexes.

Li Y.-H., 2000. A compendium of geochemistry. Princeton University Press, Princeton (cité par Callender, 2003).

Li X.-D., Shen Z.G., Wai W.H.O. et Li Y.S., 2001. Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River Estuary. *Mar. Poll. Bull.*, **42**: 215- 223.

Liang L., Horvat M., Cernichiari E., Gelein B. et Balogh S., 1996. Simple solvent extraction technique for elimination of matrix interferences in the determination of methylmercury in environmental and biological samples by ethylation-gas chromatography-cold vapor atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, **43**: 1883-1888.

Liebert C.A., Hall R.M. et Summers A.O., 1999. Transposon Tn21, Flagship of the Floating Genome. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, **63**: 507-522.

Lin J.-G. et Chen S.-Y., 1998. Mobilization kinetics of heavy metals from contaminated river sediment of Northern Taiwan by complexing agents. *Toxicol. Environ. Chem.*, **67**: 511-529.

Lion L.W., Altmann R.S. et Leckie J.O., 1982. Trace metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: evaluation of contributions of Fe /Mn oxides and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol.*, **16**: 660-666.

Liu R., Wang Q., Lu X., Fanf F. et Wang Y., 2003. Distribution and speciation of mercury in the peat bog of Xiaoxing'an Mountain, northeastern China. *Environ. Poll.*, **124**: 39-46.

Longbottom J.E., Dressman R.C. et Lichtenberg J.C., 1973. Gas chromatographic deter-. mination of methylmercury in fish, sediments and water. *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, **56**: 1297-1303.

Lopez-Sanchez J.F., Rubio R., Samitier C. et Rauret G., 1996. Trace metal partitioning in marine sediments and sludges deposited off the coast of Barcelona (Spain). *Wat. Res.*, **30**(1): 153-159.
Loring D.H. et Rantala R.T.T., 1990. Sediments and suspended particulate matter: total and partial methods of digestion. *ICES Tech. Mar. Environ. Sci.*, **9**: 14p.
Loring D., 1991. Lithium-A new approach for granulometric normalization of trace metal data. *Mar. Chem.*, **29**: 155-168.
Lu X., 2007. A note on the removal of the compaction effect for the ^{210}Pb method. *Appl. Rad. Isotop.*, **65**: 142-146.
Luck J.M. et Othman D.B., 1998. Geochemistry and water dynamics. II. Trace metals and Pb-Sr isotopes as tracers of water movements and erosion processes. *Chem. Geol.*, **150**: 263-282.
Luck J.M. et Othman D.B., 2002. Trace element and Pb isotope variability during rainy events in the NW Mediterranean: constraints on anthropogenic and natural sources. *Chem. Geol.*, **182**: 443-460.
Luoma S.N., 1983. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms: a review. *Sci. Tot. Environ.*, **28**: 1-22.
Luoma S.N., 1990. Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments, pp. 51-66. In *Heavy metals in the marine environment*. (eds. R. Furness and P. Rainbow), Boca Raton, FL: CRC Press.
Mailman M. et Bodaly R.A., 2005. Total mercury, methyl mercury, and carbon in fresh and burned plants and soil in Northwestern Ontario. *Environ. Poll.*, **138**: 161-166.
Manouchehri N., 2006. Contribution à l'étude de la disponibilité des éléments traces métalliques (Pb, Cu, Cd) des sols à l'aide du réactif EDTA. Thèse à l'Université Paris 7, Denis Diderot. 216p.
Maring H., Dorothy M.S., Buat-Ménard P., Dulac F. et Patterson C.C., 1987. Stable lead isotope tracers of air mass trajectories in the Mediterrean region. *Nature*, **330**: 154-156.
Martin J.M. et Meybeck M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.*, **7**: 173-206.
Marvin- Dipasquale M. C. et Oremland R.S., 1998. Bacterial methylmercury degradation in Florida Everglades peat Sediment. *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 2556-2563.
Marvin- Dipasquale M. C., Agee J., McGowan C., Oremland R.S., Thomas M., Krabbenhoft D. et Gilmour C.C., 2000. Methyl-mercury degradation pathways: a comparaison among three mercury impacted ecosystems. *Environ. Sci. Technol.*, **34**: 4908-4916.
Mason R.P., Fitzgerald W.F., Hurley J., Hason A.K., Donaghay P.L. et Sieburth J.M., 1993. Mercury biogeochemical cycling in a stratified estuary. *Limnol. Ocean.*, **38**: 1227-1241.
Mason R.P., Fitzgerald W.F. et Morel F.F.M., 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**: 3191-3198.
Mason R.P., Reinfelder J.R. et Morel F.M.M., 1995. Bioaccumulation of mercury and methylmercury. *Wat. Air Soil Poll.*, **80**: 915- 921.
Mason R.P., Reinfelder J.R. et Morel F.M.M., 1996. Uptake, toxicity, and trophic transfer of mercury in a coastal diatom. *Environ. Sci. Technol.*, **30**: 1835-1845.
Mason R.P., Rolfhus K.R. et Fitzgerald W.F., 1998. Mercury in the North Atlantic. *Mar. Chem.*, **61**: 37-53.
Matilainen T., 1995. Involvement of bacteria in methylmercury formation in anaerobic lake waters. *Wat. Air. Soil. Poll.*, **80**: 757-764.
Meili M., 1997. Mercury in lakes and rivers. In *Metal ions in biological systems*. , pp. 21-51. In *Mercury and its effect on environment and biology*, vol. 34, (eds. A. Sigel et H. Sigel). Marcel Dekker Inc., New York.
Menzies N.W., Donn M.J. et Kopittke P.M., 2007. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. *Environ. Poll.*, **145**: 121-130.

METAP/Tebodin., 1998. Ministry of Environment. Industrial pollution control Lebanon. Prepared by Tebodin and financed by the World Bank and UNIDO.
Mclean J.E. et Bledsoe B.E., 1992. Behavior of metals in soils, groundwater issue. US EPA. EPA/540/S-92/018.
Mikac N., Foucher D., Niessen S., Lojen S. et Fischer J.-C., 2003. Influence of chloride and sediment matrix on the extractability of HgS (cinnabar and metacinnabar) by nitric acid. *Anal. Bioanal. Chem.*, **377**: 1196-1201.
Millot C. et Taupier-Letage I., 2005. Circulation in the Mediterranean Sea. The Handbook of Environmental Chemistry. vol. 5 (ed. A. Saliot), Springer-Verlag.
Miralles J., Radakovitch O., Veron A., Cochran J.K., Masqué P. et Sanchez-Cabeza J.A., 2003. Pollutant lead sources and deposition in the Western Mediterranean. *J. phys. IV*, **107**: 875-878.
Mishra S., Tripathi R.M., Bhalke S., Shukla V.K. et Puranik V.D., 2005. Determination of methylmercury and mercury(II) in a marine ecosystem using solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **551**: 192-198.
Monna F., Othman D.B. et Luck J.M., 1995. Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France): constraints on the origin(s) and flux(es) of metals. *Sci. Tot. Environ.*, **166**: 19-34.
Monperrus M., Tessier E., Veschambre S., Amouroux D. et Donnard O., 2005. Simultaneous speciation of mercury and butyltin compounds in natural waters and snow by propylation and species-specific isotope dilution mass spectrometry anlaysis. *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**: 854-862.
Morel F.M.M., Kraepiel A.M.L. et Amyot M., 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Ann. Rev. Ecol. Syst.*, **29**: 543- 566.
Morillo J., Usero J. et Gracia I., 2004. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere*, **55**: 431-442.
Morse J.W. et Luther III G.W., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interaction in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**: 3373-3378.
Morse J.W., 2003. Formation and diagenesis of Carbonate sediments, in: Lollar, S.B., Holland, H.D., Turequian, K.K. (Eds.), Treatise on Geochemistry, vol. VII. Elsevier, pp. 67-85.
Mouawad R., 2005. Peuplements de Nématodes de la zone littorale des côtes du Liban. Thèse à l'Université de la Méditerranée (Aix Marseille II). 232p.
Mukunoki J. et Fujimoto K., 1996. Collection and recycling of used Ni-Cd batteries in Japan, Sources of Cadmium in the Environment, Inter-Organisation Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC), Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), Paris. (https: //www.cadmium.org/env_emi.html).
Munthe J., Xiao Z.F. et Lindqvist O., 1991. The aqueous reduction of divalent mercury by sulfite. *Wat. Air Soil Poll.*, **56**: 621-630.
Munthe J. et Sommar J., 2003. Tropospheric chemistry and composition/Mercury, pp. 2411-2415. In *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, vol. VI, (eds. J.R. Holton, J.A. Curry et J.A. Pyle). Elsevier Science Ltd.
Muresan B., Cossa D., Jézéquel D., Prévot F. et Kerbellec S., 2007. The biogeochemistry of mercury at the sediment-water interface in the Thau lagoon. 1. Partition and speciation. *Est. Coast. Shelf Sci.*, **72**: 472-484.
Murray C.N. et Meinke S., 1974. Influence of soluble sewage materials on adsorption and desorption behaviors of cadmium, cobalt, silver and zinc in sediment-freshwater, sediment-seawater systems. *Nippon Kaiyo gakkai-shi*, **30**: 216-221.
Nader N., El Ramy R. et Tannous R., 2001. Contribution à l'étude écologique du Nahr el Jaouz. Mémoire de fin d'études à l'Université Libanaise. 56p.

Nakhlé K., 2003. Le mercure, le cadmium et le plomb dans les eaux littorales libanaises : apports et suivi au moyen de bioindicateurs quantitatifs (Eponges, bivalves et gasteropodes). Thèse à l'Université Paris 7 Denis Diderot. 237p.
Nassif N., 2004. Pollutions chimiques en milieu marin : essai de modélisation et approche réglementaire. Thèse à l'Institut National Agronomique Paris-Grignon. 529p.
Nathalie C., 2002. Mobilité et phytodisponibilité du mercure dans des dépôts de sédiments de curage. Thèse à l'Institut National Polytechnique de Lorraine.
Neculita C., Zagury J. G. et Deschênes L., 2005. Mercury Speciation in Highly Contaminated Soils from Chlor-Alkali Plants Using Chemical Extractions. *J. Environ. Qual.*, **34**: 255-262.
Ngiam L.-S. et Lim P.E., 2001. Speciation patterns of heavy metals in tropical estuarine anoxic and oxidized sediments by different sequential extraction schemes. *Sci. Tot. Environ.*, **275**: 53-61.
Nirel P.M.V. et Morel F.M.M., 1990. Pitfalls of sequential extractions. *Wat. Res.*, **24**: 1055-1056.
Nowak B., Kari F.G. et Kruger H.G., 2001. The remobilization of metals from iron oxides and sediments by metal-EDTA complexes. *Wat. Air Soil Poll.*, **125**: 243-257.
Nriagu J.O., 1979. Global inventury of natural and anthropogenic emissions of trace-metals to the atmospere. *Nature*, **279**: 409-411.
Nriagu J.O. et Pacyna J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, **333**: 134-139.
Nriagu J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, **338**: 47-49.
Nriagu J. O., 1990. Global metal pollution. *Environment*, **32**: 7-33.
Nriagu J.O., 1991. The biogeochemistry of mercury in the environment. New York: Elsevier/North-Holland Biomed. Press.
Ogrinc N., Monperrus M., Kotnik J., Fajon V., Vidimova K., Amouroux D., Kocman D., Tessier E., Zizek S. et Horvat M., 2007. Distribution of mercury and methylmercury in deep-sea surficial sediments of the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, **107**: 31-48.
Oremland R.S., Culbertson C.W. et Winfrey M.R., 1991. Methylmercury decomposition in sediments and bacterial cultures – involvement of methanogens and sulphate reducers in oxidative demethylation. *Appl. Environ. Microbiol.*, **57**: 130-137.
Oremland R.S., Miller L.G., Dowdle P., Connel T. et Barkay T., 1995. Methylmercury oxidative degradation potentials in contaminated and pristine sediments of the Carson River, Nevada. *Appl. Environ. Microbiol.*, **61**: 2745-2753.
Oren O.H., 1970. The Suez canal and the Aswan high dam. Their effect on the Mediterranean. *Under. Sci. Technol. J.*, **12**: 222-229.
Pacyna J.M. et Pacyna E.G., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev.*, **9**: 269-298.
Padberg S., Burow M. et Stoeppler M., 1993. Methyl mercury determination in environmental and biological reference and other materials by quality control with certified reference materials (CRMs). *Fresenius J. Anal. Chem.*, **346**: 686-688.
Palmieri H.E.L., Nalini Jr. H.A., Leonel L.V., Windmöllier C.C., Santos R.C. et de Brito W., 2006. Quantification and speciation of mercury in soils from the Tripuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil. *Sci. Tot. Environ.*, **368**: 69-78.
Patterson C., Settle D. et Glover B., 1976. Analysis of lead in polluted coastal seawater. *Mar. Chem.*, **4**: 305-319.
Paya-Perez A., Sal J., Mousty F., 1993. Comparison of ICP-AES and ICP-MS for the analysis of trace elements in soil extracts. *Int. J. Environ. Chem.*, **51**: 223-230.
PEDRON, 2003. Rapport de Master, « Comparaison de méthodes analytiques de la mise en solution et de characterisation chimique du mercure dans des sols et sédiments», Université de Pau et des pays de l'Adour.

Pena G. et Picaux B., 1991. Métaux traces dans les sédiments d'une lagune méditerranéenne : l'étang de Thau. *Oceanol. Acta*, **14** (5): 459-472.
Perrono P., 1999. « Les micropolluants métalliques des boues de station d'épuration urbaine et l'épandage agricole ». Raport de Master à l'Université de Picardie.
Pickering W.F., 1980. Cadmium retention by clays and other soil and sediment components, pp. 365-397. In *Cadmium in the Environment*, Part I: Ecological cycling (ed. J.O. Nriagu). Wiley, New York.
Picot A., 2003. Intoxication de l'organisme par les métaux lourds et autres toxiques. Le mercure, le plomb et le cadmium trois métaux traces toxiques. Conférence ADNO, Paris.
Pirrone N., Costa P., Pacyna J.M. et Ferrara R., 2001. Mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources in the Mediterranean region. *Atmos. Environ.*, **35**: 2997-3006.
Plannenstiel M., 1960. Erlauterungen Zu den bathymetrischen karten des ostlichen mittelmeeres. *Bull. Inst. Océanogr. Monaco*., **1192**:1-60. (cité par Nakhlé (2003)).
Poinssot C., Baeyens B. et Bradbury M.M., 1999. Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**: 3217-3227.
Por F.D., 1978. Lessepsian migration: the flux of red sea biota into the Mediterranean by way of the Suez Canal. Springer-Verlag, New York (ecological studies 23). 228p. (cité par Nakhlé (2003)).
Pratt C. et Lottermoser B.G., 2006. Mobilisation of traffic-derived trace metals from road corridors into coastal stream and estuarine sediments, Cairns, northern Australia. *Environ. Geol.*, **52**: 437-448.
Puk R. et Webber J.W., 1994. Determination of mercury(II), monomethylmercury cation, dimethylmercury and diethylmercury by hydride generation, cryogenic trapping and atomic absorption spectrometric detection. *Anal. Chim. Acta*, **292**: 175-183.
Purves D., 1985. Trace element contamination of the environment, Elsevier, Amsterdam, p. 66.
Quevauviller P., 1998. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standarization. *Trend. Anal. Chem.*, **17**(5): 289-298.
Quevauviller P., 2002. Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: New CRMs for trace-element extractable contents. *Trend. Anal. Chem.*, **21**(12):774-785.
Quian P., 1993. Two Samples Interleaved CHN Microanalysis and Its Program Design. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **33:** 868-870.
Qian J., Skyllberg U., Tu Q. Bleam F. W. et Frech W., 2000. Efficiency of solvent extraction methods for the determination of methyl mercury in forest soils. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **367**: 467-473.
Rada R.G. et Powell D.E., 1993. Whole-lake burdens and spatial distribution of mercury in surficial sediments in Wisconsin seepage lakes. *Can. J. Fish. Aquatic. Sci.*, **50**: 865-873.
Rahman G.M.M. et H.M. 'Skip' Kingston, 2005. Development of a microwave-assisted extraction method and isotopic validation of mercury species in soils and sediments. *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**: 183-191.
Ramalhosa E., Rio-Segade S., Dereira E., Vale C. et Duarte A., 2001. Microwave-assisted extraction for methylmercury determination in sediments by high performance liquid chromatography-cold vapouratomic fluorescence spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**: 643-647.
Rasmussen P.E., 1994. Current methods of estimating atmospheric mercury fluxes in remote areas. *Environ. Sci. Technol.*, **28**: 2233-2241.
Rasmussen P.E., Villard D.J., Gardner H.D., Fortescue J.A.C., Schiff S.L. et Shilts W.W., 1998. Mercury in lake sediments of the Precambrian Shield near Huntsville, Ontario, Canada. *Environ. Geol.*, **33**: 170-182.

Rauret G., 1998. Extraction Procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, **46**: 449-455.

Rao C.R.M., Sahuquillo A. et Lopez Sanchez J.F., 2008. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Wat. Air Soil Poll.*, **189** (1-4): 291-333.

Ravichandran M., Aiken G.R., Reddy M.M. et Ryan J.N., 1998. Enhanced dissolution of cinnabar (mercuric sulfide) by dissolved organic matter isolated from the Florida Everglades. *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 3305-3311.

Regnell O. et Tunlid A., 1991. Laboratory study of chemical speciation of mercury in lake sediment and water under aerobic and anaerobic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.*, **57**: 789-795.

Regnell O., Tunlid A., Ewald G. et Sangfors O., 1996. Methyl mercury production in freshwater microcosms affected by dissolved-oxygen levels – role of cobalamin and microbial community composition. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **53**: 1535-1545.

Renaud Ph., Colle C., Lounat D. et Barker E., 2003. Influences des retombés de l'accident de Tchernobyl sur l'activité en ^{137}Cs du vin des côtes du Rhône. *Radioprotection*, **38** (1): 51-59.

Renneberg A.J. et Dudas M.J., 2001. Transformations of elemental mercury to inorganic and organic forms in mercury and hydrocarbon co-contaminated soils. *Chemosphere*, **45**: 1103-1109.

Revis N.W., Osborne T.R., Holdsworth G. et Hadden C., 1990. Mercury in soil: A method for assessing acceptable limits. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **19**: 221-226.

Ringbom A. et Wannienen E., 1967. In *Treatise on Analytical chemistry*. NY, Wiley (1979) vol. 2. (Cited by Manouchehri, 2006).

Rodriguez Martin-Doimeadios R.C., Krupp E., Amouroux D. et Donard O.F.X., 2002. Application of isotopically labeled methylmercury for isotope dilution analysis of biological samples using gaz chromatography/ICPMS. *Anal. Chem.*, **74**: 2505-2512.

Rose A.W. et Suhr N.H., 1971. Major element content as a means of allowing background variation in stream-sediment geochemical exploration, pp. 587-593. In *Geochemical exploration* (ed. R.W. Boyle), vol. **11**. Canadian Institute of Mining and Metallurgy Special.

Roussiez V., Ludwig W., Probst J.L. et Monaco A., 2005. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): an approach based on 133Cs normalization and lead isotope measurements. *Environ. Poll.* **138**: 167–177.

Rubio R., Nombela M.A. et Vilas F., 2000. Gechemistry of major and trace element in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Mar. Poll. Bull.*, **40**(11): 968-980.

Saad Z., Slim K., Khalaf G. et El Samad O., 2004. Impact des rejets des eaux résiduaires sur la qualité physico-chimique et algologique du Nahr Antélias. *Bull. Soc. Neuch. Sci. Nat.*, **127**: 69-82.

S**aad Z., Kazpard V., Slim K. et Mroueh M.**, 2005. A hydrochemical and isotopic study of submarine fresh water along the coast in Lebanon. J. *Environ. Hydrol.*, **13** : 1-16.

Sabbagh N., 1964. Géologie des gisements ferrifères du Liban. Thèse à la faculté des Sciences de Grenoble.137p.

Sahuquillo A., Lopez-Sanchez J.F., Rubio R., Rauret G., Thomas R.P., Davidson C.M. et Ure A.M., 1999. Use of certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three- stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta*, **382**: 317-327.

Sahuquillo A., Rogol A. et Rauret G., 2003. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trend. Anal. Chem.*, **22** (3): 152-158.

Sakamato H., Tomiyasu T. et Yonehar N., 1995. The contents and chemical forms of mercury in sediments from Kagoshima Bay, in comparison with Minamata Bay and Yatsushiro Sea, Southereastern Japan, *Geochem. J.*, **29**: 97-103.
Saliot, A. 2005. *The Mediterranean Sea*. Handbook of Environmental Chemistry, vol 5. Springer, 413 p.
Sanchez Uria J.E. et Sanz-Mendel A., 1998. Inorganic and methylmercury speciation in environmental samples. *Talanta*, **47**: 509-524.
Sanchez D.M., Quejido A.J., Fernandez M., Hernandez C., Schmid T., Millan R., Gonzalez M., Aldea M., Martin R. et Morante R., 2005. Mercury and trace element fractionation in Almaden soils by application of different sequential extraction procedures. *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**: 1507-1513.
Sanchiz C., Garcia-Carrascosa A.M. et Pastor A., 2000. Heavy metal content in soft-bottom marine macrophytes and sediments along the Mediterranean coast of Spain. *Mar. Ecol.*, **21**: 1-16.
Sanlaville P., 1977. Etude géomorphologique de la région du littoral du Liban. Tome I et II. Université Libanaise.
Santos I.R., Silva E.V., Schaefer C.E.G.R., Albuquerque M.R. et Campos L.S., 2005. Heavy metal contamination in coastal sediments and soils near the Brazilian Antarctic Station, King George Island. *Mar. Poll. Bull.*, **50**: 185-194.
Schippers A. et Jorgensen B.B., 2001. Oxidation of pyrite and iron sulfide by manganese dioxide in marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**: 915-922.
Schippers A. et Jorgensen B.B., 2002. Biogeochemistry of pyrite and iron sulfide oxidation in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**: 85-92.
Schluter K., 2000. Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge. *Environ. Geol.*, **39**: 249-271.
Schropp S.J., Lewis F.G., Windom H.L., Ryan J.D., Calder F.D. et Burney L.C., 1990. Interpretation of metal concentrations in estuarine sediment of Florida using aluminium as a reference element. *Estuarine*, **13**: 227-235.
Seeberg-Elverfeldt J., Schlüter M., Fesker T. et Kölling M., 2005. Rhizon sampling of porewaters near the sediment water interface of aquatic systems. Limnol. Ocean. Met., **3**: 364-371.
Sellers P., Kelly C.A. et Rudd j. W. M., 2001. Fluxes of methylmercury to the water column of drainage lake: the relative importance of internal external sources. *Limnol. Oceanogr.*, **46**: 623-631.
Serif T., Senol K. et Latif E., 2000. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta*, **413**:33-40.
Shi J., Liang L., Jiang G. et Jin X., 2005. The speciation and bioavailability of mercury in sediments of Haihe River, China. *Environ. Inter.*, **31**: 357-365.
Shiber JG., 1980. Metal concentrations in marine sediments from Lebanon. *Wat. Air Soil Poll.*, **13**: 35-43.
Simpson W.R., 1981. A critical review of cadmium in the marine environment. *Prog. Oceanogr.*, **10**: 1- 70.
Sin S.N., Chua H., Lo W. et Ng L.M., 2001. Assessment of heavy metal cations in sediments of Shing Mun River, Hong Kong. *Environ. Inter.*, **26**: 297-301.
Sjoblom A., Meili M. et Sundbom M., 2000. The influence of humic substances on the speciation and bioavailability of dissolved mercury and methylmercury, measured as uptake by Chaoborus larvae and loss by volatilization. *Sci. Tot. Environ.*, **261**: 115-124.
Skyllberg U., Xia K., Bloom R. P., Nater A. E. et Bleam F. W., 2000. Binding of Mercury(II) to Reduced Sulfur in Soil Organic Matter along Upland-Peat Soil Transects. *.J. Environ. Qual.*, **29**: 855-865.

Slim K., 2004-2006. Evaluation de la qualité physico-chimique et biologique (bactéries et algues) des sources d'Akkar et surtout de la source de Sammaquié. Université Libanaise. Faculté des Sciences. 81p.

Slim K., Saad Z. et Khalaf G., 2000. Estimation de la qualité des eaux du Nahr Beyrouth. Utilisation de l'indice diatomique de polluo-sensible (IPS). *Cah. Ass. Sci. Eur. Sant.*, **5** (1-2000): 51-60.

Sloan J.J., Dowdy R.H., Balogh S.J. et Nater E., 2001. Distribution of Mercury in Soil and its Concentration in Runoff from a Biosolids-Amended Agricultural Watershed. *J. Environ. Qual.*, **30**: 2173-2179.

Smith J.N., 2001. Why should we believe ^{210}Pb sediment geochronologies? *J. Environ. Radioac.*, **55**: 121-123.

Snakin V.V. et Prisyazhnaya A.A., 2000. Lead contamination of the environment in Russia. *Sci. Tot. Environ.*, **256**: 95-101.

SOGREAH, 1965. Etude du débouché en mer des égouts de Beyrouth. Campagne de mesure. Conseil exécutif des grands projets de la ville de Beyrouth. Rapport No 9086.

Shoham-Frider E., Shelef G. et Kress N., 2007. Mercury speciation in sediments at a municipal sewage sludge marine disposal site. *Mar. Environ. Res.*, **64**: 601-615.

Sondage F., 1981. Selective extraction procedures applied to geochemical prospecting in an area of old mine workings. *J. Geochem. Explor.*, **15**: 645-652.

Stein E.D., Cohen Y. et Winer A.M., 1996. Environmental distribution and transformation of mercury coumpounds. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **26**: 1-43.

Stewart J.W.B. et Bettany J.R., 1982. In A.L. Page, R.H. Miller and D.R. Keeney (Eds.), Methods of soil analysis, Part 2, American Society of Agronomy (ASA), Soil Science Society of America (SSSA), Madison, WI, p.367.

Stone M. et Droppo I.G., 1996. Distribution of lead, copper and zinc in size-fractionated river bed sediment in two agricultural catchments of southern Ontario, Canada. *Environ. Poll.*, **93**(3): 353-362.

Sturges W.T. et Barrie L.A., 1989. The use of stable lead 206/207 isotope ratios and elemental composition to discriminate the origin of lead in aerosols at a rural site in Eastern Canada. *Atmos. Environ.*, **23**: 1645-1657.

Sun Y.C., Chung Y.T. et Mierzwa J., 2001. Study of matrix influence on supercritical fluid extraction of polar mercury species from solid samples. *Analyst*, **126**: 1694-1699.

Sunderland E.M., Gobas, A.P.C.F., Branfireun A.B. et Heyes A., 2006. Environmental controls on the speciation and distribution of mercury in coastal sediments. *Mar. Chem.*, **102**: 111-123.

Surija B. et Branica M., 1995. Distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in carbonate sediments from the Krka river estuary obtained by sequential extraction. *Sci. Tot. Environ.*, **170**: 101-118.

Tack F.M. et Verloo M.G., 1995. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: A review. *Int. j. Environ. Chem.*, **59**: 225-238.

Takizawa Y., 1979. Epidemiology of mercury poisoning, pp. 325-366. In *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, (ed. J.O. Nriagu). Elsevier/ North-Holland Biomedical Prass, Amsterdam.

Taillefert M., Rose E. et Gaillard J-F., 1997. Trace metals cycling in a meromitic lake: The influence of hydrous iron particles and dissolved organic matter. *Les Colloques de l'INRA*, **85**, 289-302.

Taillefert M., Lienemann C.-P., Gaillard J. F. et Perret D., 2000. Speciation, reactivity, and cycling of Fe and Pb in a meromictic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **64**, 169-183.

Tam N.F.Y. et Yao M.W.Y., 1998. Normalisation and heavy metal contamination in mangrove sediments. *Sci. Tot. Environ.*, **216**: 33-39.

TEBODIN, 2000. Dutch note on BAT for the phosphoric acid industry. RIZA. pp. 16.

Templeton D.M., Ariese F., Cornelis Ri., Danielsson L.-G., Muntau H. et Van Leeuwen H.P., 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000), *Pure Appl. Chem.*, **72:** 1453–1470.

Templeton D.M., Ariese F., Cornelis Ri., Danielsson L.-G., Muntau H. et Van Leeuwen H.P., 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure Appl. Chem.*, **72**: 1453-1470.

Tessier A., Campbell P.G.C. et Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, **51**: 844-850.

Tessier A., Fortin D., Belzile N., DeVitre R.R. et Leppard G.G., 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**: 387-404.

Tessier A. et Turner D.R., 1996. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. Wiley.

Teun van Elteren J. et Budic B., 2004. Insight into the extractability of metals from soils using an implementation of the linear adsorption isotherm model. *Anal. Chim. Acta*, **514**: 137-143.

Teun van Elteren J. et Budic B., 2005. A solid-liquid extraction approach to elucidate the chemical availability of metals in soil and sediment assuming Langmuir isotherm behavior. *Talanta*, **66**: 925-930.

Teutsch N., Erel Y., Halicz L. et Banin A., 2001. Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**: 2853-2864.

The Cuong D. et Obbard J.P., 2006. Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure. *Appl. Geochem.*, **21**: 1335-1346.

Thomas R.L., Shaban A., Khawlie M. et Nsouli B., 2005. Geochemistry of the sediments of the El-Kabir River and Akkar watershed in Syria and Lebanon. *Lake Reser. Res. Man.*, **10**: 127-134.

Tlmer K., Costa M., Angélica R.S., Araujo E.S. et Maurice Y., 2006. The source and fate of sediment and mercury in the Tapajós River, Pará, Brazilian Amazon: Ground- and space-based evidence. *J. Environ. Manag.*, **81**: 101-113.

Tokalioglu S. et Kartal S., 2002. Chemometrical interpretation of lake after their chemical analysis by using AAS, flame photometry and titrimetric techniques. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, **82**: 291-305.

Tomiyasu T., Matsuyama A., Eguchi T., Fuchigami Y., Okiki K., Horvat M., Rudi R., et Akagi H., 2006. Spatial Variations of mercury in sediment of Minamata Bay, Japan. *Sci. Tot. Environ.*, **368**: 283-290.

Trombini C., Fabbri D., Lombardo M., Vassura I., Zavoli E. et Horvat M., 2003. Mercury and methylmercury contamination in surficial sediments and clams of a coastal lagoon (Pialassa Baiona, Ravenna, Italy). *Cont. Shelf Res.*, **23**: 1821-1831.

Tseng C.M., De Diego A., Martin F.M. et Amouroux D., 1997. Rapid Determination of Inorganic Mercury and Methylmercury in Biological Reference Materials by Hydride Generation, Cryofocusing, Atomic Absorption Spectrometry After Open Focused Microwave-assisted Alkaline Digestion. **.***J. Anal. At. Spectrom.*, **12**: 743-750.

Tseng C.M., de Diego A., Pinaly H., Amouroux D. et Donard O.F.X., 1998. Cryofocusing coupled to atomic adsorption spectrometry for rapid and simple mercury speciation in environmental matrices. *J. Anal. At. Spect.*, **13**: 755-764.

Turekian K.K. et Wedepohl K.H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **72**: 175-192.

Tuzen M., 2003. Determination of trace metals in the River Ye ilırmak sediments in Tokat, Turkey using sequential extraction procedure. *Microchem. J.*, **74**: 105-110.

Ullman W.J. et Aller R.C., 1982. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. *Limnol. Ocean.*, **27**: 552-556.
Ullrich M.S., Tanton W.T. et Abdrashitova A.S., 2001. Mercury in the Aquatic Environment: A review of factors affecting methylation. *Crit. Rev. Environ. Technol.*, **31**: 241-293.
UNEP/IAEA, 1985a. UNEP/IAEA, Determination of total mercury in marine sediments and suspended solids by cold vapour atomic absorption spectrophotometry. In: Reference Methods for Marine Pollution Studies No. 26, United Nations Environment Programme, Nairobi.
UNEP, 1989. State of the Mediterranean marine environment. *MAP-UNEP Technic. Rep.*, **28**: 134-136.
Ure A.M., 1990. In *Heavy Metals in Soils*, (Alloway B.J., ed. Blacky and Son, Glasgow), **4**: 71. (Citée par Ure *et al.*, 1993).
Ure A.M., Quevauviller Ph., Muntau H. et Griepink B., 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the european communities. *Inter. journal of Environ. Analyt. Chem.*, **51**: 135-151.
U.S. Environmental Protection Agency, 1986. Test methods for evaluating solid wastes, SW 846, Vol. 1, Washington, DC, 3rd edn., Sec. A, Method 7471.
USEPA, 2000. Method 7473, Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry, Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods SW 846, Update IVA. US Government Printing Office (GPO), Washington, DC.
Usero J., Gamero M., Morillo J. et Gracia I., 1998. Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments. *Pergamon*, **24**(4): 487-496.
Valle C.M., Santana G.P. etWindmoller C.C., 1966. Mercury conversion processes in Amazon soils evaluated by thermodesorption analysis. *Chemosphere*, **65**: 1966-1975.
Valle C.M., Santana G.P., Augusti R., Filho F.B.E. et Windmoller C.C., 2005. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol, and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). *Chemosphere*, **58**: 779-792.
Vanthuyne M. et Maes A., 2006. Metal speciation in sulphidic sediments: A new method based on oxidation kinetics modeling in the presence of EDTA. *Sci. Tot. Environ.*, 367: 405-417.
Varrault G., 2001. Etude cinétique de l'extraction des métaux trace des sols ; application à l'évaluation de l'efficacité de techniques de réhabilitation *in situ*. Thèse à l'Université Paris 7. 169p.
Veron A., Flament P., Bertho M.L., Alleman L., Flegal R. et Hamelin B., 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmos. Environ.*, **33**: 3377-3388.
Walley C., 1997. The lithostratigraphy of Lebanon, A Review. *Leb. Sci. Bull.*, **10**: 81-108.
Wallschläger D., Desai M.V.M., Spengler M. et Wilken R.D., 1998. Mercury Speciation in Floodplain Soils and Sediments along a Contaminated River Transect**.** *J. Environ. Qual.*, **27**: 1034-1044.
Wang J.S., Huang P.M., Hammer U.T. et Liaw W.K., 1989. Role of dissolved oxygen in the desorption of mercury from freshwater sediment. In: *Aquatic Toxicolgy and Water Quality Management*, chap. 11, (eds. J.O. Nriagu et J.S.S. Lakshminarayana). Wiley.
***Wang D.Y. , Qing C.L., Guo T.Y. et Guo Y.J.**, 1997. Effects of humic acid on transport and transformation of mercury in soil-plant systems. Wat. Air Soil Poll.*, **95**: 35-43.
Wang D., Shi X. et Wei S., 2003. Accumulation and transformation of atmospheric mercury in soil. *Sci. Tot. Environ.*, **304**: 209-214.
Wedepohl K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**: 1217-1232.

Wei G., Chao Y. Z., Ming Keong W. et Leong M. G., 1998. Orthogonal array design (OAD) for the optimization of mercury extraction from soils by dilute acid with microwave heating. *Talanta*, **46**: 1019-1029.

Westöö G., 1966. Determination of methylmercury compounds in foodstuffs. I. Metylmercury compounds in fish, idetification and determination. *Acta. Chem. Scand.*, **20**: 2131-2137.

Windom H.L., Schropp S.J., Calder F.D., Ryan J.D., Smith Jr. R.G., Burney L.C., Lewis F.G. et Rawlinson C.H., 1989. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southern United States. *Environ. Sci. Technol.*, **23**: 314-320.

Xuan L., Campbell N. E. R. et Rudd J. W. M., 1987. Measurement of specific rates of net methyl mercury production in the water column and surface sediments of acidified and circumneutral lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **44**: 750-757.

Yamada M. et Tonomura K., 1972. Further study of formation of methylmercury from inorganic mercury by Clostridium cochlearium T2. *J. Ferment. Technol.*, **50**: 893-901.

Yousfi I. et Bermond A., 1997. Chemical reactivity of trace metals in two polluted soils as affected by a reducing compound. *Environ. Technol.*, **18**(2): 139-149.

Yu D. et Klarup D., 1994. Extraction kinetics of copper, zinc, iron, and manganeses from contaminated sediment using disodium ethylenediamine tetraacetate. *Wat. Air. Soil. Poll.*, **75**: 205-225.

Yuan C.-G., Schi J.B., He B., Liu J.F., Liang L.N et Jiang G.B., 2004. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environ. Int.*, **30** (6): 769-783.

Zeng Q.R., Sauvé S., Aleen H.E. et Hendershot W.H., 2004. Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils. *Environ. Poll.*, **133**(2): 225-231.

Zhong H. et Wang W.X., 2008. Effects of sediment composition on inorganic mercury partitioning, speciation and bioavailability in oxic surficial sediments. *Environ. Poll.*, **151**: 222-230.

Zhou F., Guo H.C., Liu Y. et Jiang Y.M., 2007. Chemometrics data analysis of marine water quality and source identification in Southern Hong Kong. *Mar. Poll. Bull.*, **54**: 745-756.

Zitco V., 1994. Principal component analysis in the evaluation of environmental data. *Mar. Poll. Bull.*, **28**: 718-722.

Annexe A.1 : Matériel et méthodes

A.I. Echantillonnage des sédiments et des eaux interstitielles

A.I.1. Prélèvements de carottes sédimentaires

L'échantillonnage de sédiments est réalisé par plongée, à l'aide de carottiers (constitués de tubes en méthacrylate de 40 cm de longueur et 7 cm de diamètre) enfoncés verticalement dans le sédiment.

Deux campagnes de prélèvement de carottes sédimentaires sont effectuées; la première en février 2006 et la seconde en octobre et en novembre 2006.

La campagne de prospection préalable, a été effectuée, en février 2006, durant laquelle trois carottes sédimentaires A', D', S' (Tableau A.1.1) ont été prélevées respectivement à Akkar, Dora et Selaata. Cette campagne a permis de confirmer le choix de ces trois sites pour l'étude (Fig. A.1.1).

Lors de la deuxième campagne de prélèvement de carottes, 6 carottiers ont été enfoncés, en octobre 2006, dans les sédiments à chacun des sites Akkar et Dora et dans un rayon le plus restreint possible afin de s'affranchir au maximum de l'hétérogénéité du milieu. A Selaata, trois carottes sédimentaires S3, S4 et S6 ont été prélevées en novembre 2006; S3 en contact direct avec l'effluent de l'usine des engrais chimiques de Selaata, S6 située dans une baie au Nord de l'usine et S4 à position intermédiaire entre S3 et S6.

La localisation des sites de prélèvement ainsi que la hauteur de la colonne d'eau en dessus des sédiments sont présentés dans le tableau 1.

La hauteur de sédiments obtenus variait entre 28 et 34 cm à Akkar, entre 24 et 30 cm à Dora et entre 14 et 18 cm à Selaata.

A.I.2. Prélèvements d'eau interstitielle

Les prélèvements d'eau interstitielle ont été effectués sur les sites Dora et Selaata pour lesquels la mobilité du mercure nous semblait intéressante à connaître surtout que ces deux sites subissent l'impact direct des sources anthropiques.

En octobre 2006, un tube en téflon de 27.5 cm de longueur et de 10 cm de diamètre a été enfoncé verticalement dans les sédiments de Dora. Il est percé tous les 4 cm par des trous de 0.5 cm de diamètre assurant l'introduction des Rhizons et qui sont maintenus bouchés lors de l'échantillonnage à l'aide d'un ruban adhésif.

Une fois prélevée, la carotte sédimentaire est maintenue dans un réfrigérateur à 4ºC jusqu'à l'arrivée aux laboratoires du Centre National des Sciences Marines (CNRS) à Batroun où l'eau de surface de la colonne sédimentaire a été aspirée à travers le Rhizon au moyen d'une seringue en polypropylène (préalablement rincées à HCl (0.4%) et à l'eau déminéralisée).

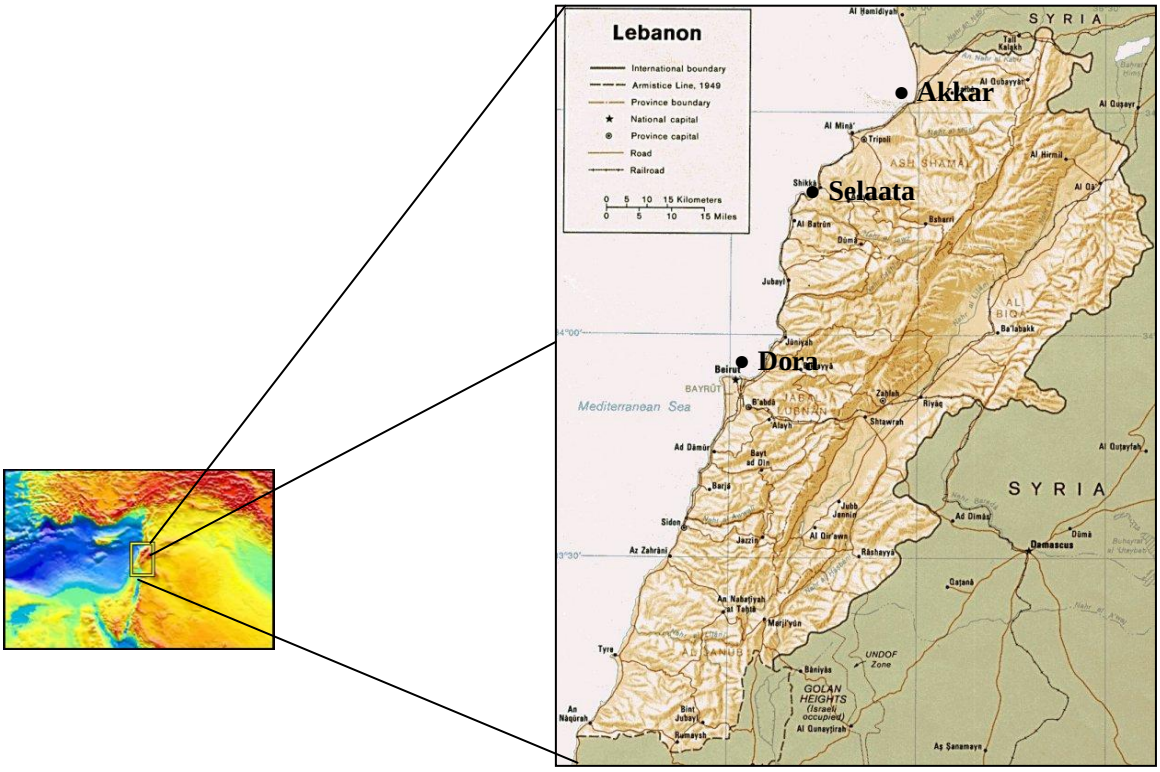


Figure A.1.1. Localisation des sites de prélèvements.

Des échantillons d'eau interstitielle ont ainsi été obtenus à Dora à 7 niveaux différents : D0 : Surnageant ; D1 : interface ; D2 : -1cm ; D3 : -2cm ; D4 : -3cm ; D5 : -4 à -6cm ; D6 : -7 à -12cm.

Ces eaux sont ensuite filtrées sur Stérivex HV (Millipore, 0.45µm) puis recueillies dans des tubes en téflon (FEP OakRidge) de 37 ml où elles ont été acidifiées à 0.4% HCl (Suprapur®, Merck) et conservées au réfrigérateur à 4 ºC jusqu'à l'analyse.

En octobre 2007, un échantillonnage supplémentaire d'eau interstitielle a été effectué dans les sédiments de Dora et Selaata avec des dialyseurs multi-chambre *in situ* (« peepers ») proposés par Hesslein (1976). Cette méthode est basée sur l'établissement d'équilibre entre l'eau déionisée contenue dans les chambres des « peepers » et l'eau interstitielle avoisinante du sédiment et cela à travers une membrane de dialyse.

Ces dialyseurs sont en méthacrylate et percés de 40 alvéoles couverts par des membranes en polysulfone (Fig. A.1.2). Deux dialyseurs ont été introduits verticalement par des plongeurs

dans les sédiments de Dora (Dora 1 et Dora 2) et un autre dans les sédiments de Selaata avec le maintien de 6 à 8 alvéoles en dessus de l'interface eau-sédiment. Ce positionnement des dialyseurs permet d'avoir accès aux concentrations dans les eaux interstitielles et dans les eaux sus-jacentes aux sédiments.

Ces dialyseurs ont été maintenus dans les sédiments pour équilibration pendant deux semaines. Ils ont ensuite été enlevés et l'eau contenue dans les différentes logettes (ou alvéoles) a été prélevée par des seringues. Cette eau, placée dans des tubes en téflon, a été acidifiée à 0.4% HCl (Suprapur®, Merck) et conservée au réfrigérateur à 4 ºC jusqu'à l'analyse.

Figure A.1.2. Dialyseurs à loges introduits dans les sédiments marins.

A.II. Traitement des échantillons de carottes sédimentaires

Comme pour la récupération de l'eau interstitielle, le traitement des échantillons de phase solide des sédiments prélevés a eu lieu dans les laboratoires du Centre National des Sciences Marines à Batroun.

A.II.1. Découpage des carottes sédimentaires et séchage des couches de sédiment

Les carottes de sédiments ont été maintenues dans un réfrigérateur à +4ºC jusqu'à l'arrivée au laboratoire où elles ont été découpées tous les cm pour les 5 premiers cm et tous les 3 cm pour les niveaux plus profonds. Les mêmes niveaux des 6 carottes prélevées à chacun des sites (Akkar et Dora) ont été mélangés dans des sacs en polyéthylène.

Ces échantillons de sédiments ainsi que les niveaux sédimentaires correspondant aux carottes prélevées à Selaata ont été pesés puis conservés au réfrigérateur à +4ºC, avant d'être séchés à l'étuve à +50ºC, jusqu'à poids constant. Pendant le séchage, la masse du sédiment est remuée chaque jour doucement mais totalement, pour éviter une cimentation des particules fines. Au retrait de l'étuve, les échantillons ont été pesés puis homogénéisés par brassage manuel avant d'être tamisés à 63 µm.

Tableau A.1.1. Localisation des sites de prélèvement des carottes sédimentaires.

Site	Emplacement	Carotte sédimentaire	Coordonnées (latitude, longitude)	Hauteur de la colonne d'eau en dessus des sédiments (m)
Akkar	En face du village Al-Arida près de la frontière Syrienne	A'	34°33'669N; 035°58'705E	14.5
		A	34°33'700N; 035°58'127E	18.5
Dora	En face du dépotoir de Dora	D'	33°54'213N; 035°33'240E	7.5
		D	33°54'155N; 035°33'218E	8
Selaata	Au Nord de Batroun, en face de l'usine des engrais chimiques	S'	34°16'770N; 035°39'000E	7.5
		S3	34°16'338N; 035°38'920E	14
		S4	34°16'779N; 035°39'008E	6
		S6	34°17'205N; 035°39'685E	15

A.II.2. Tamisage des échantillons

Le tamisage des échantillons est effectué à sec, à l'aide d'un tamis de porosité 63 µm placé sur une table vibrante. Le temps de vibration est d'une heure pour des quantités de 250 g à 300 g. Après le tamisage, la fraction inférieure à 63 µm et le refus sur le tamis sont pesés puis placés dans des tubes en polypropylène.

A.III. Analyses d'éléments majeurs et trace

Ces dosages ont été effectués au Laboratoires de Biogéochimie des Contaminants Métalliques (LBCM) du département Biogéochimie et Ecotoxicologie de l'Ifremer, Nantes, France.

A.III.1. Minéralisation

Environ 200 mg de sédiments secs sont pesés avec précision et placés dans des bombes en Téflon de 30 ml, déjà nettoyées par immersion prolongée dans une solution d'acide (immersion pendant 3 jours dans l'acide nitrique à 50% et à 40°C, rinçage à l'eau désionisée, immersion pendant 3 jours dans l'acide nitrique à 10%, rinçage à l'eau désionisée puis séchage dans l'étuve propre et emballage dans des sacs en polyéthylène).

A ces 200 mg de sédiments, 250 µl d'acide nitrique 65%, 750 µl d'acide chlorhydrique 30% et 6 ml d'acide fluorhydrique 48% (acides Suprapur®, Merck) ont été ajoutés. Ensuite, les bombes en Téflon fermées sont bien agitées, chauffées sur une plaque à 120°C pendant 2h30, puis laissées à refroidir à température ambiante.

Le contenu des bombes refroidies est versé dans des tubes en polypropylène de 50 ml contenant 2.7 g d'acide borique (Suprapur®, Merck) et 20 ml d'eau désionisée.

Ensuite, l'ensemble est dilué avec de l'eau désionisée à un volume final de 50 ml selon le protocole décrit par Loring et Rantala (1990).

A.III.2. Analyse de quelques éléments majeurs et trace et des rapports isotopiques stables du Pb

Après la minéralisation, les échantillons ont été analysés par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif par utilisation de l'appareil Thermo Electron Corporation X Series (ICP-MS) et cela afin de déterminer les concentrations du Ca, Si, Mg, Li, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Pb et de ses isotopes stables (204, 206, 207 et 208).

Les dosages du Fe et Al ont été effectués par spectrophotométrie d'absorption atomique selon la procédure de Chiffoleau *et al.* (2003).

A.III.2.1. Principe

Cette méthode repose sur le couplage entre une torche à Plasma et un spectromètre de masse. Le gaz plasmagène utilisé dans notre cas était l'argon, le spectromètre de masse étant à filtre quadripolaire et le détecteur un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes ETP (Fig. A.1.3).

Dans le nébuliseur, l'argon transforme en aérosol l'échantillon en solution qui est introduit automatiquement à l'aide d'un passeur de type AS90 et une pompe péristaltique. Ensuite, ces

aérosols sont entraînés dans la torche à Plasma où l'Ar atteint une température de 6000°C permettant ainsi de dissocier les molécules de l'échantillon, de les atomiser et de les ioniser. Un vide différentiel accélère la vitesse des ions de Plasma et les oriente vers des lentilles électrostatiques qui trient les ions chargés positivement et les dirigent vers un filtre de masse quadripolaire. Selon l'élément à analyser, une fréquence est appliquée au quadripôle permettant ainsi au filtre de masse de laisser passer uniquement les ions avec un rapport masse/charge bien déterminé.

Un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes permet la détection des ions grâce à un système qui transforme le nombre de coups (nombre d'électrons libérés par un choc entre l'ion et les dynodes) en concentrations. Une calibration interne par l'^{155}In est appliquée.

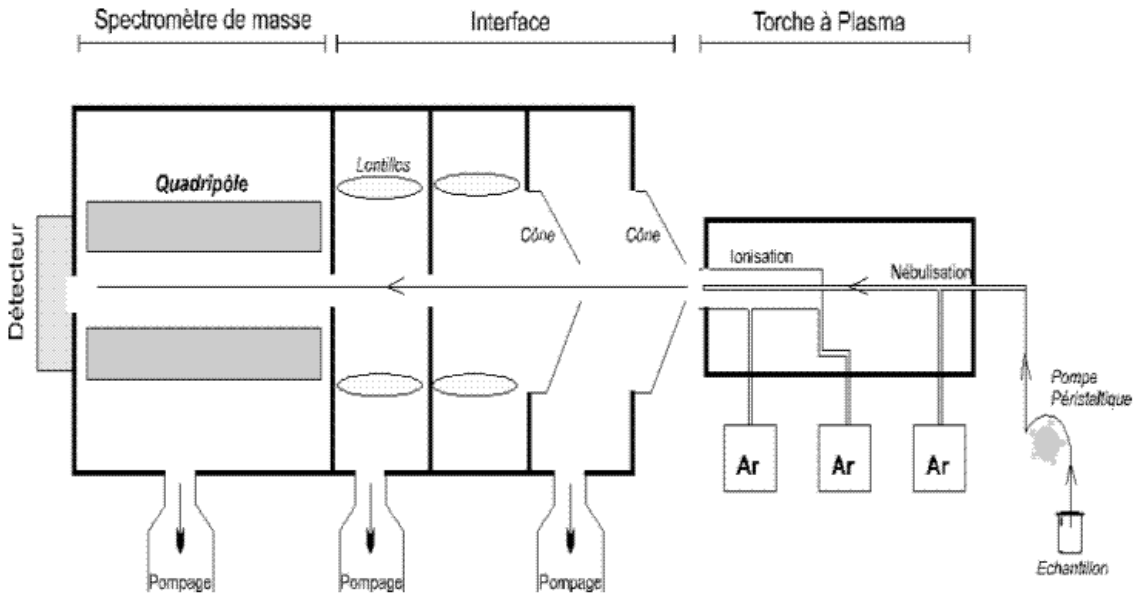


Figure A.1.3. Schéma du principe de fonctionnement d'un ICP-MS.

A.III.2.2. Contrôle de qualité des analyses

Pour chaque série d'analyse de 15 échantillons, 3 blancs sont préparés en versant respectivement dans 3 bombes en Teflon les mêmes quantités et qualités d'acide et éventuellement d'eau désionisée que dans la série concernée.

De même, deux échantillons de référence certifiés de sédiments marins fournis par le Conseil national de recherches-Canada sont utilisés: le MESS 3 avec deux prises d'essais (50 et 200 mg) et le BCSS 1 avec une seule prise d'essai de 200 mg. Ces échantillons subissent le même protocole de minéralisation que les autres échantillons.

Les résultats des analyses des éléments majeurs et du Pb par ICP-MS correspondant aux échantillons de référence certifiés sont présentés dans le tableau 2 où on peut remarquer que les valeurs obtenues sont en concordance avec les valeurs certifiées.

Notons que les mesures des isotopes du Pb sont fréquemment contrôlées par des mesures du standard NIST-SRM 981 souvent utilisé dans l'analyse des isotopes du Pb. Les différences entre les valeurs mesurées du NIST-SRM 981 et sa valeur standard certifiée sont utilisées pour corriger les rapports isotopiques du Pb dans les sédiments étudiés. La précision moyenne des mesures varie entre 0.2 et 0.6%.

Tableau A.1.2. Moyennes et écart-type (%, poids sec) des valeurs trouvées et des valeurs certifiées des échantillons de référence certifiés MESS3 et BCSS1.

		Mg (%)	*Al (%)*	*Si (%)*	*Ca (%)*	*Fe (%)*	*Pb ($\mu g\ g^{-1}$)*
MESS3	valeurs certifiées	1.6[1]	8.59±0.23	27[1]	1.47±0.06	4.34±0.11	21.1±0.7
	valeurs obtenues	1.71±0.11	8.59±0.5	26.2±1.91	1.48±0.7	4.45±0.7	21.1±2.28
BCSS1	valeurs certifiées	1.47±0.13	6.26±0.22	30.9±0.5	0.54±0.05	3.29±0.1	22.7±3.4
	valeurs obtenues	1.4±0.02	6.34±0.13	31.1±0.59	0.56±0.14	3.3±0.17	22.3±1

(1) Valeur indicative

A.III.3. Dosage du carbone particulaire (organique et total) (Analyseur CHN)

Le système analytique CHNS-O microanalyseur EA 1110 fabriqué par la société Carlo Erba a permis le dosage du carbone organique dans les échantillons solides des sédiments.

A.III.3.1. Principe

La technique est basée sur l'application de la méthode de combustion flash par action d'un courant d'oxygène et à haute température.

Les échantillons de sédiments se trouvant dans des capsules en étain ou en argent passent automatiquement dans un tube vertical en quartz où ils sont oxydés par un courant d'oxygène. La température d'oxydation est de 1020°C. Cela assure une conversion instantanée et quantitative de l'échantillon et de ses composés élémentaires en des gaz de combustion.

Ainsi des éléments comme l'N, le C et l'H sont convertis respectivement en N_2, CO_2 et H_2O. Les gaz sont ensuite entraînés par un courant d'He (25ml/min) à un système de 2 colonnes maintenues à une température de 650°C. La première est une colonne d'oxydation contenant du Ag_2O_4/ MgO et du Co_3O_4 /Ag et la seconde est une colonne de réduction contenant du Cu qui réduit les formes azotées et soufrées.

L'ensemble des gaz ainsi formés est entraîné par le courant d'He à une colonne chromatographique chauffée à 100°C. Les gaz ainsi séparés sont mesurés à l'aide d'un détecteur de conductivité thermique ce qui donne naissance à trois pics distincts.

La réponse alimente un enregistreur potentiométrique et en parallèle un micro-ordinateur (Quian, 1993).

A.III.3.2. Préparation des échantillons

Les analyses sont réalisées sur la fraction inférieure à 63 µm des sédiments étudiés. Une petite aliquote sec de chaque échantillon (25-50 mg) est mise dans un petit bécher puis placée sous vide dans un dessicateur jusqu'aux pesées.

Une microbalance est utilisée pour peser avec précision 1 à 1.5 mg de sédiments dans des capsules en étain pour les échantillons non décarbonatés (analyse du carbone particulaire totale) et en argent pour les échantillons qui doivent être décarbonatés (analyse du carbone organique). Trois répliquas sont pesés par échantillons.

- Lavage du matériel: Les capsules en étain sont préalablement rincées par du chloroforme $CHCl_3$ (99.0%), puis par de l'acétone (99.8%), ensuite rincées trois fois par de l'eau déminéralisée (Milli-Q-UV®). Ces capsules sont ensuite séchées à l'étuve à une température de +100°C. Toutes les pinces et spatules utilisées sont rincées avec du méthanol, essuyées puis stockées enveloppées dans du papier aluminium.

- Décarbonatation: Il s'agit d'une acidification qui permet de volatiliser le carbone inorganique particulaire sous forme de CO_2. Les sédiments ainsi que le standard MS 68 à décarbonater sont mis dans des capsules en argent ouvertes. Ces dernières sont ensuite placées sous vide, dans un dessiccateur en verre contenant un petit récipient d'HCl concentré 37% (Proanalyser®, Prolabo) pendant 2 heures. Puis les capsules sont mises à l'étuve à +50°C pour éliminer l'eau et l'HCl résiduels. Enfin, les capsules sont fermées et ainsi prêtes pour l'analyse.

A.III.3.3. Contrôle de qualité des analyses

Le blanc de l'analyseur CHN est le blanc des capsules dans lesquelles sont placées les étalons et les échantillons de sédiments.

Chaque série d'analyse commence par l'analyse de 2 échantillons de référence certifiés de sédiments marins produits par le Conseil national de recherches du Canada: le B2150 et le MESS1 ainsi que le MS68 qui est un échantillon d'intercomparaison entre les laboratoires. Ce dernier est utilisé avec les échantillons décarbonatés et subit le même protocole de décarbonatation que ces derniers. Les valeurs obtenues ainsi que les valeurs certifiées sont consignées dans le tableau A.1.3.

Tableau A.1.3. Moyennes et écart-type des valeurs trouvées et des valeurs certifiées (%, poids sec) des échantillons de référence certifiés B2150, MESS1 et du MS68.

	B2150	**MESS1**	**MS68**
Valeurs certifiées	6.72±0.17	2.99±0.09	2.23[1]
Valeurs obtenues	6.53±0.23	2.95±0.1	2.21±0.04

(1) Valeur indicative

A.III.4. Dosage du mercure total

La méthode décrite est celle qui est utilisé dans les programme de surveillance de la qualité du milieu marin (Cossa *et al.*, 2002). L'utilisation du système analytique semi-automatique AMA-254 de la société ALTEC (Fig. A.1.4) permet la mesure directe du mercure total présent dans les échantillons solides de sédiments avec un rythme analytique élevé (60 échantillons / jour) et sans aucun traitement chimique.

A.III.4.1. Principe

Nous procèdons à la volatilisation à haute température (+550°C) du mercure présent dans un échantillon solide. Le mercure élémentaire formé est entraîné sous forme de vapeur par un courant d'oxygène et amalgamé sur un piège doré. Après chauffage du piège pour dissocier l'amalgame, la vapeur de mercure est quantifiée par spectrométrie d'absorption atomique.

A.III.4.2. Protocole analytique

Les analyses sont réalisées sur la fraction inférieure à 63 µm des sédiments. Environ 10 à 30 mg d'échantillon lyophilisé sont pesés exactement dans une cuvette en Ni spécialement conçue à cet effet. La masse nominale en mg est fournie au logiciel qui pilote l'appareil et effectue les calculs. La cuvette préalablement chauffée à 600°C est déposée sur le portoir de l'appareil, puis introduite automatiquement dans le four où l'échantillon de sédiment est porté à une température de 550°C.

Les produits de décomposition, incluant le mercure, sont entraînés par un flux d'oxygène au travers d'un tube « catalytique » qui retient les oxydes de soufre et d'azote. Le mercure sous forme élémentaire (Hg°) s'en échappe pour atteindre un piège doré sur lequel il s'amalgame. Le mercure amalgamé est ensuite libéré par brusque chauffage du piège doré jusqu'à 550°C; la vapeur de Hg° ainsi libérée est entraînée par le flux d'oxygène vers la cellule de l'absorption atomique pour y être quantifiée à 254 nm

A.III.4.3. Calcul des concentrations

Au cours des analyses l'ordinateur calcule les quantités de mercure présent dans l'échantillon à partir des absorbances en se rapportant à une courbe d'étalonnage préablement établie à

partir des échantillons de concentrations en mercure bien connues. Les résultats sont rapportés en absorbance, en quantité (ng) et en concentration de mercure par unité de masse d'échantillon (ng mg^{-1}).

Figure A.1.4. Analyseur de mercure élémentaire AMA-254® (Altec)

A.III.4.4. Contrôle de qualité des analyses

Les critères d'évaluation des performances de la méthode sont empruntés à Taylor (1987).

- Limite de détection: La limite de détection est définie comme l'écart-type de la concentration d'un échantillon dont la teneur est proche de zéro (dans la pratique du présent dosage il s'agit des blancs) multiplié par 3,3 pour tenir compte des erreurs de types I et II. La détection limite est en moyenne de 0.0007µg g^{-1}.
- Reproductibilité : La reproductibilité de la méthode exprimée par le coefficient de variation (défini comme le rapport de l'écart-type à la moyenne) varie avec les concentrations moyennes. Elle est de 1.8 % pour un échantillon de concentration 0.092 µg g^{-1}.
- Justesse : La justesse de la méthode a été établie à partir d'un échantillon de référence certifié de sédiments marins le MESS2 produits par le Conseil national de recherches-Canada. Pour des valeurs certifiées de 0.092±0.009µg g^{-1}, les valeurs obtenues pour le MESS2 étaient de 0.092±0.002µg g^{-1}.

A.III.5. Dosage du méthylmercure (MeHg) particulaire

Le MeHg particulaire est analysé dans la fraction inférieure à 63 µm selon la méthode

initialement décrite par Rodriguez *et al.* (2002) et Monperrus *et al.* (2005).

A.III.5.1. Principe

La méthode met en œuvre la propylation des espèces mercuriques pour permettre leur volatilisation et séparation par chromatographie en phase gazeuse (CPG). La CPG est couplée à l'ICP-MS et la quantification est basée sur la dilution isotopique.

Dans la pratique, nous ajoutons une quantité connue de $Me^{202}Hg$ aux sédiments. Le MeHg est ensuite extrait à l'aide d'HNO_3 6M et propylé par du tétrapropylborate de sodium en milieu tamponné. Les dérivés propylés sont extraits par l'iso-octane et séparés sur colonne (Chrompack CP-sil-5 CB de 0.32 mm de diamètre intérieur et de 25 m de longueur) constituée de diméthylpolysiloxane. La séparation puis la détection sont réalisées par couplage du GC avec ICP-MS (Focus équipé d'un passeur d'échantillons AS 3000 couplé à un ICP-MS X-series, Thermo Electron). Le rapport des aires respectives du $Me^{200}Hg$ et du $Me^{202}Hg$ permet de déterminer la concentration d'origine en MeHg dans les sédiments.

A.III.5.2. Protocole

Environ 300 mg de sédiments sont placés dans des tubes Oak-Ridge en téflon de 37 ml, préalablement trempés dans de l'acide nitrique 10% pendant au moins une semaine puis rincés abondamment à l'eau ultrapure.

Aux sédiments, 60 femtomoles de $Me^{202}Hg$ sont ajoutés (cette quantité étant fixée par une «pré-analyse[1]» des échantillons). Puis les échantillons de sédiment sont laissés au repos quelques minutes avant d'ajouter 2ml d'HNO_3 6M et de placer l'ensemble 2 heures dans un bain à ultrasons à 50°C. Après refroidissement, 5 ml de solution tampon pH 4 puis 1.3 ml d'ammoniaque sont ajoutés en agitant légèrement à chaque fois. Puis le pH a été vérifié à l'aide d'un papier indicateur (pH de la solution doit être compris entre 4 et 5). Ensuite, 0.3 ml d'iso-octane sont ajoutés pour extraire les composés organomercuriels et 100 µl de solution de tétrapropylborate de sodium pour effectuer la propylation de ces composés.

Les tubes sont ensuite agités vivement à la main pendant 5 minutes, puis centrifugés à 2500 Tr mn^{-1} pendant 10 minutes. Finalement la phase organique est transférée dans des flacons de 1.5 ml pour passeur d'échantillons.

[1]Une « pré-analyse » des échantillons, à partir d'environ 100 mg de sédiment et d'un ajout arbitraire de $Me^{202}Hg$ a été effectuée afin d'ajuster en fonction du rapport des aires $^{200}Hg/^{202}Hg$ la quantité d'ajout de $Me^{202}Hg$ dans l'analyse définitive. Pour limiter l'incertitude sur la concentration, il faut que le rapport R des abondances des isotopes ^{200}Hg et ^{202}Hg du monométhylmercure après ajout soit proche de 0.5

Pour analyse, nous avons utilisé un chromatographe Focus couplé à un ICP-MS X-series et équipé d'un passeur d'échantillons AS 3000 (Thermo Electron).

A.III.5.3. Calculs des concentrations

La concentration en monométhylmercure dans le sédiment en µg kg^{-1} est exprimée par l'équation suivante:

$$C = w' \, Ar \, (RY' - X') \, / \, w \, Ar' \, (X - RY) \qquad (1)$$

Avec: w est le poids de l'échantillon (mg), w' est le poids de monométhylmercure enrichi en ^{202}Hg (en mg Hg) ajouté au sédiment en début d'analyse, Ar est la Masse atomique relative au Hg à l'état naturel (M=200.59), Ar' est la Masse atomique relative au Hg dans la solution enrichie en isotope ^{202}Hg, X est l'abondance (%) de l'isotope ^{200}Hg à l'état naturel, Y est l'abondance (%) de l'isotope ^{202}Hg à l'état naturel, X' est l'abondance (%) de l'isotope ^{200}Hg dans la solution enrichie en isotope ^{202}Hg, Y' est l'abondance (%) de l'isotope ^{202}Hg dans la solution enrichie en isotope ^{202}Hg, R est le rapport des abondances mesurées au cours de l'analyse entre les isotopes ^{200}Hg et ^{202}Hg pour le monométhylmercure (aire du pic $Me^{200}Hg$ / air du pic $Me^{202}Hg$).

A.III.5.4. Réactifs utilisés

Solution de $Me^{202}Hg$: solution à 171.0 10^{-9} mole g^{-1} dans un mélange à 2% éthanol/eau (ERM –AE670, European Reference Materials). Par dilutions successives, nous préparons des solutions d'usage à 1, 2 et 5 femtomoles. μl^{-1} dans de l'eau ultrapure, acidifiée à 0.5% d'acide chlorhydrique. Ces solutions sont conservées dans des flacons de 1.5 ml à –20°C.

Acide nitrique 6 M : dans une fiole d'1 litre, nous versons environ 300 ml d'eau ultrapure. Puis nous ajoutons 581.5 g d'acide nitrique concentré (Merck, qualité suprapur) et nous complètons à 1000 ml avec de l'eau.

Solution tampon pH 4 : nous pèsons 82 g d'acétate de sodium anhydre (Merck, pour analyses) que nous dissolvons dans environ 500 ml d'eau ultrapure. Puis nous ajoutons 342 g d'acide acétique 100% (Merck, qualité suprapur) et nous complètons à 1000 ml avec de l'eau ultrapure.

Ammoniaque à 25% (Merck, qualité suprapur).

Tétrapropylborate de sodium (Galab) : nous préparons une solution à 4 % dans de l'eau ultrapure. Cette solution est conservée dans des flacons de 1.5 ml à –20°C

Isooctane : Merck, qualité Lichrosolv

A.III.5.5. Contrôle de qualité des analyses

Pour la série de 60 analyses, 3 blancs réactifs et 3 matériels de référence certifiés IAEA-405 ont été simultanément analysés.

Les valeurs obtenues pour les blancs réactifs et qui sont évaluées dans les mêmes conditions que les sédiments sont négligeables.

La précision de la mesure est d'environ 20% pour les concentrations supérieures à 1 ng g^{-1} et 30% pour les valeurs inférieures.

Les concentrations trouvées pour le matériel de référence certifiée IAEA sont en concordance avec les valeurs certifiées (Tableau A.1.4).

A.III.6. Dosage du méthylmercure dissous

Le MeHg contenu dans les eaux interstitielles prélevées au Rhizon et au Peeper(s) a été analysé par utilisation d'une technique combinant l'hydruration et la chromatographie cryogénique. La détection a été réalisée par spectrophotométrie de fluorescence atomique (SFA). Cette méthode décrite en détail par Cossa *et al.* (2003) est dérivée de celle initialement proposée par Tseng *et al.* (1998).

Tableau A.1.4. Moyennes et écart-type des valeurs trouvées et des valeurs certifiées du MRC IAEA-405.

MRC		**MeHg** (ngHg g^{-1})
IAEA-405	Valeurs certifiées	5.49 ± 0.3
	Valeurs obtenues	5.49 ± 0.4

A.III.6.1. Principe

Les méthodes utilisées pour le dosage du MeHg dans les eaux marines reposent sur le passage par une étape d'alkylation ou de formation d'hydrures (Bloom, 1989; Tseng et *al*., 1998). Or les méthodes d'éthylation utilisées le plus souvent pour les sédiments et les organismes marins sont confrontées à une interférence avec les chlorures ce qui oblige à faire des extractions préalables.

Cet inconvénient ainsi que la possibilité d'avoir des seuils de détection faibles (<5 pg l^{-1}) nous ont poussés à appliquer la méthode d'hydruration. Cette méthode ne peut être utilisée qu'avec des eaux de mer à faible teneur en matière organique dissoute (<2mg l^{-1}), ce qui s'adapte bien à notre cas. Il s'agit de l'application du protocole proposé par Tseng et *al*. (1998) avec des modifications minimes apportées par Cossa *et al*. (2003) et qui ont permis i) d'améliorer le seuil de détection d'un facteur 20, ii) de réduire et iii) de stabiliser le blanc et cela par l'utilisation des quantités minimales de réactifs.

Cette méthode consiste à faire réagir le tétrahydroborure de sodium ($NaBH_4$) avec le monométhylmercure MeHg, à pH naturel ou à pH 2 quand l'analyse de l'échantillon ne peut pas se faire directement. La réaction de formation d'hydrures est la suivante :

$$MeHg^+ + NaBH_4 + 3H_2O \rightarrow MeHgH + 3\,H_2 + H_3BO_3 + Na^+ \qquad (1)$$

Or cette réaction est accompagnée de la formation du Hg^0 selon réaction suivante :

$$Hg^{2+} + 2\ NaBH_4 \rightarrow Hg^0 + B_2H_6 + 2\ Na^+ + H_2 \qquad (2)$$

Les hydrures volatils ainsi formés sont préconcentrés par cryogénie (-196°C) sur une colonne plongée dans un bain d'azote. Le chauffage progressif de la colonne de –196°C à 30°C provoque la volatilisation de ces hydrures qui sont ensuite atomisés à 800°C puis entraînés sous forme de vapeur par un courant d'hélium pour être détectés par SFA.

A.III.6.2. Protocole analytique

L'appareil utilisé à l'Ifremer est piloté par un boitier d'automatisme qui commande les différentes phases de l'analyse.

L'arrivée de l'He maintenue toujours ouverte, nous procedons à la stabilisation du détecteur pendant une heure environ avant de commencer l'analyse. Au début de l'analyse la colonne est refroidie pendant une minute dans de l'azote liquide où elle reçoit un flux d'He à raison de 1000 ml min^{-1} (position 1, fig. A.1.5). Pendant ce temps, 200 ml d'échantillon sont introduits dans la cellule d'hydruration qui est ensuite mis en circuit. Une solution de $NaBH_4$ à 1% est ensuite ajoutée à l'échantillon avec un débit de 0.35 ml min^{-1} pendant 5 minutes et sous agitation magnétique. L'He qui maintenant purge l'échantillon entraine les hydrures formés vers la colonne chromatographique où ils sont piégés (position 2, fig. A.1.5). L'élution des composés de Hg piégés sur la colonne s'effectue en la faisant sortir de l'azote liquide et en la chauffant progressivement jusqu'à atteindre une température de 30°C. Le gaz vecteur qui est orienté pendant ce temps directement vers la colonne chromatographique (sans passage par la cellule d'hydruration) entraine les composés de Hg jusqu'au four où ils sont atomisés à 800°C puis vers le détecteur SFA où ils sont quantifiés (position 3, fig. A.1.5).

L'identification des pics est réalisée d'après leur temps de rétention ; le temps de rétention du mercure inorganique étant d'1min et celui du MeHg étant d'1 min 50 s.

A.III.6.3. Contrôle de qualité des analyses

Les blancs sont vérifiés régulièrement et sont souvent négligeables, de l'ordre du picogramme de MeHg.

L'absence d'échantillons d'eau de mer de référence certifiée en MeHg a empêché le contrôle de la justesse de la méthode.

La répétabilité de la méthode (rapport de l'écart-type à la moyenne de 6 analyses du même échantillon) varie entre 15% pour des échantillons de concentration proche de la limite de détection à 6% pour un échantillon de 100pg l^{-1} ou plus (Cossa et *al*., 2003).

Le domaine de linéarité a comme limite inférieure la limite de détection (3.3 fois l'écart-type de la concentration d'un échantillon dont la teneur est proche de zéro) qui varie entre 1 à 4 pg l^{-1} et comme limite supérieure 500 pg l^{-1}.

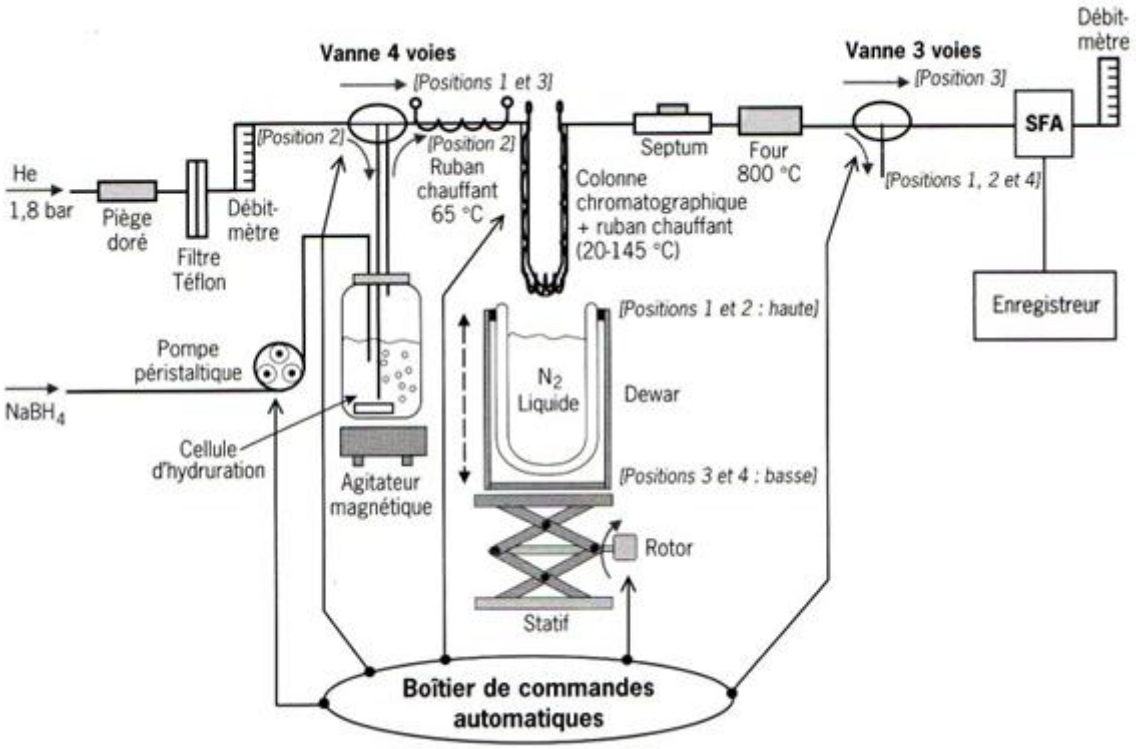


Figure A.1.5. Schéma du montage analytique du dosage du MeHg dans les eaux interstitielles (tiré de Cossa *et al.*, 2003).

A.IV. Etudes cinétiques

Les analyses effectuées dans ce cadre ont été faites au laboratoire de Chimie Analytique d' AgroParisTech, Paris, France.

A.IV.1. Etude cinétique de l'extraction du Pb et du Cd par l'EDTA 0.05M

Afin d'avoir une idée préliminaire sur la cinétique de la désorption du Pb et du Cd et aussi sur la mobilisation de certains éléments majeurs comme le Ca, Mg et le Fe de la phase solide du sédiment, nous avons utilisé l'éthylène diamine tétra acétate (EDTA) 0.05 M comme réactif d'extraction.

L'EDTA a été choisi parce qu'il a un fort pouvoir complexant. Il est capable d'extraire les métaux appartenant aux différentes phases géochimiques du sédiment (associées aux complexes organiques et organométalliques insolubles et/ou adsorbés ou associés à des composés inorganiques (Paya-Perez *et al.*, 1993)). Ainsi, comme nous nous intéressons à l'évaluation de la fraction mobile du Pb et du Cd dans nos sédiments et que cette fraction peut appartenir aux différents compartiments de la phase solide (Li *et al.*, 2001), il est nécessaire que le réactif utilisé puisses extraire des cations de la plupart des compartiments principaux

du sédiment et que son pouvoir complexant soit assez important. Ce fort pouvoir assure que les quantités extraites restent en solution.

A.IV.1.1. Principe

L'étude de la cinétique de désorption des éléments trace métalliques à partir des sédiments et des sols par l'EDTA comme réactif d'extraction est une méthode de fractionnement récemment développée (Ghestem, 1997 ; Fangueiro, 2004 ; Manouchehri, 2006).

Elle permet, en général, de séparer les ETM selon trois fractions, une fraction rapidement extraite par l'EDTA (durant un temps inférieur à 1 heure) et qui est considérée comme présentant le plus de risque pour l'environnement, une deuxième fraction moins rapidement extraite ($1<t<24$ h) et une troisième fraction non extraite par l'EDTA. Cette approche nous indique également les quantités extraites à l'équilibre ainsi que la mobilité relative des ETM étudiés.

L'étude cinétique a été réalisée sur la fraction tamisée de Dora et Akkar et non tamisée de Selaata. Pour des limitations de temps, l'étude de l'extraction du Cd et de Pb par EDTA a été effectuée sur les couches superficielles (niveau 0-1cm) et profondes (niveau 21-23cm) des carottes sédimentaires Akkar et Dora et sur la couche superficielle (niveau 0-1cm) et profonde (niveau 15-17cm) de la carotte sédimentaire prélevée à Selaata S6. Le choix de ces couches sédimentaires pour étudier l'extraction du Cd et de Pb par l'EDTA va nous permettre de comparer la mobilisation de ces ETM qui sont fraîchement déposés au niveau des sédiments superficiels à celle des ETM plus anciens présents dans les couches profondes.

La méthode appliquée est celle proposée par Fangueiro (2004). L'agent chélatant est l'Ethylène Diamine Tétra Acétate utilisé sous la forme de sel disodique de concentration 0.05M. Le rapport masse d'échantillon sur volume de solution est m/v =1/100 g l^{-1}, ce rapport étant choisi pour que l'EDTA soit toujours en excès par rapport à la somme des cations extractibles en solution (Fangueiro, 2004 ; Manouchehri, 2006). Cet excès d'EDTA va nous permettre d'avoir des concentrations de cations métalliques en solution supérieures aux limites de détermination de la méthode de dosage (Spectrophotométrie d'Absorption Atomique SAAF, SAAE) et aussi d'appliquer des réactions de premier ordre dans la modélisation des extractions cinétiques du Pb.

Le pH des solutions d'EDTA est ajusté à 6.5 par du NaOH 8M afin d'éviter toute compétition entre les ions H^+ et l'EDTA pour l'extraction des cations étudiés.

Les réactifs sont des produits Merck de qualité « pour analyse ». L'eau utilisée dans les préparations des solutions provient d'un système Millipore (résistivité : 18.2 MΩ.cm).

La cinétique de désorption du Pb est étudiée sur une période de 24h et aux temps suivants:

5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 200, 300, 500, 800, 1100 et 1440 min avec un seul réplicat pour chaque temps d'analyse. En outre pour le temps de 1440 min, trois réplicats sont effectuées et des quantifications de Cd, Ca, Fe et Mg ont également eu lieu. Ces temps sont considérés comme suffisants pour atteindre l'équilibre thermodymanique (Ghestem, 1997 ; Fangueiro *et al.*, 2002).

A chaque réplicat correspond un flacon unique en polyéthylène de 60 ml préalablement lavé au détergent, puis rincé à l'eau osmosée. Ces flacons sont ensuite trempés dans de l'eau acidulée (acide nitrique 68% et eau osmosée dans les proportions 1/10-9/10) pendant 24 heures. Finalement, ils sont rincés trois fois à l'eau osmosée.

Au flacon bien sec, 0.5g de sédiment et 50 ml d'EDTA 0.05M sont ajoutés. L'ajout est fait sur une balance précise au milligramme. Le poids exact de la solution d'EDTA ajoutée est noté.

Le mélange est ensuite agité sur un agitateur rotatif pendant les temps déjà cités.

Les solutions d'extraction sont ensuite filtrées à l'aide d'un filtre de seringue à membrane Millipore de porosité 0.45µm. Les pH des filtrats sont mesurés puis les solutions sont stockées dans des flacons en polyéthylène et conservées à +4ºC jusqu'au dosage par spectrométrie d'absorption atomique.

A.IV.1.2. Dosage de quelques éléments majeurs et trace extraits par EDTA

Le dosage des cations extraits par EDTA est réalisé par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique de Flamme (SAAF) et Spectrophotométrie d'Absorption Atomique avec atomisation Electrothermique (SAAE), sur un appareil de type Hitachi Z-5000 équipé d'une correction de fond par effet Zeeman.

Pb est analysé avec utilisation d'une cuvette pyrolytique à plateforme, Cd est analysé par SAAE avec l'utilisation d'une cuvette non pyrolytique. Pour le dosage de Pb, un étalonnage externe est réalisé avec l'utilisation d'un modificateur de matrice, le dihydrogénophosphate d'ammonium suprapur 99.99%. Pour s'affranchir de l'effet de matrice remarqué dans le cas de l'analyse du Cd, une droite d'ajout dosé est établie. Le Ca, le Fe et le Mg sont mesurés par SAAF (flamme air-acéthylène). Un étalonnage externe est également effectué. Les solutions étalons sont toujours préparées dans les mêmes conditions que les solutions d'extraction (réactif, pH) à partir des solutions mères à 1g l^{-1}. Des petites quantités d'échantillons (50-200 µL) sont injectées à l'aide d'un micro-échantillonneur et la mesure est faite sur le pic obtenu, selon les cas en hauteur ou en surface.

A.IV.1.3. Contrôle de qualité des analyses

La précision de la méthode d'analyse (rapport de l'écart-type à la moyenne de 3 analyses du même échantillon) varie entre 3% et 5%.

Les valeurs obtenues pour les différents éléments dosés sont de plusieurs ordres de grandeur supérieures à la limite de détection qui est de l'ordre de 0.01-1 µg l^{-1} pour les éléments trace étudiés et de l'ordre 0.1 mg l^{-1} pour les éléments majeurs.

Faute de matériaux de références certifiés convenables pour de tels types d'analyses la justesse de la méthode n'a pas été contrôlée. Par contre, des analyses comparatives ont été effectuées avec les laboratoires de l'IFREMER (Nantes). En effet, les teneurs en Pb des extraits d'EDTA correspondant aux sédiments d'Akkar, Dora et Selaata, à trois temps d'extraction différents (10, 30 et 1440 minutes), ont été mesurées par Absorption Atomique aux laboratoires de Chimie Analytique d'AgroParisTech et par ICP-MS aux laboratoires du département Biogéochimie et Ecotoxicologie de l'IFREMER où sont analysés également les rapports des isotopes stables du Pb (204, 206, 207 et 208) correspondant à ces extraits. Les résultats obtenus ont été satisfaisants surtout que les valeurs données par ICP-MS appartenaient au domaine de variation des valeurs données par SAA (ex. pour Akkar et pour trois temps de la cinétique, la moyenne et l'écartype des valeurs données par ICP-MS sont égales à 5.6 ± 1.7 µg g^{-1} et ceux obtenus par des analyses des mêmes échantillons par SAA sont égales à 6.5 ± 1.9 µg g^{-1}.

A.IV.1.4. Ajustement des courbes cinétiques au modèle à deux compartiments

Le modèle qui s'adapte le plus aux courbes d'extraction du Pb en fonction du temps est le modèle à deux compartiments qui est largement descrit au chapitre II.

En effet les courbes d'extraction obtenues pour le Pb en fonction du temps suggèrent la présence de deux étapes, la première allant jusqu'à 30 minutes et durant la quelle les métaux sont rapidement extraits par l'EDTA et la deuxième (30 min < t < 24h) où l'extraction devient plus lente. Cette allure qui est également obtenue dans d'autre études sédimentaires (Yu and Klarup, 1994 ; Fangueiro *et al.*, 2005) a assuré un ajustement réussi des courbes du fractionnement cinétique au modèle à deux compartiments.

Ainsi les métaux extraits sont divisés en deux fractions (i) Q_1 fraction rapidement extraite et (ii) Q_2 fraction lentement extraite. Par la suite l'ajustement du modèle à deux compartiments aux courbes expérimentales par la méthode de déconvolution itérative nous a permis de déterminer les constantes cinétiques de dissociation (k_1 et k_2) et les quantités de métaux correspondant à chacun des deux compartiments (voir chapitre II).

Méthode de déconvolution itérative

Cette méthode est basée sur l'analyse des données cinétiques par régression non linéaire. En effet, des calculs de régressions non linéaires sont effectués par le logiciel SIGMAPLOT (version 5.0) afin d'ajuster l'équation du modèle à deux compartiments aux données cinétiques obtenues. Ainsi, ce logiciel détermine d'une façon indépendante les valeurs de Q_1

(des quantités rapidement extraites) et Q_2 (des quantités lentement extraites) et donne aussi une estimation des constantes cinétiques de dissociation des deux compartiments (k_1 et k_2). Le logiciel commence par un modèle à un seul compartiment, puis augmente le nombre de compartiments jusqu'au moment où le terme d'erreur (eq. 5) est minimisé et est aléatoirement distribué sur tout le temps d'analyse.

$$e = \Sigma\ [(C(t) - C_T(t)) / C(t)^{0.5}]^2 \qquad (5)$$

avec C(t) la valeur expérimentale et $C_T(t)$ la valeur théorique.

La validité de ces régressions est aussi évaluée par le coefficient de régression (R^2), le t de Student et le test de Durbin Watson (DW).

Notons que la répétabilité du modèle à deux compartiments a été vérifiée par Varrault (2001) et Manouchehri (2006) qui ont observé que la cinétique d'extraction des ETM est correctement reproduite par ce modèle et pour différents types de sols.

A.V. Traitements statistique des données

Une Analyse en Composantes Principales (ACP) et une Analyse Factorielle Discriminante (AFD) ont été réalisées pour condenser l'information, dégager les tendances et identifier les variables qui dispersent le plus les échantillons selon le site. Ces analyses ont été effectuées à l'aide du logiciel MATLAB-6.

Le test de Student a été utilisé pour comparer les moyennes des concentrations d'ETM et éléments majeurs extraits par EDTA à l'équilibre et cela à l'aide du programme de XLStat®.

Le logiciel Statgraphic Centurion a été utilisé pour effectuer des analyses de régression linéaires multiples afin de créer des modèles expliquant l'extraction du Cd et du Pb par l'EDTA à l'équilibre.

Annexe A.2: Données Brutes

Tableau A.2.1. Teneurs du corbone organique, carbone inorganique et des éléments majeurs (Si, Ca, Mg, Al, Fe) dans les différentes couches sédimentaires d'Akkar, de Dora et de Selaata.

Echantillon	Station	63µm	Prof (cm)	Corg (%)	Cinorg (%)	Si (%)	Ca (%)	Mg (%)	Al (%)	Fe (%)
A (Surnageant)	Akkar	<	0	2.22	5.77	7.4	19.88	3.08	2.54	2.95
A (0-1)	Akkar	<	0.5	1.99	6.64	7.3	23.21	4.23	2.17	3.54
A (1-2)	Akkar	<	1.5	2.60	5.48	7.9	27.57	4.19	1.80	4.35
A (2-3)	Akkar	<	2.5	2.64	6.00	7.9	26.60	4.27	1.87	4.34
A (3-4)	Akkar	<	3.5	2.92	6.02	7.4	28.86	4.28	1.73	4.13
A (4-5)	Akkar	<	4.5	2.92	5.73	8.3	28.89	4.35	2.01	4.23
A (5-7)	Akkar	<	6	2.61	6.11	8.2	27.03	4.21	2.08	4.03
A (7-9)	Akkar	<	8	2.79	5.97	7.9	27.43	4.20	2.00	3.80
A (9-11)	Akkar	<	10	2.16	6.45	7.9	32.25	4.39	2.37	4.06
A (11-13)	Akkar	<	12	2.08	6.59	6.7	24.07	4.27	2.20	3.81
A (13-15)	Akkar	<	14	2.13	6.54	8.4	29.95	4.71	2.39	3.99
A (15-17)	Akkar	<	16	2.52	6.12	7.8	31.50	4.84	2.57	4.08
A (17-19)	Akkar	<	18	2.33	6.28	8.1	28.88	5.09	2.69	4.20
A (19-21)	Akkar	<	20	2.27	6.26	6.7	21.87	4.76	2.48	3.57
A (21-23)	Akkar	<	22	2.68	6.05	7.3	21.07	5.11	2.36	3.67
A (23-25)	Akkar	<	24	2.88	5.96	7.5	21.41	5.62	2.38	3.56
A (25-27)	Akkar	<	26	2.89	5.71	8.6	21.88	5.36	2.60	3.79
A (27-29)	Akkar	<	28	2.36	5.80	8.5	20.08	4.67	2.86	4.27
D(0-1)	Dora	<	0.5	1.63	3.52	21.6	12.91	1.07	3.06	4.98
D(1-2)	Dora	<	1.5	1.47	3.52	18.4	11.33	0.97	2.51	4.59
D(2-3)	Dora	<	2.5	1.50	3.55	22.5	13.57	1.06	2.69	4.91
D(3-4)	Dora	<	3.5	1.54	3.06	22.1	12.37	1.02	2.63	4.66
D(4-5)	Dora	<	4.5	1.31	3.32	22.6	10.45	0.93	2.33	4.34
D(5-7)	Dora	<	6	1.32	3.21	22.7	11.65	0.94	2.25	4.27
D(7-9)	Dora	<	8	1.37	3.42	20.7	12.56	1.05	2.67	4.93
D(9-11)	Dora	<	10	1.96	3.63	18.5	12.43	1.06	2.95	4.86
D(11-13)	Dora	<	12	1.68	3.45	22.0	13.61	1.03	2.73	5.00
D(13-15)	Dora	<	14	1.30	3.33	24.1	12.73	0.98	2.49	4.88
D(15-17)	Dora	<	16	1.00	3.04	25.2	11.00	0.94	2.14	4.82
D(17-19)	Dora	<	18	0.96	2.87	21.3	10.82	0.92	2.22	4.83
D(19-21)	Dora	<	20	0.85	3.19	25.3	11.43	0.96	2.31	5.78
D(21-23)	Dora	<	22	1.19	3.20	23.7	11.27	0.96	2.68	4.90
D(23-25)	Dora	<	24	0.37	2.58	28.2	10.25	0.84	2.00	5.09

Suite tableau A.2.1.

Echantillon	Station	63µm	Prof (cm)	Corg (%)	Cinorg (%)	Si (%)	Ca (%)	Mg (%)	Al (%)	Fe (%)
S3 (0-1)	Selaata S3	<	0.5	2.26	4.25	10.2	19.05	2.72	1.71	3.93
S3 (1-2)	Selaata S3	<	1.5	1.74	4.18	11.6	18.11	2.92	1.65	4.94
S3 (2-3)	Selaata S3	<	2.5	1.11	4.53	9.9	16.58	2.75	2.21	4.61
S3 (3-4)	Selaata S3	<	3.5	1.13	4.43	12.9	17.51	2.81	2.05	4.40
S3 (4-5)	Selaata S3	<	4.5	0.95	4.02	13.9	16.14	2.57	1.80	3.83
S3 (5-7)	Selaata S3	<	6	1.63	3.63	14.1	17.56	2.60	1.61	3.58
S3 (7-9)	Selaata S3	<	8	2.33	4.24	13.3	19.15	3.28	1.59	3.77
S3 (9-11)	Selaata S3	<	10	2.42	4.71	12.5	12.36	3.12	1.69	4.12
S3 (11-13)	Selaata S3	<	12	2.79	4.54	12.4	19.20	3.63	1.80	4.29
S3 (13-15)	Selaata S3	<	14	3.11	4.18	12.6	20.24	3.47	1.67	3.14
S3 (15-17)	Selaata S3	<	16	2.28	4.78	12.1	19.17	3.69	1.77	4.28
S3 (17-19)	Selaata S3	<	18	2.68	4.48	12.2	20.14	3.61	1.77	4.45
S6 (0-1)	Selaata S6	<	0.5	2.35	3.58	17.1	21.30	2.73	1.57	5.94
S6 (1-2)	Selaata S6	<	1.5	2.80	3.40	17.0	22.56	2.73	1.53	6.24
S6 (2-3)	Selaata S6	<	2.5	2.51	3.53	16.5	23.91	2.61	1.41	5.27
S6 (3-4)	Selaata S6	<	3.5	2.60	3.75	16.5	21.87	2.75	1.44	5.88
S6 (4-5)	Selaata S6	<	4.5	1.69	3.95	18.4	19.28	2.48	1.39	6.07
S6 (5-7)	Selaata S6	<	6	2.67	3.04	20.1	20.04	2.57	1.76	5.28
S6 (7-9)	Selaata S6	<	8	2.06	3.92	17.1	16.60	2.38	1.68	4.21
S6 (9-11)	Selaata S6	<	10	2.18	3.58	16.4	18.48	2.53	1.47	4.43
S6 (11-13)	Selaata S6	<	12	2.26	3.93	15.5	17.50	2.60	1.46	4.82
S6 (13-15)	Selaata S6	<	14	2.76	3.61	15.4	19.91	2.63	1.88	4.09
S6 (15-17)	Selaata S6	<	16	2.63	3.42	11.5	20.12	2.64	1.45	4.37
S6(0-1)	Selaata S6	>	0.5	1.80	2.97	21.4	15.13	1.54	0.94	1.69
S6(1-2)	Selaata S6	>	1.5	1.58	3.41	22.3	15.14	1.73	1.01	1.71
S6(2-3)	Selaata S6	>	2.5	1.54	3.28	20.3	14.36	1.60	0.89	1.55
S6(3-4)	Selaata S6	>	3.5	1.60	3.43	21.1	14.16	1.68	0.97	1.80
S6(4-5)	Selaata S6	>	4.5	1.29	3.66	21.8	13.77	1.45	0.91	1.63
S6(5-7)	Selaata S6	>	6	1.13	3.49	21.8	14.73	1.65	0.93	1.74
S6(7-9)	Selaata S6	>	8	0.99	3.83	22.1	14.13	1.43	0.86	1.60
S6(9-11)	Selaata S6	>	10	0.90	3.89	23.7	13.58	1.47	0.84	1.47
S6(11-13)	Selaata S6	>	12	0.92	3.74	23.1	13.80	1.62	0.87	1.65
S6(13-15)	Selaata S6	>	14	0.93	3.80	20.7	15.24	1.43	0.90	1.63
S6(15-17)	Selaata S6	>	16	1.35	3.79	20.9	15.27	1.76	0.95	1.72

Tableau A.2.2. Teneurs du Li, du Mn et des ETM (Pb, Hg, Cd, V, Cr, Ni, Cu, Zn et Ag) dans les différentes couches sédimentaires d'Akkar, de Dora et de Selaata.

Echantillon	Station	63µm	Prof (cm)	Li (µg g^{-1})	V (µg g^{-1})	Cr (µg g^{-1})	Mn (µg g^{-1})	Ni (µg g^{-1})	Cu (µg g^{-1})	Zn (µg g^{-1})	Ag (µg g^{-1})	Cd (µg g^{-1})	Pb (µg g^{-1})	Hg (µg g^{-1})
A (Surnageant)	Akkar	<	0	23.86	73.89	79.46	325.82	60.44	16.47	86.48	0.11	0.14	15.75	0.033
A (0-1)	Akkar	<	0.5	15.61	79.27	104.02	432.93	51.83	10.62	53.29	0.08	0.14	12.20	0.035
A (1-2)	Akkar	<	1.5	10.41	78.71	99.23	421.29	42.25	7.32	50.10	0.08	0.14	10.30	0.024
A (2-3)	Akkar	<	2.5	11.68	95.97	120.41	511.44	54.01	10.86	60.92	0.09	0.18	11.65	0.022
A (3-4)	Akkar	<	3.5	10.78	86.80	107.33	471.59	48.35	8.07	53.25	0.08	0.19	10.02	0.024
A (4-5)	Akkar	<	4.5	12.90	87.59	111.06	449.63	52.09	9.71	53.44	0.10	0.18	11.82	0.025
A (5-7)	Akkar	<	6	13.37	76.11	96.04	405.94	49.13	8.59	51.98	0.08	0.15	12.17	0.027
A (7-9)	Akkar	<	8	11.88	66.95	81.15	352.03	41.87	7.23	43.85	0.07	0.14	11.68	0.027
A (9-11)	Akkar	<	10	16.04	76.30	98.82	393.87	53.07	10.07	51.06	0.08	0.16	13.80	0.033
A (11-13)	Akkar	<	12	15.42	72.81	97.28	395.25	51.27	10.18	51.40	0.08	0.15	12.60	0.033
A (13-15)	Akkar	<	14	15.14	68.79	90.84	376.73	49.00	9.23	49.24	0.07	0.14	11.81	0.033
A (15-17)	Akkar	<	16	17.49	73.94	97.07	381.46	53.40	10.22	48.00	0.07	0.14	11.85	0.032
A (17-19)	Akkar	<	18	18.47	74.95	97.95	381.32	55.17	10.93	47.55	0.08	0.14	10.93	0.027
A (19-21)	Akkar	<	20	22.54	90.18	109.75	421.21	66.68	14.24	54.58	0.08	0.16	10.16	0.024
A (21-23)	Akkar	<	22	22.94	90.77	110.24	425.35	68.20	12.90	51.22	0.07	0.14	8.52	0.019
A (23-25)	Akkar	<	24	22.27	85.19	106.28	399.29	67.18	13.74	53.67	0.07	0.14	7.31	0.015
A (25-27)	Akkar	<	26	24.63	92.88	113.27	423.15	72.61	13.20	50.57	0.11	0.14	6.82	0.014
A (27-29)	Akkar	<	28	26.99	109.56	125.24	479.09	76.73	16.42	59.22	0.08	0.15	6.20	0.012

Suite tableau A.2.2.

Echantillon	Station	63µm	Prof (cm)	Li (µg g^{-1})	V (µg g^{-1})	Cr (µg g^{-1})	Mn (µg g^{-1})	Ni (µg g^{-1})	Cu (µg g^{-1})	Zn (µg g^{-1})	Ag (µg g^{-1})	Cd (µg g^{-1})	Pb (µg g^{-1})	Hg (µg g^{-1})
D(0-1)	Dora	<	0.5	22.20	133.43	221.98	365.11	58.10	99.71	262.01	3.97	0.71	78.36	0.371
D(1-2)	Dora	<	1.5	21.44	145.38	245.17	409.03	62.46	105.71	274.74	4.23	0.63	78.60	0.387
D(2-3)	Dora	<	2.5	18.68	136.62	233.54	395.84	63.29	97.62	247.55	4.52	0.73	79.05	0.425
D(3-4)	Dora	<	3.5	20.54	140.19	237.33	395.97	60.50	95.92	266.85	5.58	0.79	79.81	0.410
D(4-5)	Dora	<	4.5	18.02	132.03	215.94	382.53	53.18	87.36	235.69	4.91	0.73	76.38	0.327
D(5-7)	Dora	<	6	19.25	137.32	229.28	396.03	55.79	86.32	243.99	3.74	0.66	77.24	0.353
D(7-9)	Dora	<	8	19.50	130.02	223.54	382.07	58.96	90.67	245.21	4.73	0.67	76.53	0.652
D(9-11)	Dora	<	10	22.21	142.75	268.42	394.09	64.42	113.71	319.67	5.55	0.80	101.39	0.607
D(11-13)	Dora	<	12	20.08	131.83	232.22	376.15	58.66	100.63	279.39	4.56	0.94	90.59	0.528
D(13-15)	Dora	<	14	18.63	134.13	221.06	402.38	58.25	93.27	244.66	4.20	0.65	79.73	0.375
D(15-17)	Dora	<	16	16.36	138.96	209.05	415.64	54.23	82.02	220.12	3.34	0.69	85.59	0.335
D(17-19)	Dora	<	18	19.94	153.26	226.77	473.48	60.81	88.72	244.22	4.57	0.70	88.09	0.353
D(19-21)	Dora	<	20	14.68	115.92	180.35	366.92	45.15	70.65	189.05	2.23	0.66	70.77	0.405
D(21-23)	Dora	<	22	19.71	141.44	246.62	438.83	62.50	93.81	273.21	4.73	0.65	101.06	0.429
D(23-25)	Dora	<	24	17.03	151.96	194.85	490.20	58.21	75.49	194.85	1.14	0.68	70.71	0.305
S6(0-1)	Selaata S6	>	0.5	9.88	32.18	51.41	135.90	38.33	5.18	30.64	1.53	0.31	4.59	0.020
S6(1-2)	Selaata S6	>	1.5	11.67	36.94	59.15	159.72	42.05	5.50	35.44	1.43	0.29	6.71	0.020
S6(2-3)	Selaata S6	>	2.5	10.95	35.52	55.19	147.81	41.84	5.21	35.16	1.35	0.32	5.48	0.021
S6(3-4)	Selaata S6	>	3.5	10.20	42.55	61.93	172.24	43.31	6.97	38.50	1.19	0.32	5.93	0.020
S6(4-5)	Selaata S6	>	4.5	10.13	36.09	54.45	142.36	39.34	5.28	33.47	1.23	0.29	4.93	0.020
S6(5-7)	Selaata S6	>	6	11.23	41.67	64.66	166.43	42.74	5.72	42.74	1.46	0.85	5.45	0.021
S6(7-9)	Selaata S6	>	8	9.35	37.74	55.42	146.69	37.36	5.49	33.60	1.39	0.33	16.93	0.019
S6(9-11)	Selaata S6	>	10	10.03	38.27	56.74	154.75	39.47	7.99	34.43	1.54	0.28	4.83	0.018
S6(11-13)	Selaata S6	>	12	10.70	39.72	59.04	156.71	44.34	16.64	41.91	1.64	0.85	5.07	0.021
S6(13-15)	Selaata S6	>	14	9.70	33.26	55.44	135.52	37.21	5.21	33.02	1.59	0.35	4.60	0.024
S6(15-17)	Selaata S6	>	16	11.00	37.89	57.82	154.01	36.55	6.29	34.71	1.54	0.30	5.48	0.024

Suite tableau A.2.2.

Echantillon	Station	63µm	Prof (cm)	Li (µg g^{-1})	V (µg g^{-1})	Cr (µg g^{-1})	Mn (µg g^{-1})	Ni (µg g^{-1})	Cu (µg g^{-1})	Zn (µg g^{-1})	Ag (µg g^{-1})	Cd (µg g^{-1})	Pb (µg g^{-1})	Hg (µg g^{-1})
S3 (0-1)	Selaata S3	<	0.5	16.20	101.67	144.64	434.39	66.45	21.09	85.24	0.61	0.31	13.97	0.046
S3 (1-2)	Selaata S3	<	1.5	15.01	135.73	200.83	547.96	76.92	23.23	97.28	0.65	0.34	12.92	0.044
S3 (2-3)	Selaata S3	<	2.5	16.00	124.16	190.20	497.58	67.89	22.60	97.19	0.71	0.35	14.23	0.055
S3 (3-4)	Selaata S3	<	3.5	16.44	114.43	171.31	453.12	66.81	20.04	86.46	0.86	0.34	18.15	0.052
S3 (4-5)	Selaata S3	<	4.5	17.46	97.35	141.47	389.86	65.60	20.38	89.88	0.97	0.34	11.77	0.052
S3 (5-7)	Selaata S3	<	6	17.80	106.56	159.72	400.47	71.90	18.85	86.65	0.86	0.29	12.83	0.059
S3 (7-9)	Selaata S3	<	8	14.33	94.42	118.53	392.86	62.72	13.57	64.29	0.29	0.22	10.63	0.028
S3 (9-11)	Selaata S3	<	10	10.39	96.33	106.60	386.31	61.61	15.72	66.99	0.15	0.16	3.96	0.024
S3 (11-13)	Selaata S3	<	12	16.61	106.96	134.64	468.73	71.81	17.58	74.55	0.15	0.21	16.06	0.024
S3 (13-15)	Selaata S3	<	14	15.21	81.76	102.58	352.88	62.03	14.38	60.71	0.14	0.18	11.42	0.020
S3 (15-17)	Selaata S3	<	16	17.53	114.02	139.21	508.21	77.75	19.48	77.97	0.17	0.24	17.31	0.026
S3 (17-19)	Selaata S3	<	18	15.28	109.45	132.40	470.40	75.03	20.17	72.05	0.16	0.24	11.01	0.023
S6 (0-1)	Selaata S6	<	0.5	12.91	183.39	193.89	704.84	80.06	23.04	126.14	0.57	2.11	12.48	0.028
S6 (1-2)	Selaata S6	<	1.5	12.33	192.98	210.83	754.04	85.82	19.52	129.48	0.53	1.41	34.48	0.019
S6 (2-3)	Selaata S6	<	2.5	11.73	160.70	178.68	631.57	74.17	16.47	123.39	0.54	1.92	31.47	0.025
S6 (3-4)	Selaata S6	<	3.5	12.01	179.02	194.49	693.89	74.54	24.19	130.06	0.53	2.02	27.16	0.020
S6 (4-5)	Selaata S6	<	4.5	12.37	160.31	201.86	602.38	92.94	18.15	104.99	0.79	0.57	19.01	0.026
S6 (5-7)	Selaata S6	<	6	12.61	133.84	155.99	527.42	68.17	15.42	99.76	0.82	0.85	11.57	0.028
S6 (7-9)	Selaata S6	<	8	10.95	135.06	166.71	529.92	56.51	18.90	103.64	0.73	2.05	15.76	0.025
S6 (9-11)	Selaata S6	<	10	12.38	145.77	175.93	569.55	60.58	16.87	108.60	0.56	1.93	18.22	0.026
S6 (11-13)	Selaata S6	<	12	11.61	151.93	192.31	581.71	69.12	16.31	117.26	0.52	3.01	12.16	0.028
S6 (13-15)	Selaata S6	<	14	13.63	116.75	154.00	467.50	66.00	18.95	89.25	0.54	0.46	10.88	0.036
S6 (15-17)	Selaata S6	<	16	13.05	132.34	165.83	495.41	67.20	16.06	93.58	0.59	0.36	10.30	0.042

Tableau A.2.3. Composition minéralogique des carottes sédimentaires d'Akkar, de Dora et de Selaata

Station	63 µm	Prof (cm)	Dolomite (%)	Quartz (%)	Calcite (%)	Ankerite (%)	Fluorine (%)	Goethite (%)	Augite (%)	Halite (%)	Barite (%)
Akkar (A)	<	1	36.9	17.9	17	6.9	-	1.8	8.6	0.8	-
Akkar (A)	<	3	31.1	16.1	24.3	8.1	-	1.2	5.5	0.4	-
Akkar (A)	<	5	25.6	20	26.4	8.1	-	1.3	8.5	0.7	-
Akkar (A)	<	9	32.8	14.9	23.8	7.2	-	1.1	6.5	0.7	-
Akkar (A)	<	15	33.6	11.6	28.6	7.3	-	0.9	7.2	0.5	-
Akkar (A)	<	20	32.9	15.2	21.9	13.2	-	0.8	5.2	0.7	-
Akkar (A)	<	25	27.8	13.7	22.3	11.6	-	2.8	5.9	2.3	-
Akkar (A)	<	27	32.7	13	24.6	10.5	-	1.2	6.1	1.1	-
Dora (D)	<	2	1.1	71.9	19.8	1.2	-	1.5	-	0.6	-
Dora (D)	<	4	1.8	71.2	17	2.3	-	1.2	-	0.4	-
Dora (D)	<	6	1.3	66.2	21.2	0.7	-	1	-	0.7	-
Dora (D)	<	8	1.3	75.2	12.5	1.3	-	0.9	-	0.7	-
Dora (D)	<	12	0.9	72.7	17.3	0.9	-	1.2	-	0.6	-
Dora (D)	<	16	0.5	78.9	14.3	1.3	-	1.2	-	0.1	-
Dora (D)	<	20	0.6	81.3	12.2	0.9	-	1.1	-	0.3	-
Dora (D)	<	25	0.5	73.6	18.7	1.4	-	1.4	-	-	-
Dora (D)	<	30	0.9	77.9	11.8	0.5	-	1.5	-	0.1	-
Selaata (S4)	<	10	2.2	30.7	7.1	-	45.1	-	-	4.2	3.30
Selaata (S4)	<	12	1.6	39.9	6.9	-	39.4	-	-	2.8	1.10
Selaata (S4)	<	14	2.0	56.6	6.0	3.0	24.3	-	-	2.4	1.20
Selaata (S4)	<	16	3.9	29.4	5.8	2.3	47.7	-	-	3.0	1.20
Selaata (S4)	<	18	1.6	25.6	3.7	0.9	54.5	-	-	4.8	0.90
Selaata (S4)	<	22	3.8	29.1	4.7	1.8	48.0	-	-	3.4	1.80
Selaata (S4)	<	24	1.2	23.50	7.2	0.9	52.9	-	-	3.2	1.00

Suite tableau A.2.3.

Station	Aragonite (%)	Hematite (%)	Gypse (%)	Fluorapatite (%)	Feldspath (%)	Pyrite (%)	Zircon (%)	Anatase (%)	Magnetite (%)	Kaolinite (%)
Akkar (A)	1.6	2.2	-	-	3.6	-	-	-	1.3	1.6
Akkar (A)	1.8	2.5	-	-	5.6	-	-	-	1	2.4
Akkar (A)	1.4	1.9	-	-	2.7	-	-	-	0.4	2.9
Akkar (A)	1.7	2.5	-	-	4.9	-	-	-	1.5	2.3
Akkar (A)	1.2	1.1	-	-	5.4	-	-	-	0.5	2.1
Akkar (A)	2	1.2	-	-	4.1	-	-	-	0.5	2.2
Akkar (A)	2.3	1.8	-	-	4.9	-	-	-	1.1	3.5
Akkar (A)	3.2	0.9	-	-	2.5	-	-	-	0.6	3.6
Dora (D)	-	0.7	-	-	-	-	-	-	-	3.2
Dora (D)	-		0.3	-	-	0.6	-	0.3	-	4.8
Dora (D)	-	0.9	-	-	4.1	-	-	-	-	3.8
Dora (D)	-		0.4	-	2.4	1.4	1.5	0.2	-	2.3
Dora (D)	-	0.7	0.2	-	2.5	-	0.7	-	-	2.3
Dora (D)	-	0.7	-	-	-	-	-	-	-	3.1
Dora (D)	-	0.5	0.2	-	1.2	-	-	-	-	1.7
Dora (D)	-	0.9	-	-	-	-	-	-	-	3.2
Dora (D)	-	1	0.1	-	1.5	-	-	0.1	-	4.7
Selaata (S4)	-	-	1.20	6.20	-	-	-	-	-	-
Selaata (S4)	-	-	3.30	4.80	-	-	-	-	0.20	-
Selaata (S4)	-	-	1.10	3.30	-	-	-	-	-	-
Selaata (S4)	-	-	1.60	4.70	-	-	-	-	0.40	-
Selaata (S4)	-	-	2.20	5.80	-	-	-	-	-	-
Selaata (S4)	-	-	3.20	4.20	-	-	-	-	0.10	-
Selaata (S4)	-	-	2.80	7.40	-	-	-	-	-	-

Tableau A.2.4. Rapports des isotopes stables du Pb dans les différentes couches sédimentaires d'Akkar, de Dora et de Selaata.

Echantillon	Station	63µm	Prof (cm)	^{206}Pb / ^{207}Pb	^{206}Pb / ^{208}Pb	^{206}Pb / ^{204}Pb
A (Surnageant)	Akkar	<	0	1.165	0.477	18.241
A (0-1)	Akkar	<	0.5	1.174	0.481	18.343
A (1-2)	Akkar	<	1.5	1.179	0.484	18.432
A (2-3)	Akkar	<	2.5	1.183	0.485	18.471
A (3-4)	Akkar	<	3.5	1.184	0.487	18.693
A (4-5)	Akkar	<	4.5	1.181	0.485	18.546
A (5-7)	Akkar	<	6	1.173	0.481	18.314
A (7-9)	Akkar	<	8	1.167	0.480	18.352
A (9-11)	Akkar	<	10	1.164	0.479	18.270
A (11-13)	Akkar	<	12	1.174	0.481	18.309
A (13-15)	Akkar	<	14	1.169	0.479	18.278
A (15-17)	Akkar	<	16	1.175	0.481	18.412
A (17-19)	Akkar	<	18	1.175	0.484	18.404
A (19-21)	Akkar	<	20	1.180	0.480	18.235
A (21-23)	Akkar	<	22	1.184	0.485	18.492
A (23-25)	Akkar	<	24	1.194	0.489	18.801
A (25-27)	Akkar	<	26	1.201	0.490	18.743
A (27-29)	Akkar	<	28	1.220	0.495	19.208
D(0-1)	Dora	<	0.5	1.158	0.476	18.045
D(1-2)	Dora	<	1.5	1.158	0.481	18.200
D(2-3)	Dora	<	2.5	1.161	0.479	18.093
D(3-4)	Dora	<	3.5	1.161	0.479	18.174
D(4-5)	Dora	<	4.5	1.162	0.479	18.168
D(5-7)	Dora	<	6	1.164	0.478	18.107
D(7-9)	Dora	<	8	1.161	0.478	18.103
D(9-11)	Dora	<	10	1.159	0.477	18.056
D(11-13)	Dora	<	12	1.160	0.479	18.069
D(13-15)	Dora	<	14	1.163	0.479	18.226
D(15-17)	Dora	<	16	1.166	0.480	18.179
D(17-19)	Dora	<	18	1.160	0.478	18.089
D(19-21)	Dora	<	20	1.163	0.480	18.188
D(21-23)	Dora	<	22	1.159	0.480	18.138
D(23-25)	Dora	<	24	1.166	0.482	18.296

Suite tableau A.2.4.

Echantillon	Station	63µm	Prof (cm)	^{206}Pb / ^{207}Pb	^{206}Pb / ^{208}Pb	^{206}Pb / ^{204}Pb
S3 (0-1)	Selaata S3	<	0.5	1.543	0.642	24.755
S3 (1-2)	Selaata S3	<	1.5	1.548	0.641	24.728
S3 (2-3)	Selaata S3	<	2.5	1.554	0.644	24.882
S3 (3-4)	Selaata S3	<	3.5	1.443	0.595	23.001
S3 (4-5)	Selaata S3	<	4.5	1.600	0.666	25.560
S3 (5-7)	Selaata S3	<	6	1.556	0.649	24.864
S3 (7-9)	Selaata S3	<	8	1.363	0.563	21.660
S3 (9-11)	Selaata S3	<	10	1.333	0.548	21.027
S3 (11-13)	Selaata S3	<	12	1.269	0.522	19.998
S3 (13-15)	Selaata S3	<	14	1.268	0.523	19.972
S3 (15-17)	Selaata S3	<	16	1.263	0.521	19.798
S3 (17-19)	Selaata S3	<	18	1.313	0.542	20.790
S3 (19-21)	Selaata S3	<	20	1.309	0.541	20.543
S3 (21-23)	Selaata S3	<	22	1.385	0.577	22.228
S6 (0-1)	Selaata S6	<	0.5	1.385	0.571	22.056
S6 (1-2)	Selaata S6	<	1.5	1.239	0.509	19.506
S6 (2-3)	Selaata S6	<	2.5	1.227	0.503	19.170
S6 (3-4)	Selaata S6	<	3.5	1.250	0.514	19.749
S6 (4-5)	Selaata S6	<	4.5	1.284	0.531	20.233
S6 (5-7)	Selaata S6	<	6	1.364	0.565	21.488
S6 (7-9)	Selaata S6	<	8	1.298	0.535	20.399
S6 (9-11)	Selaata S6	<	10	1.294	0.533	20.387
S6 (11-13)	Selaata S6	<	12	1.362	0.560	21.330
S6 (13-15)	Selaata S6	<	14	1.395	0.575	22.041
S6 (15-17)	Selaata S6	<	16	1.415	0.581	22.364
S6(0-1)	Selaata S6	>	0.5	1.411	0.583	22.440
S6(1-2)	Selaata S6	>	1.5	1.333	0.550	21.045
S6(2-3)	Selaata S6	>	2.5	1.381	0.571	21.761
S6(3-4)	Selaata S6	>	3.5	1.372	0.568	21.763
S6(4-5)	Selaata S6	>	4.5	1.402	0.579	22.237
S6(5-7)	Selaata S6	>	6	1.400	0.581	22.205
S6(7-9)	Selaata S6	>	8	1.197	0.500	18.793
S6(9-11)	Selaata S6	>	10	1.409	0.582	22.422
S6(11-13)	Selaata S6	>	12	1.412	0.583	22.345
S6(13-15)	Selaata S6	>	14	1.425	0.590	22.697
S6(15-17)	Selaata S6	>	16	1.386	0.573	21.962

Annexe A.3: Les résultats de la régression non linéaire pour l'ajustement des données cinétiques d'extraction du Pb par l'EDTA 0.05M au modèle cinétique à deux compartiments dans les sédiments d'Akkar.

Nonlinear Regression Pb, sédiment Akkar, EDTA 0.05M

```
[Variables]
x = col(1)
y = col(2)
reciprocal_y = 1/abs(y)
reciprocal_ysquare = 1/y^2
'Automatic Initial Parameter Estimate Functions
first(q)=if(size(q)<10;size(q)-1;int(0,9*size(q)))
ylast(q)=mean(q[data(first(q);size(q))])
[Parameters]
a = ylast(y)/2 "Auto {{previous: 6,88493}}
b = -2*ln(,5)/(x50(x;y;,5)-min(x)) ' {{previous: 0,392553}}
c = ylast(y)/2 "Auto {{previous: 2,50628}}
d = -2*ln(,5)/(max(x)-x50(x;y;,5)) ' {{previous: 0,0051185}}
[Equation]
f=a*(1-exp(-b*x))+c*(1-exp(-d*x))
fit f to y
"fit f to y with weight reciprocal_y
"fit f to y with weight reciprocal_ysquare
[Constraints]
b>0
d>0
[Options]
tolerance=1e-10
stepsize=100
iterations=100
```

R = 0,99252479 Rsqr = 0,98510546 Adj Rsqr = 0,98231273

Standard Error of Estimate = 0,2800

	Coefficient	Std. Error	t	P
a	6,8849	0,1657	41,5532	<0,0001
b	0,3926	0,0652	6,0173	<0,0001
c	2,5063	0,1895	13,2223	<0,0001
d	0,0051	0,0011	4,6393	0,0003

Analysis of Variance:

	DF	SS	MS	F	P
Regression	3	82,9548	27,6516	352,7397	<0,0001
Residual	16	1,2543	0,0784		
Total	19	84,2090	4,4321		

PRESS = 1,9051; Durbin-Watson Statistic = 1,8178

Normality Test: Passed (P = 0.4450)
K-S Statistic = 0,1704 Significance Level = 0,5663
Constant Variance Test: Passed (P = 0,8362)
Power of performed test with alpha = 0,0500: 1,0000
Regression Diagnostics:

Row	Predicted	Residual	Std. Res.	Stud. Res.	Stud. Del. Res.
1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2	5,9811	0,0099	0,0352	0,1428	0,1383
3	6,8741	0,0659	0,2352	0,2601	0,2523
4	7,0511	-0,4241	-1,5146	-1,6840	-1,7976
5	7,1261	-0,2751	-0,9826	-1,0884	-1,0952
6	7,1856	-0,1896	-0,6772	-0,7411	-0,7302
7	7,2416	0,4654	1,6621	1,7988	1,9500
8	7,4006	0,2774	0,9909	1,0507	1,0544
9	7,5477	-0,0467	-0,1667	-0,1757	-0,1703
10	7,8101	0,1809	0,6461	0,6890	0,6772
11	8,0352	0,0448	0,1602	0,1747	0,1693
12	8,2282	0,2538	0,9065	1,0109	1,0116
13	8,4908	0,1092	0,3900	0,4442	0,4328
14	8,8515	-0,6515	-2,3270	-2,6194	-3,3559
15	9,1973	-0,0063	-0,0226	-0,0242	-0,0235
16	9,3495	-0,2085	-0,7446	-0,8080	-0,7988
17	9,3822	0,1908	0,6814	0,7547	0,7441
18	9,3896	0,0524	0,1870	0,2090	0,2026
19	9,3896	0,2044	0,7299	0,8155	0,8066
20	9,3896	-0,0516	-0,1844	-0,2061	-0,1998

Influence Diagnostics:

Row	Cook'sDist	Leverage	DFFITS
1	0,0000	0,0000	0,0000
2	0,0786	0,9391	0,5432
3	0,0038	0,1818	0,1189
4	0,1674	0,1910	-0,8735
5	0,0672	0,1849	-0,5217
6	0,0272	0,1652	-0,3248
7	0,1386	0,1463	0,8071
8	0,0343	0,1106	0,3718
9	0,0009	0,1002	-0,0568
10	0,0163	0,1205	0,2507
11	0,0015	0,1598	0,0739
12	0,0622	0,1959	0,4993
13	0,0146	0,2290	0,2358
14	0,4582	0,2108	-1,7344
15	0,0000	0,1325	-0,0092
16	0,0290	0,1508	-0,3366
17	0,0323	0,1848	0,3543
18	0,0027	0,1990	0,1010
19	0,0413	0,1990	0,4020
20	0,0026	0,1990	-0,0996

95% Confidence:

Row	Predicted	Regr. 5%	Regr. 95%	Pop. 5%	Pop. 95%
1	0,0000	0,0000	0,0000	-0,5935	0,5935
2	5,9811	5,4060	6,5563	5,1546	6,8077
3	6,8741	6,6211	7,1272	6,2289	7,5194
4	7,0511	6,7917	7,3105	6,4033	7,6988
5	7,1261	6,8709	7,3814	6,4800	7,7722
6	7,1856	6,9444	7,4268	6,5449	7,8263
7	7,2416	7,0147	7,4686	6,6062	7,8771
8	7,4006	7,2032	7,5979	6,7751	8,0260
9	7,5477	7,3598	7,7355	6,9251	8,1702
10	7,8101	7,6041	8,0161	7,1818	8,4384
11	8,0352	7,7979	8,2724	7,3959	8,6744
12	8,2282	7,9655	8,4909	7,5791	8,8773
13	8,4908	8,2068	8,7748	7,8328	9,1488
14	8,8515	8,5790	9,1240	8,1984	9,5046
15	9,1973	8,9813	9,4134	8,5657	9,8290
16	9,3495	9,1190	9,5800	8,7127	9,9862
17	9,3822	9,1271	9,6374	8,7362	10,0283
18	9,3896	9,1249	9,6544	8,7397	10,0395
19	9,3896	9,1249	9,6544	8,7397	10,0395
20	9,3896	9,1249	9,6544	8,7397	10,0395