

Direction des bibliothèques

AVIS

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.



**INTERACTION ENTRE LE MERCURE ELEMENTAIRE ET LES
SEDIMENTS LACUSTRES**

Ariane Bouffard

Département des sciences biologiques
Faculté des arts et sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc)
en sciences biologiques

Juillet 2008

© Ariane Bouffard, 2008



Université de Montréal

Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

**INTERACTION ENTRE LE MERCURE ELEMENTAIRE ET LES
SEDIMENTS LACUSTRES**

présenté par :

Ariane Bouffard

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Bernadette Pinel-Alloul

président-rapporteur

Marc Amyot

directeur de recherche

Michel Labrecque

membre du jury

Mémoire acceptée le : _____

Résumé

Les réactions d'oxydoréduction du mercure (Hg) dans les sédiments sont très peu étudiées et ce, alors qu'elles pourraient potentiellement contrôler la biodisponibilité de Hg pour la méthylation en plus d'influencer les échanges de Hg entre la phase sédimentaire et la colonne d'eau. Il existe donc une importante lacune dans l'information nécessaire à la compréhension de ces transformations du cycle du Hg. Dans cette étude, les concentrations de Hg élémentaire (Hg^0) dans les sédiments de deux lacs du Bouclier Canadien furent estimées par thermodésorption. Des concentrations de Hg^0 dans les sédiments variant entre 6.3-60.3 pg g^{-1} (poids sec) furent mesurées. Celles-ci représentaient entre 7,4 et 28,4% du Hg total (HgT) présents dans ces mêmes sédiments. Des concentrations de Hg^0 dans les sédiments similaires furent observées dans les deux lacs. Lors d'expériences d'adsorption réalisées en milieu contrôlé, il fût démontré que le Hg^0 nouvellement ajouté était rapidement adsorbé aux sédiments. Par ailleurs, les sédiments de surface échantillonnés à l'été montraient une plus grande affinité envers le Hg^0 comparativement à des sédiments profonds ainsi que des sédiments prélevés à l'automne. Cette adsorption était positivement corrélée au contenu en matière organique et négativement corrélée à la taille des particules ainsi qu'aux concentrations d'oxygène dissous de l'eau se trouvant juste au dessus des sédiments. Une modification artificielle du pH des sédiments n'eut pas d'influence significative sur l'adsorption du Hg^0 aux sédiments. Cette étude fait donc la démonstration que le

Hg^0 est une espèce prédominante dans les sédiments, alors qu'elle est absente de l'eau interstitielle due à une forte capacité d'adsorption des sédiments envers le Hg^0 . Ceci étant démontré, le potentiel de biodisponibilité envers les bactéries méthylatrices de Hg devrait être déterminé dans des études ultérieures.

Mots clés : Mercure élémentaires, sédiments, oxydoréduction, adsorption, réduction, DGM, biodisponibilité

Summary

Mercury (Hg) redox changes in sediments are poorly studied and understood, even if they potentially control Hg bioavailability for methylation and can alter sediment/water Hg exchanges. Elemental Hg (Hg^0) concentrations in sediments of two Canadian Shield lakes were assessed by thermodesorption. Hg^0 concentrations in sediments varied between 6.3-60.3 pg g^{-1} (wet weight) which represented 7.4-28.4% of total Hg (HgT) concentration. Hg^0 concentrations were similar in both lakes. Hg^0 was rapidly adsorbed on sediments in controlled adsorption experiments and surface sediments sampled in summer had a stronger affinity for Hg^0 than deeper sediments and sediments sampled in fall. This adsorption was positively correlated to organic matter content and negatively related to particle grain size and dissolve oxygen concentration in overlying water. Artificial modification of the solution pH had no significant influence on Hg^0 adsorption on sediments. This study demonstrates that Hg^0 is a prevalent species in sediments, but not in porewater, because of the high sorptive capacity of sediments towards Hg^0 . Its potential bioavailability towards Hg methylating bacteria remains to be determined in the future.

Keywords : Elemental mercury, sediments, redox chemistry, adsorption, reduction, DGM, bioavailability

Table des matières

Résumé	iii
Summary	v
Table des matières	vi
Liste des tableaux	viii
Liste des figures	ix
Liste des abréviations.....	xii
Liste des annexes	xiv
Remerciements.....	xvi
Avant propos.....	xviii
1. Introduction	1
1.1. Propriétés physiques et chimiques du mercure	1
1.2. Problématique du mercure dans l'environnement.....	2
1.3. Importance des sédiments dans le cycle du mercure	3
1.4. Spéciation du mercure dans les sédiments	5
1.5. Indices menant à l'hypothèse de la présence de mercure élémentaire dans les sédiments.....	10
1.6. Mécanismes de réduction du mercure dans les sédiments	12
1.7. Données existantes et limitation des méthodes d'échantillonnage	17

1.8. Implications possibles du mercure élémentaire dans le cycle sédimentaire du mercure.....	22
1.9. Objectifs de l'étude	23
2. Résumé de la méthodologie	24
2.1. Sites d'étude	24
2.2. Échantillonnage.....	25
2.3. Analyses	26
2.3.1. Concentrations de mercure élémentaire dans les sédiments	26
2.3.2. . Évaluation de l'adsorption du mercure élémentaire sur les sédiments	27
3. Article : Importance of elemental mercury in lake sediments (incluant une section d'information supplémentaire)	29
4. Conclusions générales	68
5. Références	71
6. Annexes.....	xx

Liste des tableaux

Tableau 1. Isotopes stables de Hg présents dans l'environnement ainsi que leur abondance naturelle.....	1
Table A1. Characteristics of Lakes Croche and 658.	60
Table A2. Temperatures range for the release of Hg ⁰ from soil and sediments...	61

Liste des figures

Figure 1. Cycles biogéochimiques du Hg préindustriel (A) et actuel (B).....	3
Figure 2. Espèces de Hg inorganiques en fonction du pH et du E_h	9
Figure 3. Profils verticaux des concentrations de Hg^0 (A), MeHg (B) et HgT (C) dans l'eau en milieu lacustre.....	10
Figure 4. Exemples de profils de concentration de DGM en milieu lacustre.....	12
Figure 5. Processus de transformation bactérienne du Hg impliquant l'opéron <i>mer</i> (Barkay 2006).....	14
Figure 6. Schéma d'un dialyseur.....	19
Figure 7. Exemple de thermogramme de Hg obtenue par la pyrolyse.....	21
Figure 8. A) Photo aérienne du lac Croche montrant le transect échantillonné (Source : Richard Carignan. B) Carte géographique montrant une section de la région des lacs expérimentaux. Le lac 658 est situé dans l'encadré rouge. (Source : Environnement Canada).....	25

Figure 9. Représentation du système utilisé pour évaluer l'influence du temps de contact, de la nature des sédiments ainsi que du pH sur l'adsorption du Hg^0 aux sédiments. 28

Figure A1. Hg^0 (black circles) and HgT (empty circles) concentrations in the first (A and C) and tenth centimetre (B and D) of sediments from Lakes 658 and Croche. Hatched bars represent the fraction of Hg^0 concentration to HgT concentration. Grey squares represent oxygen concentration of overlying water. 56

Figure A2. Adsorption of spiked Hg^0 on surface sediments sampled at 6 m. 57

Figure A3. Hg^0 adsorption on sediments sampled in A) July and B) in September. Dashed area represents the sampling depths where dissolved oxygen concentration of overlying water was under 1.0 mg L^{-1} . Note that data were normalised for organic matter content to remove its influence on sediment affinity for Hg^0 58

Figure A4. Influence of pH (modified with HCl and NaOH) on Hg^0 adsorption to sediments sampled at 6 m. 59

Figure S1. Hg^0 interaction with formaldehyde (0.1%) and Hg^0 adsorption on sediments (control) and sediments treated with formaldehyde (0.1%). 66

Figure S2. Influence of artificial modification of oxygen concentrations in sediments on their affinity for Hg^0 . Black dots represent artificial oxic sediments at an oxygen concentration higher than 12.0 mg L^{-1} . White dots represent artificial anoxic sediments at an oxygen concentration of 0.0 mg L^{-1} .⁶⁷

Liste des abréviations

ABS :	Acrylonitrile Butadiène Styène
C.A.S. :	Chemical Abstracts Service
DCMU :	dichlorophenyldimethyl urée
DGM :	mercure gazeux dissous
DGT :	technique du gradient diffusif sur couche mince
DMA :	Direct Mercury Analyser
E_h :	potentiel réducteur
Fe :	Fer
H_2O_2 :	peroxyde d'hydrogène
H_2S :	sulfure d'hydrogène
HCl :	acide chloridrique
Hg :	mercure
Hg^0 :	mercure élémentaire
Hg^{2+} :	ion mercurique
HgS :	cinnabare
HgS^0 :	mercure sulfurique
HgT :	mercure total
MeHg :	méthylmercure
METAALICUS :	Mercury Experiment to Assess Atmospheric Loading in Canada and the United States

Mn :	manganèse
N ₂ :	azote atmosphérique
NaOH :	hydroxide de sodium
S _{red} :	groupements sulfuriques réduits
WHAM :	Windermere Humic Aqueous Model

Liste des annexes

- Annexe 1.** Données brutes de la figure A1. Concentrations de Hg^0 dans les sédiments, pourcentage d'humidité des sédiments, pourcentage de matière organique dans les sédiments, données physicochimiques (DO, pH, température) de la colonne d'eau aux périodes d'échantillonnage..... xx
- Annexe 2.** Données brutes de la figure A2. Pourcentage de Hg^0 adsorbé sur les sédiments en fonction du temps de réaction lors de différents essais..xlii
- Annexe 3.** Données brutes de la figure A3. Adsorption du Hg^0 sur les sédiments de surface et profonds prélevés à l'été et à l'automne. Concentrations d'oxygène dissous dans l'eau sus-jacent les sédiments.....xliii
- Annexe 4.** Données brutes de la figure A4. Influence du pH sur l'adsorption du Hg^0 sur les sédiments..... xlix
- Annexe 5.** Données brutes de la figure S1. Influence de la stérilisation par formaldéhyde des sédiments sur l'adsorption de Hg^0 l

Annexe 6. Données brutes de la figure S2. Influence d'une modification artificielle des concentrations d'oxygène dissous sur l'adsorption du Hg^0 sur les sédiments.....lii

Annexe 7. Analyse en composantes principales (ACP) des variables influençant l'adsorption de Hg^0 sur les sédimentsliii

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche Marc Amyot tant pour son support scientifique que financier. Il a par ailleurs su, tout au long de ma maîtrise, faire preuve d'ouverture, de disponibilité et de professionnalisme.

Je souhaite aussi remercier Roxane Maranger et André Tessier pour leur collaboration sous forme d'idées et conseils en siégeant en tant que membre de mon comité conseil.

Je désire aussi remercier très fortement Dominic Bélanger pour le soutien technique qu'il m'a offert au laboratoire ainsi que dans la préparation des campagnes d'échantillonnage. Son aide fût très précieuse et grandement appréciée.

Merci aux personnes suivantes pour leur aide technique sur le terrain : Ariane Cantin, Yves Charland, Saad Chidami, Valérie Girard, Stéphanie Hamelin, Simon Legault, Olivier Nadon et Virginie Roy. Je souhaiterais également souligner la participation de Gérald Nadon à la construction des carottiers qui ont servi à échantillonner les sédiments.

Je remercie aussi les étudiants et auxiliaires de recherche du laboratoire de Biogéochimie et écologie aquatique : John Chételat, Saad Chidami, Stéphanie

Hamelin, Alexandre Poulain, Virginie Roy, Dominic Bélanger et Valérie Girard pour leurs nombreux commentaires très constructifs ainsi que leurs encouragements si souvent nécessaires.

J'ai aussi une pensée pour ma famille et amis et je les remercie sincèrement pour leur support et compréhension. Finalement, je remercie Simbae pour m'avoir tenu les jambes au chaud tout au long du processus de rédaction de ce mémoire et bien sûr, Olivier pour sa présence et sa participation indirecte et parfois même directe dans ce long cheminement qui mène à ce diplôme.

L'étude fut réalisée grâce à diverses sources de financement: le conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), Marc Amyot et le département de Sciences Biologiques.

Avant propos

Ce mémoire contient une publication à laquelle ont participé différents auteurs.

Bouffard, A., et Amyot, M. (Soumis). Importance of elemental mercury in lake sediments. *Chemosphere*.

A. Bouffard : Conception du projet, échantillonnage sur le terrain, analyses en laboratoire, traitement des données, rédaction initiale et finale.

M. Amyot : Conception du projet, rédaction finale.

Identification de l'étudiant

Ariane Bouffard [REDACTED]

Département des sciences biologiques, Faculté des arts et sciences

M.Sc Sciences biologiques (2-235-1-0)

Directeur de thèse : Prof. Marc Amyot, Université de Montréal.

Description de l'article

Titre : Importance of elemental mercury in lake sediments

Auteurs : Bouffard, A. et Amyot, M.

Revue : Manuscrit soumis à la revue Chemosphere le 5 juin 2008.

Déclaration des coauteurs

À titre de coauteur de l'article identifié ci-dessus, je suis d'accord pour qu'Ariane Bouffard inclue cet article dans son mémoire de maîtrise qui a pour titre « Interaction entre le mercure élémentaire et les sédiments lacustres ».

Coauteur

Signature

Date

1. Introduction

1.1 Propriétés physiques et chimiques du mercure

Le mercure (Hg ; numéro C.A.S.: 7439-97-6) est le seul métal à être liquide à température ambiante. Il possède une densité de $13,5 \text{ g cm}^{-3}$ ainsi qu'une masse molaire de $200,59 \text{ g mol}^{-1}$. Ses points de fusion et d'ébullition sont respectivement $-38,8^\circ\text{C}$ et $356,7^\circ\text{C}$. Le Hg est naturellement présent dans l'environnement sous la forme de différents isotopes stables (Tableau 1 ; WHO, 1990).

Tableau 1. Isotopes stables de Hg présents dans l'environnement ainsi que leur abondance naturelle (WHO, 1990).

Isotopes stables	Abondance naturelle (%)
^{196}Hg	0,15
^{198}Hg	9,87
^{199}Hg	16,87
^{200}Hg	23,1
^{201}Hg	13,18
^{202}Hg	29,86
^{204}Hg	6,87

Dans l'environnement, on retrouve le Hg sous plusieurs formes. Les trois principales formes sont le mercure élémentaire (Hg^0), l'ion mercurique (Hg^{2+}) ainsi que le méthylmercure (MeHg). Le Hg^0 est une forme volatile et très stable. Elle peut donc voyager dans l'atmosphère pendant près d'un an avant d'être oxydée par des composés tels que l'ozone ou les ions de chlore, en Hg^{2+} (Mason *et al.*, 1994). La

forme oxydée du Hg, le Hg^{2+} est quant à elle très réactive. Elle est donc présente dans l'environnement sous forme de complexes avec différents types de particules. Finalement, le MeHg, une forme organique de Hg, est la principale forme neurotoxique. La nature et les réactions impliquant ces différentes espèces de Hg déterminent la solubilité, la mobilité et la toxicité du Hg dans les écosystèmes aquatiques en plus d'influencer le potentiel de méthylation par les microorganismes (Ullrich *et al.*, 2001).

1.2 Problématique du mercure dans l'environnement

La bioamplification du Hg, ou plus précisément du MeHg, dans le réseau trophique aquatique est une problématique importante étant donné que ce métal persistant est toxique pour les organismes. La toxicité du MeHg lui est conférée par une forte affinité envers les protéines, ce qui peut causer des dommages irréparables au système nerveux (Boudou et Ribeyre, 1997; WHO, 1990). Cette toxicité fait en sorte que le Hg est fort probablement l'élément trace le plus étudié (Morel *et al.*, 1998). Plusieurs de ces études démontrent d'ailleurs que le cycle biogéochimique du Hg a grandement été modifié par les activités anthropiques. En effet, bien que le Hg soit naturellement émis vers l'atmosphère par des processus tels que le volcanisme ou les feux de forêts, les activités anthropiques auraient, depuis les 150 dernières années, triplé les apports atmosphériques de Hg (Mason et Sheu, 2002; Schroeder *et al.*, 1991). Les sources anthropiques de Hg incluent entre autres l'utilisation abondante des combustibles fossiles, les incinérateurs municipaux ainsi que l'industrie minière

de l'or et l'argent. Comme conséquence directe de cette augmentation des émissions atmosphériques de Hg, les flux de Hg provenant des différents compartiments de l'environnement ont aussi été amplifiés. Ainsi, les dépositions aquatiques de Hg^{2+} à la suite de l'oxydation du Hg^0 atmosphérique sont maintenant environ 2,5 fois supérieures à ce qu'elles étaient lors de l'ère préindustrielle. Conséquemment, certains processus de transport et de transformation du Hg en milieu aquatique tels que la sédimentation et la méthylation ont été amplifiés de manière importante (figure 1).

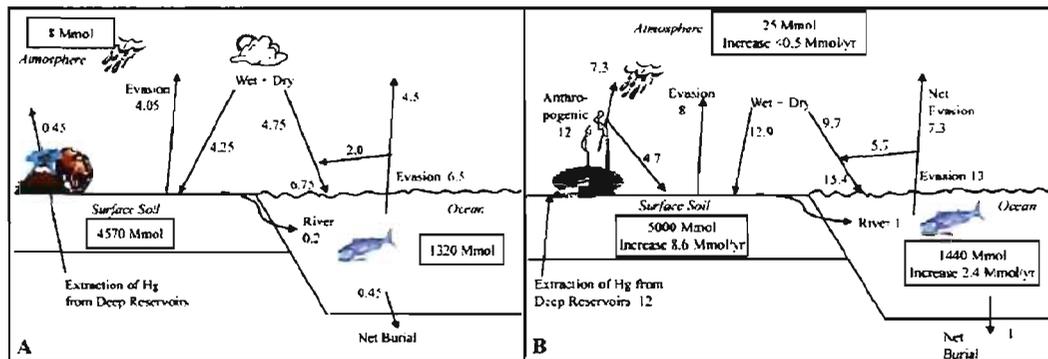


Figure 1. Cycles biogéochimiques du Hg préindustriel (A) et actuel (B). Tirés de Mason et Sheu (2002).

1.3 Importance des sédiments dans le cycle du mercure

Une fois que le Hg pénètre dans le système aquatique suite aux dépositions atmosphériques sèches ou humides de Hg^{2+} , son destin est dicté par deux différents processus. Premièrement, le Hg^{2+} se trouvant dans les eaux de surface peut être réduit en Hg^0 par plusieurs mécanismes tant abiotiques que biotiques tels que la

photoréduction et la réduction bactérienne (Amyot *et al.*, 1997a; Barkay *et al.*, 1989; Mason *et al.*, 1995; Rolffhus et Fitzgerald, 2004; Zhang et Lindberg, 2001). Étant donné que les eaux naturelles sont généralement super-saturées en Hg^0 aqueux comparativement aux concentrations atmosphériques, ce Hg^0 nouvellement réduit est donc volatilisé vers l'atmosphère (Morel *et al.*, 1998). S'il n'est pas réduit, le Hg^{2+} peut alors sédimenter en s'associant aux particules organiques et inorganiques (Sigg *et al.*, 2000). Une partie importante du Hg présent dans un système lacustre est donc exportée et enfouie dans les sédiments.

La phase sédimentaire est également très importante dans le cycle du Hg puisqu'il s'agit du principal lieu où se fait la méthylation du Hg (Morel *et al.*, 1998). En effet, une fois dans un environnement anoxique tel que l'hypolimnion ou encore les sédiments d'un lac, le Hg peut être méthylé, et ce, par un processus essentiellement biologique (Barkay *et al.*, 1989). Des études récentes ont suggéré que la méthylation du Hg se produisait majoritairement à l'interface oxiq-ue-anoxiq-ue des environnements aquatiques et que cette transformation était le résultat de l'action des bactéries sulfatoréductrices (Benoit *et al.*, 1999; Compeau et Bartha, 1985; King *et al.*, 2001; Ullrich *et al.*, 2001). Le ou les mécanisme(s) de production de MeHg demeurent toutefois inconnu(s). La théorie généralement acceptée stipule que des complexes de Hg^{2+} en phase dissoute dans l'eau interstitielle des sédiments seraient la forme de Hg servant de substrat à la méthylation par les bactéries sulfatoréductrices (Compeau et Bartha, 1984; Compeau et Bartha, 1985). L'entrée du Hg dans la cellule pourrait se faire de manière accidentelle par transport actif de molécules chargées ou encore par diffusion passive d'espèces neutres de Hg telles que le HgS^0 (Barkay *et*

al., 2003; Benoit *et al.*, 1999; Golding *et al.*, 2002). Le Hg^0 , qui est une espèce neutre, pourrait aussi pénétrer dans les bactéries et ainsi servir de substrat pour la méthylation. Effectivement, il a été démontré que certaines souches de bactéries *Escherichia coli* seraient capables d'oxyder le Hg^0 intracellulaire en une forme réactive potentiellement disponible pour la méthylation (Smith *et al.*, 1998). Par contre, cette voie de pénétration du Hg n'a pas encore été explorée et démontrée.

La phase sédimentaire est donc très importante dans le cycle du Hg étant donné qu'elle représente un puits de Hg dans le système aquatique, qu'elle constitue le principal lieu de production du MeHg neurotoxique et bioamplifiable. Elle est de plus le lieu de plusieurs réactions contrôlant la spéciation du Hg, et donc sa biodisponibilité.

1.4 Spéciation du mercure dans les sédiments

Très peu d'études traitent de la spéciation du Hg dans les sédiments puisqu'il est difficile de déterminer analytiquement la nature exacte du Hg présent en concentration trace dans les sédiments naturels (Morel *et al.*, 1998). Toutefois, il est généralement admis que la majorité du Hg présent dans les sédiments lacustres, côtiers et marins se trouve principalement liée aux composés sulfuriques, matière organique et particules inorganiques (Kannan et Falandysz, 1998; Ullrich *et al.*, 2001). Actuellement, on présume que le Hg^{2+} est l'état d'oxydation dominant dans les sédiments (Hammerschmidt et Fitzgerald, 2004). Toutefois, ce Hg ionique se trouve

majoritairement complexé aux différentes composantes des sédiments. En fait, la spéciation du Hg^{2+} dans les sédiments lacustres serait contrôlée par trois réactions géochimiques, soit : (1) la liaison avec les sulfures, (2) l'association avec la matière organique et (3) l'adsorption sur les oxyhydroxydes de fer (Fe) et de manganèse (Mn) (Benoit *et al.*, 1999; Ravichandran, 2004; Santschi *et al.*, 1990; Sigg *et al.*, 2000).

Dans les milieux aquatiques riches en sulfures tels que les sédiments anaérobiques, une grande partie du Hg^{2+} est liée au sulfure d'hydrogène (H_2S ; Capone et Kiene, 1988; Kannan et Falandysz, 1998). Ceci est dû au fait que l'ion mercurique possède une très forte affinité envers le sulfure, ce qui contrôle la solubilité du Hg dans les environnements réducteurs. Il y a donc formation de complexes Hg-soufre tels que le cinabre (HgS_s), une forme de Hg qui précipite. Cette complexation rend ainsi le Hg moins disponible pour les microorganismes (Benoit *et al.*, 1999; Kannan et Falandysz, 1998)

La matière organique est un autre facteur important qui contrôle l'adsorption du Hg^{2+} dans les sédiments, affectant fortement sa mobilité et sa biodisponibilité dans les systèmes aquatiques. La matière organique contenue dans les sédiments lacustres est en fait constituée de débris organiques allochtones et autochtones, provenant donc à la fois du bassin versant et des couches superficielles du lac (Wetzel, 2001). La matière organique contient un mélange de substances provenant des plantes, des microbes et des animaux. Le Hg^{2+} se lie préférentiellement aux groupements soufrés réduits (S_{red}) de la substance humique, cette dernière correspondant à environ 80% de la matière organique (Haitzer *et al.*, 2002; Santschi *et al.*, 1990). Les sites S_{red} sont

généralement largement en excès comparativement aux molécules de Hg, ce qui explique que la majorité du Hg dans les sédiments soit adsorbée à la matière organique (Ravichandran, 2004). Le processus d'adsorption-désorption du Hg sur la matière organique est influencé par plusieurs facteurs physico-chimiques tels que le potentiel réducteur (E_h), le pH, la salinité, les forces ioniques ainsi que le pourcentage et le type de matière organique (Parkpoin *et al.*, 2001). Le phénomène de coprécipitation du Hg et de la matière organique lors de la sédimentation de cette dernière contribuerait donc à accroître l'apport en Hg vers les sédiments. C'est pour cette raison que les sédiments sont considérés comme étant un puits majeur pour le Hg dans les environnements aquatiques. La matière organique contribuerait donc à accroître les concentrations de Hg dans les sédiments, conséquence directe de leur coprécipitation. Elle serait aussi responsable de la diminution des concentrations du Hg dans l'eau interstitielle des sédiments, celui-ci étant plutôt adsorbé à la matière organique. Bien que les sédiments contiennent généralement de fortes concentrations de Hg adsorbé sur la matière organique comparativement aux concentrations contenues dans la colonne d'eau, ce Hg est généralement considéré comme étant peu ou pas biodisponible, réduisant par le fait même sa toxicité envers les organismes aquatiques (Hammerschmidt et Fitzgerald, 2004; Hammerschmidt et Fitzgerald, 2006; Luoma, 1983). En ce qui a trait à l'interaction entre le Hg^0 et la matière organique, l'ensemble des connaissances actuelles se limite à la matière organique contenue dans le sol. Il a été démontré que le Hg^0 pouvait s'adsorber à différents types de sol. Cette adsorption était par ailleurs influencée par le contenu en matière organique. Les sols contenant le plus de substances humiques adsorbaient davantage de Hg^0 (Fang, 1978, 1981; Trost et Bisque, 1972). Cette adsorption consiste en une

complexation de surface puisque cette dernière prévoit des mécanismes pour l'adsorption d'ions et de molécules non chargées (Schuster, 1991). Étant donné que le Hg^0 n'est pas chargé, son adsorption à la matière organique, qui elle est chargée négativement, pourrait être due à une adsorption physique ou «physisorption». Ce type d'adsorption est contrôlé par de faibles liens tels que les liaisons de type Van der Waals. Cette forme de liaison ne modifie pas la nature des molécules contrairement à la chimisorption qui implique un réarrangement substantiel de la densité de charge (Atkins, 2000).

Par des propriétés leur conférant deux états d'oxydation ainsi qu'un grand pouvoir adsorbant, les oxyhydroxydes de Fe et de Mn jouent un rôle important dans les lacs et sédiments en contrôlant la précipitation et la spéciation du Hg (Sigg *et al.*, 2000). Sous leur forme oxydée, les oxyhydroxydes capturent et coprécipitent le Hg^{2+} présent dans la colonne d'eau (Donahoe et Liu, 1998). Une fois dans les sédiments, ces composés sont utilisés comme accepteurs d'électrons lorsque tout l'oxygène et le nitrate ont été épuisés pour la dégradation de la matière organique par les bactéries (Santschi *et al.*, 1990; Sigg *et al.*, 2000). Suite à la conversion des ions de Fe et Mn vers leurs formes réduites, le Hg^{2+} est libéré dans l'eau interstitielle des sédiments. La boucle d'oxydoréduction du Fe et du Mn est donc couplée au cycle du Hg.

Bien qu'on fasse habituellement l'hypothèse que le Hg est présent dans les sédiments sous sa forme oxydée, l'état d'oxydation du Hg dans les sédiments n'est pas connue, les réactions d'oxydoréduction du Hg dans les sédiments étant très peu étudiées. Selon la théorie de spéciation du Hg en milieu aquatique en fonction du pH

et du E_h , il est probable que le Hg^0 soit l'espèce dominante dans un environnement réducteur tel que des sédiments lacustres anoxiques (figure 2; Hem, 1970).

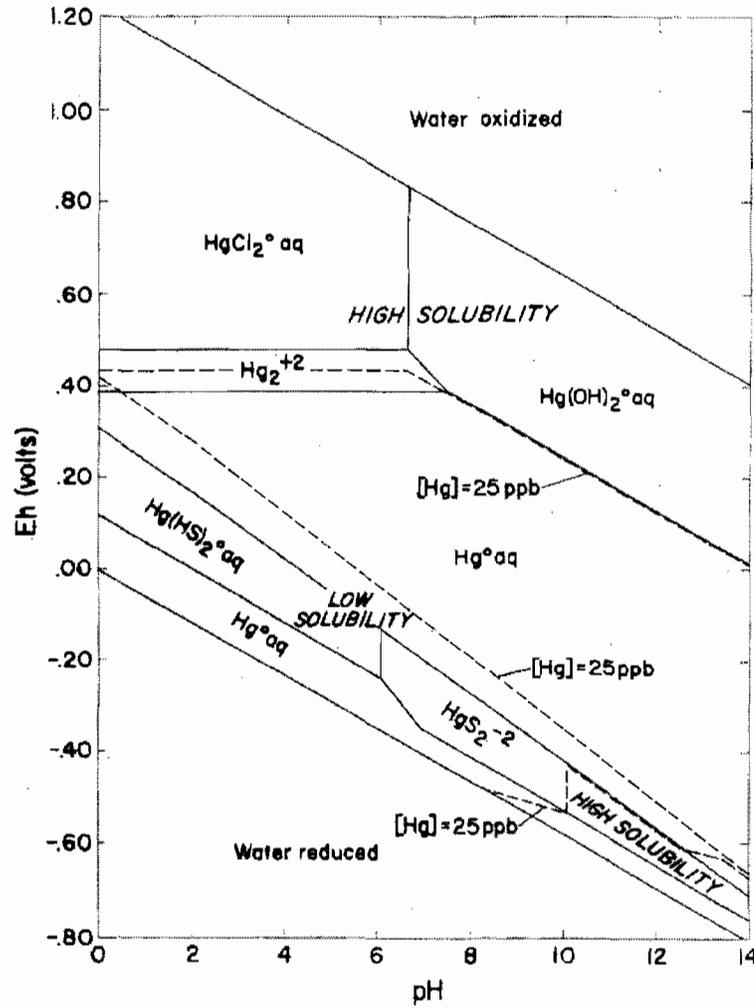


Figure 2. Espèces de Hg inorganiques en fonction du pH et du E_h (Brookins, 1988).

1.5 Indices menant à l'hypothèse de la présence de mercure élémentaire dans les sédiments

La présence de Hg^0 dans les sédiments n'a jusqu'à ce jour pas encore été démontrée. Toutefois, certains exemples de la littérature pourraient nous laisser croire à une présence de Hg^0 dans les sédiments. Comme le montre la figure 3, on observe en général, et ce, particulièrement dans les systèmes stratifiés, que les concentrations de Hg^0 sont plus grandes près de l'interface air-eau alors que celles du HgT et MeHg présentent plutôt des pics près des sédiments (Amyot *et al.*, 1997b; Amyot *et al.*, 1994; Bloom *et al.*, 1991; Morel *et al.*, 1998). Bien qu'on considère habituellement qu'il y a peu ou pas de Hg^0 dans les eaux profondes et anoxiques, il existe plusieurs exemples de la littérature, tant en milieu océanique que lacustre, qui démontrent le contraire.

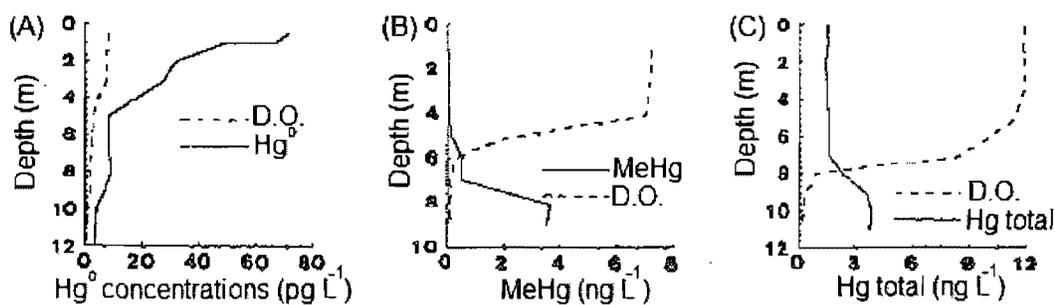


Figure 3. Profils verticaux des concentrations de Hg^0 (A), MeHg (B) et HgT (C) dans l'eau en milieu lacustre. Tirée de Morel *et al.* (1998).

En milieu océanique, plusieurs études ont démontré une augmentation des concentrations de Hg gazeux dissous (DGM) dans les eaux profondes (Iverfeldt,

1988; Kim et Fitzgerald, 1988; Mason et Fitzgerald, 1990; Vandal *et al.*, 1991). Le DGM est en fait composé de Hg^0 et de diméthylmercure, une autre forme de Hg volatile. Il a toutefois été démontré qu'en milieu lacustre, le DGM est principalement composé de Hg inorganique, vraisemblablement le Hg^0 alors qu'en milieu océanique, le diméthylmercure peut être davantage présent (Kim et Fitzgerald, 1986). Dans la plupart des études montrant un pic des concentrations de DGM dans les eaux plus profondes, cette augmentation coïnciderait avec une diminution des concentrations d'oxygène dissous (DO). Kim et Fitzgerald (1988) ont aussi constaté que les concentrations de DGM étaient positivement corrélées à la consommation apparente d'oxygène par les microorganismes. Ils ont donc conclu qu'en milieu océanique, la production de DGM en eau profonde serait reliée à l'activité bactérienne.

Lors d'une étude réalisée dans un lac de la région des lacs expérimentaux en Ontario, Poulain *et al.* (2004) ont observé des concentrations élevées de DGM au fond du lac, lorsque l'hypolimnion était anoxique (figure 4A). Ils ont conclu que ces pics étaient probablement dus à une réduction du Hg^{2+} par des réactions chimiques en lien à la matière organique ou par une activité microbienne (Poulain *et al.*, 2004). Amyot *et al.* (1994) ont aussi constaté une légère augmentation des concentrations de DGM dans l'hypolimnion d'un petit lac acide et oligotrophe qu'ils ont attribuée à l'action de microorganismes dans les sédiments (figure 4B). Une autre étude menée dans la Baie St-François du Fleuve St-Laurent, au Québec, a montré qu'en général les concentrations de DGM augmentaient près du fond et que cette augmentation était particulièrement accentuée à l'automne (figure 4C ; Garcia *et al.*, 2006). Finalement, d'autres ont aussi observé une augmentation des concentrations de DGM au fond

d'un lac tropical pendant la saison sèche (Peretyashko *et al.*, 2006). Suite à des expériences en laboratoire, ils ont conclu que la réduction anoxique du Hg à la surface des sédiments serait induite par un phénomène biologique.

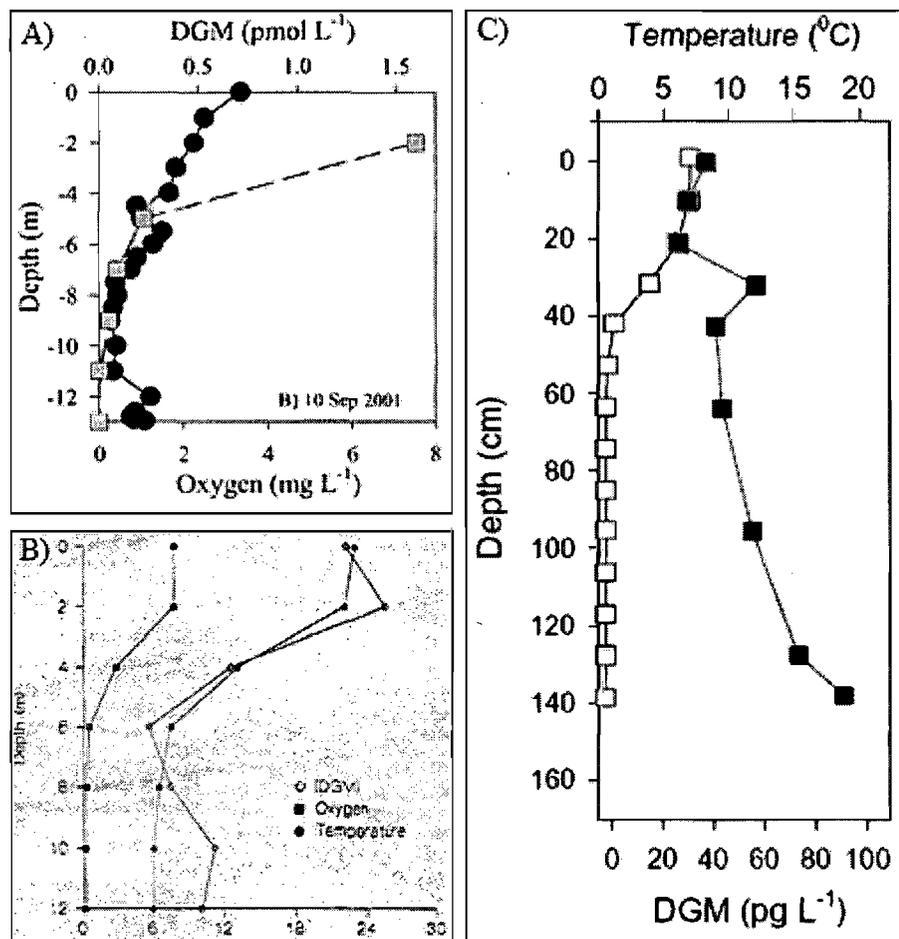


Figure 4. Exemples de profils de concentration de DGM en milieux lacustres. (A) Amyot *et al.* 1994 ; (B) Poulain *et al.*, 2004 ; (C) Garcia *et al.*, 2006.

1.6 Mécanismes de réduction du mercure dans les sédiments

Tel que mentionné précédemment, les auteurs qui ont observé une augmentation des concentrations de DGM ou de Hg⁰ près de l'interface sédiments-

eau ont émis plusieurs hypothèses quant au processus de réduction du Hg en milieu anoxique. Le potentiel réducteur standard de réduction du Hg étant de +0,85 V, plusieurs composés se retrouvant en milieu aquatique peuvent potentiellement jouer le rôle d'agent réducteur (Rolfhus et Fitzgerald, 2004). Conséquemment, plusieurs mécanismes de réduction ont été proposés. Il a été envisagé que le Hg pourrait être réduit par les bactéries, par le phytoplancton, par des composés contenus dans la matière organique ou encore par une réaction impliquant le Fe.

La grande majorité des études qui ont constaté une augmentation des concentrations de DGM ou de Hg^0 près des sédiments émet l'hypothèse que ceci est principalement dû à une réduction bactérienne du Hg^{2+} . Il a effectivement été confirmé que les bactéries pouvaient réduire le Hg. Des expériences *in situ* et en laboratoire ont démontré qu'un grand nombre de bactéries aérobiques ou anaérobiques facultatives pouvait convertir le Hg^{2+} en Hg^0 grâce à un mécanisme enzymatique de détoxification permettant l'expression du gène *merA* (Barkay *et al.*, 1989; Barkay *et al.*, 1991; Robinson et Tuovinen, 1984). Ce gène, qui est présent dans à peu près toutes les bactéries résistantes au Hg, code pour la mercurique réductase, une enzyme responsable de la réaction d'oxydoréduction (figure 5; Barkay *et al.*, 1991). Pour que ce gène soit transcrit, on admet généralement que des concentrations de Hg dans l'eau environnante supérieures à 50 pM sont nécessaires, seuil qui est rarement atteint en milieu aquatique non pollué (Morel *et al.*, 1998). Toutefois, il a été démontré que les bactéries pouvaient maintenir un niveau basal de transcription de l'opéron *merA* et ce, même lorsque les concentrations de Hg dans l'eau étaient faibles (Yu *et al.*, 1996). D'autres études ont aussi exposé que la

réduction bactérienne du Hg pouvait se faire par des mécanismes autres que celui impliquant l'opéron *merA* (Barkay *et al.*, 1989). Finalement, un autre processus bactérien, la dégradation réductive du MeHg, pourrait être impliqué dans la production de Hg^0 en milieu aquatique. L'opéron *mer* code pour un autre enzyme, l'organomercurial lyase, qui provoque la déméthylation du Hg à l'intérieur de la bactérie (figure 5). L'enzyme transforme le MeHg en Hg^{2+} qui sert ensuite de substrat à la mercurique réductase (Barkay *et al.*, 1991). Le produit final de cette réaction est donc le Hg^0 . On pense par contre, que le MeHg serait principalement dégradé en milieu aérobique (Compeau et Bartha, 1984; Gilmour et Henry, 1991).

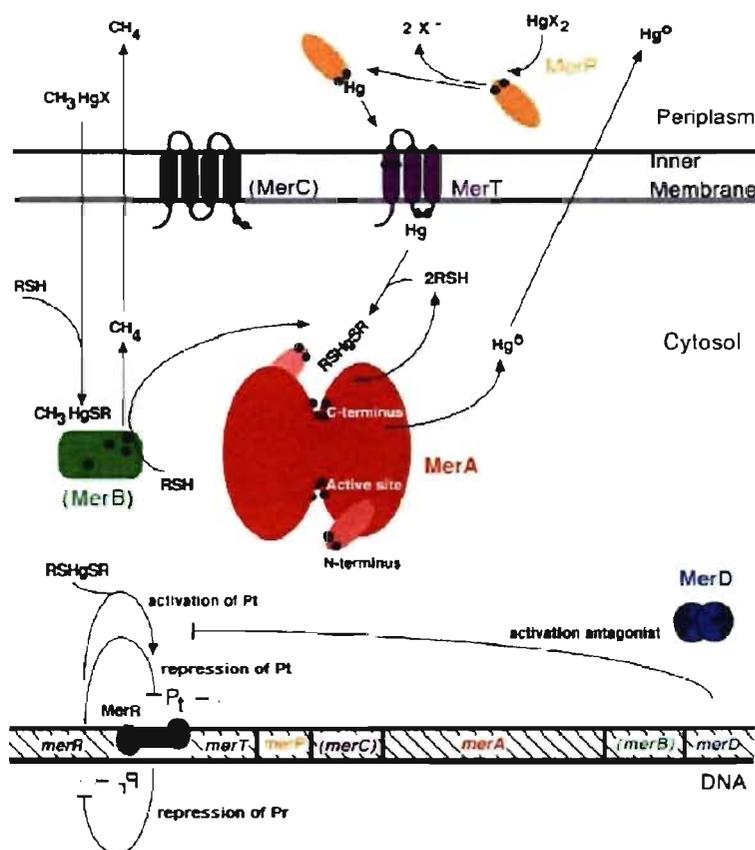


Figure 5. Processus de transformation bactérienne du Hg impliquant l'opéron *mer* (Barkay 2003).

D'autres organismes que les bactéries peuvent aussi réduire le Hg. Il a été démontré que les algues avaient la capacité de réduire le Hg par un mécanisme relié à la photosynthèse (Ben-Bassat et Mayer, 1978). Le phytoplancton peut aussi réduire d'autres métaux se trouvant à l'extérieur de la cellule par des processus enzymatiques de la surface cellulaire (Jones *et al.*, 1987; Jones *et al.*, 1985). Mason *et al.* (1995) font donc l'hypothèse qu'un processus similaire puisse être impliqué dans la réduction du Hg. De plus, Poulain *et al.* (2004) ont montré, par l'incubation *in situ* de bouteilles dans la colonne d'eau, que la réduction du Hg diminuait lorsqu'on inhibait la photosynthèse, soit par l'obscurité ou en ajoutant du dichlorophényldiméthyl urée (DCMU). Finalement, il a été expérimentalement démontré que les composés organiques libérés sous forme d'exsudats par les diatomées *Chaetoceros sp.* jouaient un rôle fondamental sur la photoproduction de DGM (Lanzillotta *et al.*, 2004). Les diatomées ainsi que les algues vertes réduisent le Hg à des taux de 0,1 à 0,5 amol par cellule par jour (Mason *et al.*, 1995). Ces taux de réduction sont toutefois beaucoup trop faibles pour contribuer significativement aux taux de réduction observés sur le terrain. En outre, il est peu probable qu'en condition noire et anoxique, la production de Hg⁰ dans les sédiments se fasse par le phytoplancton ou le périphyton.

En milieu anoxique, l'hypothèse que la matière organique soit responsable de la réduction du Hg est aussi envisagée. Il a été clairement démontré que la matière organique, plus particulièrement l'acide humique, pouvait initier une réduction abiotique du Hg lorsque celui-ci était présent à de fortes concentrations (2-20 $\mu\text{mol L}^{-1}$) et sous certaines conditions (Alberts *et al.*, 1974; Allard et Arsenie, 1991;

Ravichandran, 2004). Ce processus pourrait être important en milieu aqueux, tant dans la colonne d'eau que dans l'eau interstitielle étant donné que la concentration de matière humique est habituellement de l'ordre 1-10 mg L⁻¹. Puisque la matière organique et le Hg forme de forts complexes, Allard et Arsenie (1991) ont proposé que ces complexes pourraient mener à une réduction du Hg par un mécanisme tel que le transfert intra moléculaire d'un électron. Ils ont conclu que la plus grande production de DGM se faisait en système anoxique, à pH de 4,5, en absence de chlorure ainsi qu'en présence de lumière. Toutefois, des résultats contradictoires ont été obtenus par Ravichandran (2004). Il n'a observé aucune réduction de Hg par l'acide humique lors d'expériences réalisées dans le noir, en milieu anoxique et à des concentrations de Hg beaucoup plus faibles, du même ordre que ce qu'on retrouve en milieu aquatique. Il est aussi possible que des composés provenant de la dégradation de la matière organique, tels que le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), puissent réduire le Hg. Le H₂O₂ peut en effet, soit réduire le Hg, soit l'oxyder, tout dépendant du pH de l'eau (Schroeder *et al.*, 1991). Sous des conditions neutres-alcalines, la réaction de réduction serait grandement favorisée.

Finalement, il est possible que le Fe contribue à la production de Hg⁰ en milieu anoxique. Tel que mentionné précédemment, les cycles d'oxydoréduction de Fe et du Hg sont couplés à l'interface oxiq-anoxique des lacs (Peretyazhko, 2002). Charlet *et al.* (2002) ont expérimentalement montré qu'en plaçant du Fe(II) en présence de phlogopite (pour adsorber le Fe) et de Hg²⁺, 80% de celui-ci était réduit en un peu plus de 2 heures. Ils ont donc conclu que l'adsorption du Fe(II) sur la

surface du phlogopite créait des sites très réactifs pour la réduction du Hg^{2+} (Charlet *et al.*, 2002).

1.7. Données existantes et limitation des méthodes d'échantillonnage

Tel que mentionné précédemment, il existe très peu de données sur la spéciation du Hg dans les sédiments. En outre, à notre connaissance, aucune étude ayant mesuré les concentrations de Hg^0 dans les sédiments lacustres non perturbés par une activité anthropique quelconque, et ce, même si le Hg^0 peut jouer un rôle important dans le processus de méthylation du Hg. Quelques études ont mesuré les concentrations de Hg^0 dans les sédiments perturbés par des activités minières. Biester et Nehrke (1997) ont mesuré les concentrations de Hg^0 dans les sédiments de la rivière Bilina, en République Tchèque, près d'une usine de chloralcali. Ils ont rapporté des concentrations de 560 mg Kg^{-1} de Hg^0 . Cette observation est tout à fait normale étant donné que la production de chloralcali est une source importante de Hg^0 pour l'environnement. Une autre étude, cette fois-ci réalisée sur la rivière Camaquã au Brésil, a démontré la présence de Hg^0 dans les sédiments de l'ordre de $50 \mu\text{g Kg}^{-1}$. Les sédiments étaient en fait contaminés par le déversement de Hg^0 liquide lié à l'extraction d'or (Pestana *et al.*, 2000). Le Hg^0 est en fait utilisé en métallurgie pour amalgamer l'or. Dans une étude similaire, Lechler *et al.* (1997) ont rapporté des proportions de Hg^0 par rapport au HgT supérieures à 90% dans des sédiments de la rivière Carson, au Nevada. Cette contamination était liée une fois de plus à la transformation de l'or. Finalement, Vandal *et al.* (1995) ont mesuré

des concentrations de Hg^0 variant entre 36,5-86,3 pg L^{-1} dans l'eau interstitielle des sédiments du lac Palette, au Wisconsin. Ils ont par ailleurs rapporté des concentrations supérieures dans l'eau sus-jacente aux sédiments. La concentration de Hg^0 dans la phase solide des sédiments n'a toutefois pas été déterminée.

L'importante lacune dans les données de concentration du Hg^0 dans les sédiments est principalement due à la difficulté de mesurer ce dernier dans les sédiments. Les méthodes actuellement disponibles sont très limitées et parfois peu précises. En effet, plusieurs méthodes d'échantillonnage ont été développées et adaptées afin de récolter du HgT dans l'eau interstitielle des sédiments. Toutefois, ces méthodes sont difficilement applicables à l'échantillonnage du Hg^0 .

En premier lieu, des méthodes telles que la centrifugation ou la compression des sédiments peuvent être utilisées pour extraire l'eau interstitielle des sédiments. Le Hg^0 s'y trouvant peut alors être mesuré par spectrométrie à fluorescence atomique en phase gazeuse (Mason *et al.*, 1998). Certains inconvénients sont toutefois liés à l'utilisation de cette méthode. Par exemple, puisque les concentrations de Hg^0 à l'interface sédiments-eau sont faibles (de l'ordre de 1 ng/L ; Poulain *et al.*, 2004), une quantité importante d'eau interstitielle doit être extraite de la carotte afin qu'il soit possible d'y détecter le Hg^0 lors des analyses, rendant les mesures imprécises.

Le dialyseur est un dispositif que l'on peut aussi utiliser pour échantillonner l'eau interstitielle des sédiments (figure 6). Cette méthode se base sur le principe qu'il y aura échange de constituants entre les chambres du dialyseur et l'eau interstitielle

des sédiments et ce, jusqu'à l'atteinte d'un équilibre. Le temps d'équilibration non réaliste est d'ailleurs le principal problème avec cette méthode (Davison et Zhang, 1994). Toutefois, le principal avantage de cette méthode est qu'elle nécessite beaucoup moins de temps de manipulation et de matériel par rapport à la méthode de centrifugation de carottes, ce qui permet de facilement faire plusieurs réplifications (Carignan, 1984). De plus, sa simplicité limite les risques de contamination (Carignan *et al.*, 1985). Cette méthode, qui est souvent utilisée dans l'échantillonnage du HgT dans les sédiments, est par contre difficilement applicable à celle du Hg⁰. Comme mentionné précédemment, le Hg⁰ étant présent en très faible concentration dans l'eau interstitielle, plusieurs chambres doivent donc être combinées afin de récolter suffisamment d'eau. Les résultats obtenus à l'aide de cette méthode risquent par contre d'être difficilement interprétables dû à l'hétérogénéité des sédiments.

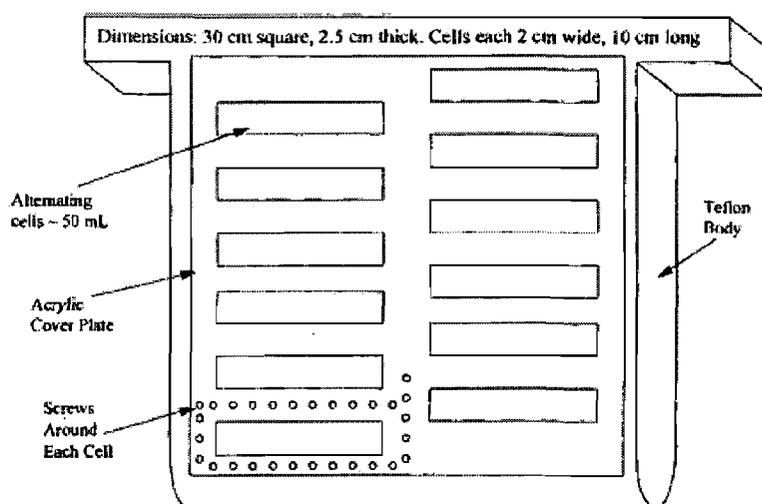


Figure 6. Schéma d'un dialyseur (Tiré de Mason *et al.*, 1998)

La technique du gradient diffusif sur couche mince (DGT) a aussi été adaptée à l'échantillonnage du HgT dans l'eau interstitielle des sédiments. Cette technique

mesure les espèces de métaux qui sont captées par une résine échangeuse d'ions (Chelex) séparée de la solution par un gel diffusif permettant de contrôler le transport de masse (Divis *et al.*, 2005). Les métaux captés par la résine sont considérés comme biodisponibles (Divis *et al.*, 2005). L'avantage de la méthode du DGT, comparativement aux carottes de sédiments et à la dialyse, est lié au fait qu'il est possible de mesurer des profils de concentrations dans le milieu à une résolution beaucoup plus fine (Zhang *et al.*, 1995). De plus, étant donné que le DGT accumule constamment le métal, la création d'un facteur de concentration important permet de mesurer des métaux se trouvant à très faible concentration dans l'environnement (Davison et Zhang, 1994). Par contre, cette méthode mesure les concentrations de HgT dans l'eau interstitielle puisqu'il n'est actuellement pas possible de distinguer les espèces de Hg qui se sont fixées à la résine. L'utilisation de la technique du DGT n'est donc pas adéquate lors de l'échantillonnage d'une espèce précise de Hg telle que le Hg⁰.

Finalement, il est possible d'évaluer la spéciation du Hg dans les sols et sédiments par pyrolyse, ou thermodésorption. Cette technique se base sur la détermination des formes distinctes de Hg due à leur désorption de la matrice induite par différentes températures de chauffage (Biester et Scholz, 1997). Cette méthode consiste à chauffer les sédiments selon un gradient grandissant de température et d'observer la quantité de Hg désorbée en fonction de la température. Un thermogramme est alors obtenu (figure 7). Chaque pic de Hg sur le thermogramme correspond à une espèce de Hg ayant désorbée entre une gamme précise de températures. La quantité de Hg désorbé entre chaque gamme de température peut

alors être déterminée en couplant cette méthode à celle de spectrométrie d'adsorption atomique. Le Hg^0 étant très faiblement lié à la matrice, il est la première espèce à être libérée, et ce, généralement sous des températures inférieures à 150-180°C (Biester et Nehrke, 1997; Biester et Scholz, 1997; Bombach *et al.*, 1994; Windmoller *et al.*, 1996).

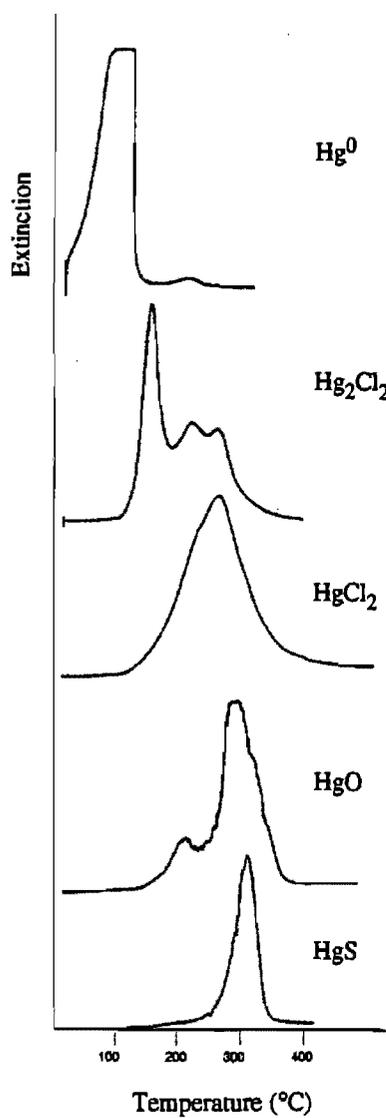


Figure 7. Exemple de thermogramme de Hg obtenu par la pyrolyse (Tiré de Windmoller *et al.*, 1996)

1.8 Implications possibles du mercure élémentaire dans le cycle sédimentaire du mercure

Si la présence de Hg^0 dans les sédiments est démontrée, celui-ci pourrait interagir avec le milieu environnant de plusieurs manières et ainsi avoir un impact sur le cycle sédimentaire. En premier lieu, étant donné que le Hg^0 est une forme neutre de Hg pouvant diffuser librement à travers la membrane bactérienne, celui-ci pourrait servir de substrat à la méthylation bactérienne. Ainsi, des conditions favorisant la réduction du Hg dans les sédiments pourraient influencer la production de MeHg en augmentant la biodisponibilité du substrat de cette réaction. Paradoxalement, étant donné que le Hg^0 est volatile, des conditions favorisant la réduction de Hg dans les sédiments pourraient aussi réduire la charge de Hg des sédiments. Ainsi, la réduction du Hg^0 provoquerait une diminution de la production de MeHg puisque les concentrations de Hg dans les sédiments seraient diminuées par un flux diffusif vers la colonne d'eau et ultimement par une volatilisation vers l'atmosphère. Finalement, le Hg^0 pourrait s'adsorber aux particules plutôt qu'être libre dans l'eau interstitielle réduisant ainsi grandement le flux diffusif de Hg vers la colonne d'eau. Dans ce cas, il y aurait donc augmentation de la charge en Hg dans les sédiments. Une forte adsorption du Hg^0 aux sédiments pourrait par contre limiter sa biodisponibilité envers les bactéries méthyliques (Luoma, 1983).

1.9 Objectifs de l'étude

L'objectif global de l'étude était de savoir si le Hg^0 peut être une forme importante dans le cycle sédimentaire du Hg et dans la production de MeHg. Ainsi, le but premier de l'étude était d'estimer les concentrations de Hg^0 dans les sédiments. Ensuite, il fallait savoir si le Hg^0 dans les sédiments se trouvait sous une forme libre dans l'eau interstitielle ou encore adsorbé sur les particules. Finalement, l'influence de la concentration d'oxygène, du pH, de la taille des particules et du contenu en matière organique sur l'adsorption du Hg^0 aux sédiments a été évaluée. Ces objectifs furent réalisés par l'étude de sédiments provenant de deux lacs typiques du Bouclier Canadien.

2. Résumé de la méthodologie

Les détails méthodologiques se trouvent dans l'article suivant la présente section (Bouffard et Amyot, Soumis).

2.1 Sites d'étude

Deux lacs du Bouclier Canadien présentant des conditions similaires furent étudiés dans le cadre de ce projet. Le tableau 1 de l'article résume leurs principales caractéristiques. Le Lac 658 est situé dans la région des lacs expérimentaux, dans le Nord-Ouest de l'Ontario. Ce lac fait partie d'une importante étude Canado-américaine nommée METAALICUS. Le principal objectif de ce projet est d'évaluer l'influence, à l'échelle écosystémique, de différentes sources de contamination sur les concentrations de Hg dans le lac et dans les organismes par l'épandage de Hg isotopique dans le bassin versant, les milieux humides ainsi qu'à la surface du lac (Harris *et al.*, 2007). Le lac Croche est quant à lui situé à la Station de Biologie des Laurentides, de l'Université de Montréal, au Sud du Québec.

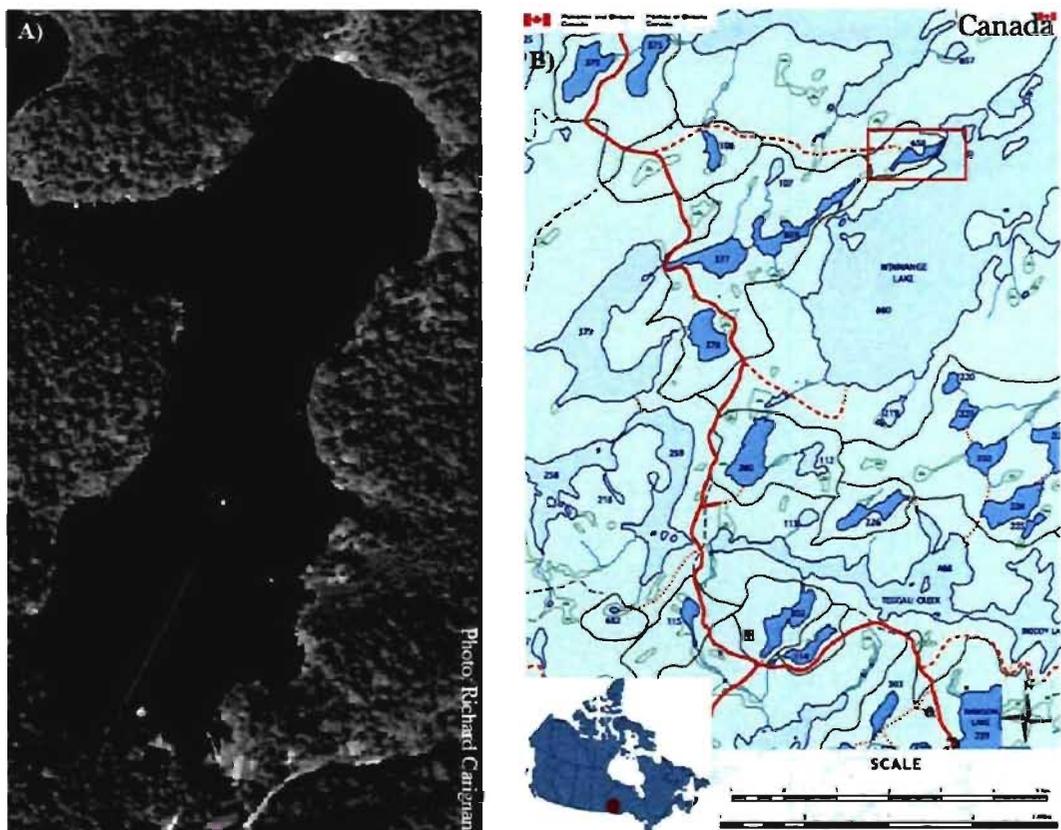


Figure 8. A) Photo aérienne du lac Croche montrant le transect échantillonné (Source : Richard Carignan. B) Carte géographique montrant une section de la région des lacs expérimentaux. Le lac 658 est situé dans l'encadré rouge. (Source : Environnement Canada).

2.2 Échantillonnage

Des sédiments ont été prélevés dans les deux lacs par des plongeurs à l'aide de carottiers faits d'Acrylonitrile Butadiène Styrene (ABS). Tout le matériel d'échantillonnage était trempé dans le l'acide nitrique (10%) pendant 24 heures avant chaque utilisation. Cinq sites situés sur un transect de profondeur (4, 5, 6, 7 et 8 mètres) ont été échantillonnés. Trois carottes de sédiments ont été prélevées à chaque

site. Pour chaque carotte, seul le premier et dixième centimètres de sédiments ont été conservés, à l'exception des sédiments provenant de la profondeur de 4 m où le cinquième centimètre a été prélevé dû à un manque d'accumulation de sédiments à ce site.

2.3 Analyses

Les paramètres physicochimiques (température, oxygène dissous et pH) furent mesurés dans la colonne d'eau lors de chaque échantillonnage. De plus, la taille des particules de sédiments des échantillons fût mesurée à l'aide du Lecotrac – Lt100 Laser Size Analyser™ combiné à la méthode de tamisage humide pour les particules de diamètre supérieur à 2mm. Finalement, le contenu en matière organique fût estimé par la méthode de perte d'ignition.

2.3.1 Concentrations de mercure élémentaire dans les sédiments

La concentration de Hg^0 a été mesurée dans l'eau interstitielle ainsi que dans les sédiments des lacs 658 et Croche. En premier lieu, le contenu en Hg^0 de l'eau interstitielle était mesuré en bullant à l'azote les 10 premiers centimètres des sédiments. Le Hg^0 se volatilisant de l'eau interstitielle était alors mesuré par spectrométrie à fluorescence atomique en phase gazeuse (Tekran 2537). Le Hg^0 adsorbé aux sédiments était quant à lui mesuré à l'aide d'une méthode basée sur le principe de thermodésorption et adaptée de Lechler *et al.* (1997). La thermodésorption peut être utilisée pour connaître la spéciation du Hg dans les sols et

sédiments étant donné que chaque espèce de Hg est libérée de la matrice à différentes températures de chauffage (figure 7 ; Windmoller *et al.*, 1996). Après un séchage par lyophilisation, les sédiments étaient chauffés au four à 150°C afin de permettre la désorption et la libération du Hg⁰ des sédiments. La concentration de Hg⁰ était estimée en soustrayant la concentration en HgT résiduelle après le chauffage à la concentration initiale en HgT déterminées par spectrométrie à absorption atomique à vapeur froide (DMA-80).

2.3.2 Évaluation de l'adsorption du mercure élémentaire sur les sédiments

Dans cette section, l'influence de différentes variables sur l'adsorption du Hg⁰ aux sédiments du lac Croche a été évaluée. Le temps de contact, la nature des sédiments ainsi que le pH furent les variables testées. Pour ce faire, une quantité connue de Hg⁰ de l'ordre de 200 pg était ajoutée à un mélange de 1,0 L d'eau ultra pure ainsi que 1,0 g de sédiments dans un système fermé. Suite à un temps de contact variant entre 10 secondes et 1 heure, le système était purgé à l'aide d'azote. Le Hg⁰ ne s'étant pas adsorbé aux sédiments était alors volatilisé et mesuré par spectrométrie à fluorescence atomique en phase gazeuse (Tekran 2537). Le Hg⁰ adsorbé pouvait alors être estimé en soustrayant la quantité de Hg volatilisé au Hg⁰ injecté dans le système.

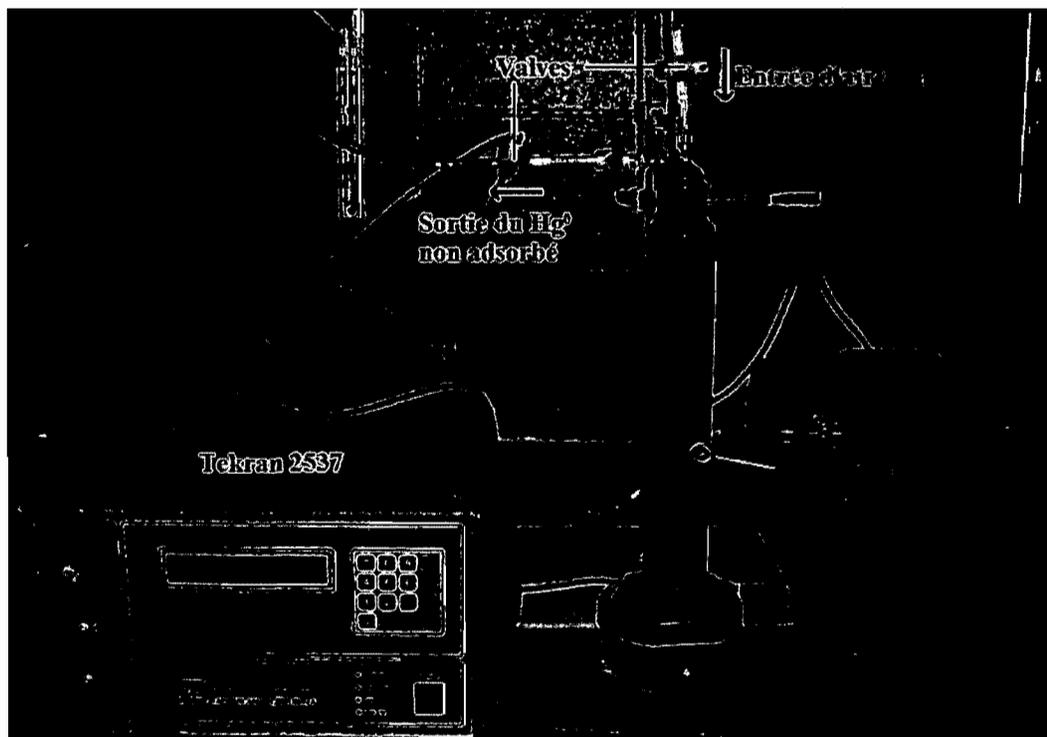


Figure 9. Représentation du système utilisé pour évaluer l'influence du temps de contact, de la nature des sédiments ainsi que du pH sur l'adsorption du Hg^0 aux sédiments.

3. Article: Importance of elemental mercury in lake sediments

Importance of elemental mercury in lake sediments

Ariane Bouffard

*Marc Amyot*¹

Département de Sciences Biologiques, Université de Montréal, C.P. 6128, succursale
Centre-ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3J7

¹Corresponding author e-mail: [REDACTED] phone: 514-343-7496; fax:
514- 343-2293

Abstract

Mercury (Hg) redox changes in sediments are poorly studied and understood, even if they potentially control Hg availability for methylation and can alter sediment/water Hg exchange. Elemental Hg (Hg^0) concentrations in sediments of two Canadian Shield lakes were assessed by thermodesorption. Hg^0 concentrations in sediments varied between 6.3-60.3 pg g^{-1} (wet weight) which represented 7.4-28.4% of total mercury (HgT) concentration. Hg^0 concentrations were similar in both lakes. Spiked Hg^0 was rapidly adsorbed on sediments in controlled adsorption experiments and surface sediments sampled in summer had a stronger affinity for Hg^0 than deeper sediments and sediments sampled in fall. This adsorption was positively correlated to organic matter content and negatively related to particle grain size and oxygen concentration in overlying water. Changing the solution pH had no significant influence on Hg^0 adsorption on sediments. This study demonstrates that Hg^0 is a prevalent species in sediments, but not in porewater, because of the high sorptive capacity of sediments towards Hg^0 . Its potential availability towards Hg methylating bacteria remains to be determined.

Keywords

Redox chemistry, adsorption, reduction, DGM, bioavailability

1. Introduction

Mercury (Hg) is a global contaminant that is methylated in lakes and oceans and bioaccumulates sufficiently in some fish species to cause health risks to human consumers. Most Hg methylation in lakes occurs in anoxic water and sediments. Mercury redox changes in sediments are poorly understood, even if they potentially control Hg availability for methylation. Ionic Hg(II) reduction to Hg⁰ in sediments and its subsequent transfer toward the water column and atmosphere could decrease Hg burden in sediments and thus decrease Hg availability for methylating bacteria. Several authors suggest that methylmercury (MeHg) production mediated by sulfate-reducing bacteria could be modulated by HgS⁰, a neutral Hg(II) complex. However, Hg⁰ can also passively diffuse through bacterial membrane and be oxidized intracellularly (Barkay *et al.*, 1997; Benoit *et al.*, 1999); it could therefore also be used as a substrate for Hg methylation (Smith *et al.*, 1998).

Even if Hg⁰ may play key roles in Hg methylation processes and can lead to Hg flux exchange at the sediment/water interface, very few studies have measured Hg⁰ concentrations in sediment or studied its geochemical interactions with sediments. However, an increase of Hg⁰ concentration near sediment-water interface has been observed in several lakes which may be indicative of Hg⁰ formation and release from sediments (Vandal *et al.*, 1991; Amyot *et al.*, 1994; Poulain *et al.*, 2004; Garcia *et al.*, 2006; Peretyazhko *et al.*, 2006). According to these studies, this increase could be attributed to Hg reduction in highly reducing environments such as sediments and anoxic hypolimnion. Some studies have measured Hg⁰ concentrations

in impacted sediments from mining activities, but these findings are not directly applicable to more pristine environments (Azzaria and Aftabi, 1991; Biester and Nehrke, 1997; Lechler *et al.*, 1997; Pestana *et al.*, 2000). Finally, Vandal *et al.* (1995) have measured Hg^0 in porewater of Palette Lake, in United States. However, there are no published values of Hg^0 concentrations from unperturbed sediments as well as data on Hg^0 adsorption to sediments.

This study focused on two specific goals: (i) to estimate natural concentrations of Hg^0 in lake sediments; (ii) to evaluate the effect of oxygen concentration, pH, particle size and organic matter content on Hg^0 adsorption in sediments. Based on the information found in the literature, it was supposed that Hg^0 could be present in unperturbed sediments and that some changes in the physicochemical variables such as an important reduction in oxygen concentration could promote the diffusion of Hg^0 to the water column.

2. Experimental section

2.1 Site description and sample collection

Sediment sampling was conducted in two Canadian Shield lakes with similar characteristics (Table 1). Lake 658 is in the Experimental Lake Area, in north-western Ontario. Lake Croche is located in southern Quebec. Both lakes are dimictic and their hypolimnion becomes anoxic in the fall. Lake 658 is part of a whole-ecosystem project called Mercury Experiment to Assess Atmospheric Loading in Canada and the United States (METAALICUS). The main purpose of the METAALICUS project is to evaluate the influence of different sources of isotopic Hg spikes (added to the watershed, the lake surface and a wetland) on the contamination of ecosystem compartments and fish (Harris *et al.*, 2007).

Sediments were collected by scuba divers with Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) plastic cores of 7.5 centimetre diameter. Cores and Teflon material were soaked in acid (10%) for 24 hours and thoroughly rinse with ultra-pure water before each sampling. Sediments were sampled from five different sites along a depth transect. Three cores were collected at each site at 4, 5, 6, 7 and 8 meters from the water surface. The first and tenth centimetres of sediment were extracted from the core. For the 4 meters depth, the fifth centimetre was collected instead of the tenth because there was not enough sediment accumulation at that site. It was assumed that sediments from the first centimetre would show physicochemical conditions different from the deeper sediments because they were in contact with overlaying water still

containing oxygen while sediments from the tenth centimetre would be anoxic because of rapid oxygen consumption by bacteria (Santschi *et al.*, 1990). Deeper sediments would also have undergone diagenesis. Samples were placed in a double plastic bag in a cooler. The cooler was filled with enough anoxic sediment to cover bags in order to preserve samples in an anaerobic environment until analysis.

Physicochemical variables (temperature, dissolved oxygen and pH) were measured in the water column during sampling with a YSI probe (600QS model). Sediment grain size was also analysed for each sample by Lecotrac – Lt100 Laser Particle Size Analyser™ and by wet sieving for particles larger than 2 mm. The Folk and Ward geometric mean (M_G) was used to characterize the particle size of each sample (Folk and Ward, 1957):

$$M_G = \exp \frac{\ln P_{16} + \ln P_{50} + \ln P_{84}}{3} \quad (1)$$

where P_x represents particle diameter in μm , at the cumulative percentile value of x . Loss on ignition procedure was used to estimate organic matter content by heating sediments at 550°C for two hours.

2.2 Estimation of Hg^0 concentration in porewater and sediments

Hg^0 concentration in porewater was assessed as follows. The ten superficial centimetres of sediments were mixed with 300 ml of pre-bubbled ultra-pure water free of Hg^0 . The slurry was then bubbled with ultra-pure N_2 to volatilise Hg^0 contained in porewater. Volatilised Hg was measured by gas-phase atomic

fluorescence spectrometry (Tekran 2537). Preliminary experiments have shown that adsorbed Hg could not be desorbed and volatilised by this method.

Adsorbed Hg⁰ was then measured using an approach modified from Lechler *et al.* (1997). Briefly, the method consisted of freeze-drying the sediments and separating them in two parts. Total Hg (HgT) concentration was measured in the first part by cold-vapour atomic absorption spectrometry with a Direct Mercury Analyser (DMA-80). The second part was heated at 150°C for two hours to induce volatilization of Hg⁰ contained in the sample. The choice of temperature was based on Hg⁰ thermodesorption temperatures found in the literature (Table 2). This temperature is also under thermodesorption temperature ranges for all other Hg species to avoid simultaneous desorption of species other than Hg⁰. Additional analyses have shown that a heating time longer than two hours did not cause any further Hg⁰ desorption. Results obtained with this method were conservative since Koksoy *et al.* (1967) have shown that at this temperature, only 70-80% of native Hg⁰ is volatilized. Finally, the residual Hg concentration of heated samples was measured with the DMA-80. Hg⁰ concentration could then be estimated by subtracting residual Hg from HgT.

Samples were analyzed for Hg⁰ in triplicate. The detection limits of the Tekran 2537 and DMA 80 were respectively 4.0 pg and 0.08 ng. Samples of certified reference material (Tort-2, National Research Council Canada) were analysed for HgT content regularly during analysis with DMA 80 as a quality control procedure.

Measured HgT concentrations in standard varied little over time (coefficient of variation of 3%) and were within the certified range ($270 \pm 60 \text{ ng g}^{-1}$).

2.3 Evaluation of Hg⁰ adsorption on Lake Croche sediments

In preliminary experiments, it was determined that Hg⁰ adsorption on particle surfaces was the most important process responsible for Hg⁰ loss from the aqueous phase in the presence of sediments; no significant intracellular absorption by bacteria occurred on the time scale of the experiments (Figure S1). Different experiments were conducted to further evaluate Hg⁰ adsorption on sediments. First, adsorption kinetics was assessed. Second, the affinity between Hg⁰ and sediments of the first and tenth centimetre of each core were compared at different sampling depths and for two different sampling times (June and September 2007). Finally, Hg⁰ adsorption was evaluated over a range of pH under controlled conditions. The following procedure was followed in these three types of experiments.

Adsorption kinetics was determined as follows. 1.0 g of sediments was diluted in 1.0 L of ultra-pure water in an amber glassware bottle. Only samples from a sampling depth of 6 meters were used to measure reaction speed. The system was then purged with ultra-pure N₂ for five minutes to eliminate any trace of Hg⁰ contamination from ultra-pure water or sediments. A known amount of aqueous Hg⁰ was then injected with a syringe by an injection port located under water level to avoid Hg contact with air. Before each experiment, the exact mass of Hg⁰ in the injection was estimated using the mean of triplicate analyses of Hg⁰ contained in 1 ml

of an aqueous solution of approximately $200 \text{ ng Hg}^0 \text{ L}^{-1}$ injected in 1.0 L of ultra-pure water. This value was also used as a control to assess the amount of Hg^0 that had adsorbed on the bottle inner surface. The final concentration in the system was approximately 200 pg L^{-1} , which is in the same order of magnitude of Hg^0 concentration naturally observed in the water column of temperate lakes (Amyot *et al.*, 1997b; Poulain *et al.*, 2004). The closed system was stirred for incremental lengths of time between ten seconds, providing different contact times between spiked Hg^0 and sediments. The system was then purged with ultra-pure N_2 to volatilize all unadsorbed Hg^0 . Volatilized Hg was measured by gas-phase atomic fluorescence spectrometry. The amount of Hg^0 adsorbed by the sediments was calculated as the difference between the initial amount of Hg^0 spiked and unadsorbed Hg^0 . Three analytical replicates of each sample were made when sufficient samples were available.

Experiments to assess the affinity of different sediments towards Hg^0 followed the same general protocol, except that the contact time was kept constant at five minutes and that the sediments came from samples taken at depths ranging from 4 to 8 meters.

To evaluate the effect of pH on Hg^0 adsorption, contact time was also maintained constant at five minutes for all samples. Before adsorption experiments, sediment pH was artificially adjusted from 2 to 11 with HCl or NaOH.

Adsorption is often described as isotherms (e.g. Langmuir or Freundlich isotherms) which represent the relationship between a substance concentration in solution and the amount adsorbed at equilibrium and constant temperature (Stumm and Morgan, 1996). In this study, our goal was to understand the behaviour of aqueous Hg^0 in the presence of sediments, under conditions relevant to uncontaminated lakes. Therefore, we chose to study the adsorption of Hg^0 levels commonly observed at lake/sediment interface (Amyot *et al.*, 1997b; Poulain *et al.*, 2004) and we did not exposed sediments to high Hg^0 levels likely to cause saturation of adsorption sites.

3. Results and discussion

3.1 Hg^0 concentration in sediments

Hg^0 concentrations of 6.3 – 57.2 ng g^{-1} were measured in sediments from Lake 658 (Figure A1a, b). For Lake Croche sediments, Hg^0 concentrations were between 16.2 – 60.3 ng g^{-1} (Figure A1c, d). Hg^0 represented between 7.4 – 28.4% of HgT for Lake 658 and between 13.0 – 24.9% of HgT in Lake Croche sediments. Hg^0 concentrations in porewaters were below our detection limit and therefore represented less than 0.001% of total Hg in sediments.

To our knowledge, this is the first study demonstrating the presence of Hg^0 associated with sediments unimpacted by anthropogenic activities such as gold mining or chloralkali plants. Some studies have found Hg^0 in impacted sediments at concentrations sometimes higher than 100 ng g^{-1} (Azzaria and Aftabi, 1991; Biester and Nehrke, 1997; Lechler *et al.*, 1997; Pestana *et al.*, 2000). The presence of Hg^0 in these sediments was attributed to Hg^0 droplet contamination. In contrast to our results, Biester and Nehrke (1997) found no Hg^0 in sediments from Elbe River (Germany) which is known for its elevated Hg levels. This difference could be attributed to prolonged anoxic conditions in hypolimnion of the two lakes, a phenomenon that is unlikely to occur in a river system.

Hg^0 measured in unperturbed sediments could come from different sources. First, like Hg(II) , Hg^0 is bound to organic matter (Trost and Bisque, 1972; Fang,

1978, 1981). Hg photoreduced near the lake surface could thus be adsorbed to organic matter and coprecipitate, since particulate matter scavenging is generally assumed to be an important pathway for trace metal input to sediments (Tessier, 1992; Amyot *et al.*, 1997b). This precipitated Hg could be stable in sediments since dark Hg oxidation is slow in aquatic environments in the absence of chloride and oxygen (Vandal *et al.*, 1995; Amyot *et al.*, 1997a). Hg^0 could also be produced in situ in sediments by several proposed mechanisms for Hg^0 reduction in anoxic environments and sediments. First, ionic Hg could be reduced by bacteria in a reaction linked to the *mer* operon as a detoxification process (Barkay *et al.*, 1989; Barkay *et al.*, 1991; Siciliano *et al.*, 2002). Hg demethylation could release some Hg^0 even at low rates in anoxic water (Robinson and Tuovinen, 1984). In a reducing environment such as sediments, organic matter is also known to reduce Hg (Alberts *et al.*, 1974; Allard and Arsenie, 1991; Schroeder *et al.*, 1991). Finally, some authors have shown that Hg(II)/Hg^0 and Fe(III)/Fe(II) redox cycles are coupled at the oxic-anoxic interface in lakes (Charlet *et al.*, 2002; Peretyazhko, 2002; O'Loughlin *et al.*, 2003), potentially leading to elevated Hg^0 levels.

3.2 Comparison of Hg^0 concentration with sediment depth

Hg^0 concentrations observed in Lake 658 surface sediments were 2.5 times higher than in the tenth centimetre (paired t-test, $p < 0.01$). HgT concentrations were also two times higher in the first sediment centimetre (paired t-test, $p < 0.001$). Hg^0/HgT ratio showed less variation between surface and deeper sediments, but the difference was still significant (paired t-test, $p < 0.05$). For Lake Croche, only Hg^0

concentrations displayed a significant difference between depths (paired t-test, $p < 0.05$). Hg^0 concentrations in the first centimetre were 1.5 times higher than those observed in deeper sediments. HgT concentrations as well as Hg^0/HgT ratio were similar between the first and tenth centimetre (paired t-test, $p > 0.05$).

The fact that in both lakes, Hg^0 concentrations were higher in surface sediments seems to indicate that these sediments have a stronger ability to reduce Hg and/or retain Hg^0 . Higher HgT concentrations observed in surface sediments in Lake 658 were in agreement with recent Hg inputs from experimental spikes during the METAALICUS project. Between years 2001-2003, a total of $22.2 \mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ of isotopic inorganic Hg was added to the lake. This Hg has been rapidly exported to sediments inducing an increase of 5% Hg concentration in the five first centimetres of sediment (Harris *et al.*, 2007).

Our results show that Hg^0 is a major species in sediments. However, Hg^0 state (adsorbed or free in porewater) could greatly modify the relative importance of this Hg species in methylation processes and Hg cycling in sediments. We therefore performed additional adsorption experiments.

3.3 Kinetics of Hg^0 adsorption on sediments

Our experimental results clearly indicate that Hg^0 is rapidly adsorbed to sediments. Figure A2 is showing a typical result of the adsorption kinetic of Hg^0 . Less than one hour is required for all spiked Hg^0 (around 200 pg) to be adsorbed on

only 1 g of sediment. Moreover, maximum adsorption takes place in the first five minutes when approximately 85% of spiked Hg is already adsorbed to sediments.

Our study is the first to demonstrate Hg⁰ adsorption on aquatic sediments although it is known that Hg⁰ adsorbs to different terrestrial soil types. Soil adsorption is typically enhanced by humic substances and organic matter (Trost and Bisque, 1972; Fang, 1978, 1981). Fang (1978) has observed decreasing Hg⁰ adsorption with increasing water content and beyond a moisture content of 40%, he observed no Hg⁰ adsorption. These findings are inconsistent with our results because we observed Hg⁰ adsorption in sediments with initial water content between 37-95%. Moreover, in our experimental design, water content in the slurries was practically 100% since a small amount of sediments was diluted in water. Our results are consistent with those of Vandal *et al.* (1995) who found lower Hg⁰ concentration in porewater than in overlying water; we argue that lower Hg⁰ levels in porewater may be caused by adsorption on sediments.

3.4 Seasonal variation in affinity between surface and deeper sediments

Spiked Hg⁰ was rapidly and completely adsorbed on all sediments over a period of an hour. In order to study the effect of different environmental conditions on Hg⁰ affinity towards sediments, we conducted short-term, five minutes, experiments where Hg⁰ was exposed to different sediment slurries. This approach therefore assesses the short-term affinity of sediments towards Hg⁰ rather than the sediment adsorptive capacity. This contact time was chosen because as mentioned

above, maximum adsorption occurred in the first five minutes of interaction between Hg^0 and sediments.

Differences in Hg^0 affinity were observed between the first and tenth centimetres of sediments and between sediments sampled in summer and fall. In summer, surface sediments adsorbed more Hg^0 than sediments from the tenth centimetre (Wilcoxon signed-Rank test; $p < 0.01$; Figure A3a). However, this difference in affinity between surface and deeper sediments was not observed in fall (Wilcoxon signed-Rank test; $p > 0.05$; Figure A3b).

One of the main physicochemical differences between surface and subsurface sediments was the oxygen concentration. Surface sediments were usually oxic because they were in contact with oxygen from overlying water. Sediments from the tenth centimetre were undoubtedly anoxic since oxygen is consumed rapidly by bacterial respiration. Surface sediments sampled in summer were in contact with higher oxygen concentration from overlying water than sediments sampled in fall. Thus, the difference in oxygen concentration between surface and deeper sediment was higher in summer. This variation could explain why surface sediments sampled in summer exhibited a stronger affinity for Hg^0 compared to sediments sampled in fall. This phenomenon is also observable for ionic forms of other metals for which sediments at the interface of overlying water usually show a greater adsorption capacity (Santschi *et al.*, 1990). Oxic sediments contain several compounds that are known to adsorb trace elements (Santschi *et al.*, 1990; Tessier, 1992). As an example, Fe and Mg hydroxide, which adsorb Hg, are present only in oxic sediments (Tiffreau

et al., 1995). This higher affinity for Hg^0 shown by surface sediments could thus limit diffusive transport between sediments and water column.

Decreased Hg^0 adsorption in surface sediments observed in fall compared to summer could also be linked to a modification of chemical composition of sediment. At this time of the year, surface sediments receive an important input of new organic material because of massive algae sedimentation due to decreasing light intensity, temperature and nutrients (Wetzel, 2001).

3.5 Physicochemical influences on affinity between Hg^0 and sediments

Several physicochemical variables were analysed by Spearman correlations to explain differences in affinity between Hg^0 and surface sediments from all sampling depths. Variables used were mean sediment grain size and organic matter content as well as oxygen concentration and pH of overlying water. Hg^0 adsorption was greater for sediments with higher organic matter content ($r = 0.85$, $p < 0.0001$), which is expected because, as mentioned earlier, organic matter is known to adsorb both Hg(II) and Hg^0 (Trost and Bisque, 1972; Fang, 1978, 1981). Hg^0 adsorption was negatively correlated to mean size of sediment particles ($r = -0.75$, $p < 0.01$) and oxygen concentration ($r = -0.72$, $p < 0.0001$) and pH ($r = -0.92$, $p < 0.0001$) of the overlying water.

The negative correlation observed between Hg^0 adsorption and mean sediment particle size is likely due to an increase of surface area available for adsorption with

decreasing particle size (Stumm and Morgan, 1996). The inverse relation observed between Hg^0 adsorption and oxygen content of overlying water is consistent with the assumption that oxygen in sediments would enhance their affinity for Hg^0 . However, the negative correlation between Hg^0 adsorption and pH is in disagreement with what has been observed for $\text{Hg}(\text{II})$. A pH decrease usually induces a decrease in $\text{Hg}(\text{II})$ adsorption because the higher concentration H^+ protons in solution compete with Hg for the same adsorption sites on sediment particles (Haitzer *et al.*, 2003). However this competition of protons for adsorption sites is likely not important for uncharged Hg^0 . Alternatively, pH could modify the nature of adsorptive surfaces. Since pH is a variable that is correlated with oxygen and oxidant concentrations, this negative correlation could also be attributable to collinearity between those two variables ($r = 0.70$, $p < 0.01$).

3.6 pH influence on Hg^0 adsorption in a controlled environment

To assess the effect of pH on Hg^0 adsorption without the influence of oxygen, Hg^0 adsorption on sediments was evaluated in a controlled environment by maintaining all variables constant except pH (Figure A4). Unlike $\text{Hg}(\text{II})$, we found no significant effect of sediment pH on Hg^0 adsorption. This difference in behaviour between Hg^0 and $\text{Hg}(\text{II})$ could indicate that Hg^0 is adsorbed on different sites than $\text{Hg}(\text{II})$ and H^+ or by different processes (e.g. physisorption). It also supports the previous assumption that the strong correlation between Hg^0 adsorption and natural pH in overlying water was probably linked to the influence of oxygen concentration on adsorption.

Our results show a high affinity between Hg^0 and sediments for all sampled depths. Therefore, Hg^0 is probably mainly bound to sediments in aquatic environments. This adsorption is likely the result of physisorption via Van der Waals-type forces, although future studies should investigate the exact sorptive mechanism under laboratory conditions. It is thus believed that for the sediments under study, Hg^0 bioavailability and diffusion to the water column are low. If so, why does Hg^0 concentration increase close to the sediment-water interface in some lakes? A prolonged anoxia in the hypolimnion and sediments could induce sediment-to-water Hg^0 fluxes in several ways. Firstly, anoxic conditions could reduce Hg^0 and sediment affinity by dissolution of adsorbent compounds such as Fe and Mn hydroxides (Iverfeldt, 1988; Santschi *et al.*, 1990; Donahoe and Liu, 1998). This is consistent with Bongers and Khattak (1972) who demonstrated that anaerobic sediments release more Hg^0 than aerobic sediments. It is also consistent with our short-term affinity experiments that showed a decreased affinity of Hg^0 under anoxic conditions. Secondly, Hg reduction of Hg^0 could be faster than Hg^0 adsorption or could lead to a saturation of adsorption sites. Excess Hg could then diffuse into the porewater and hypolimnion. Thirdly, Hg^0 flux could be induced by the liberation of adsorbed Hg^0 into porewater because of destruction of adsorbent by bacterial degradation of organic matter (Iverfeldt, 1988). Finally, higher Hg^0 concentrations observed near to sediments may not be attributable to a flux, but only to Hg reduction in hypolimnetic waters where bacterial activity is high.

Acknowledgment

This research was supported NSERC postgraduate scholarship to A.B and NSERC strategic grant to M.A. We also thank D. Bélanger, A. Cantin, Y. Charland, J. Chételat, V. Girard, S. Hamelin, S. Legault, O. Nadon and V. Roy for technical and field assistance. Finally, we thank K. Sandilands for sediment sampling at ELA.

References

- Alberts, J.J., Schindler, J.E., Miller, R.W., Nutter, D.E., 1974. Elemental mercury evolution mediated by humic acid. *Science* 184, 895-897.
- Allard, B., Arsenie, I., 1991. Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system - an important process for the mercury cycle. *WASP* 56, 457-464.
- Amyot, M., Gill, G.A., Morel, F.M.M., 1997a. Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal seawater. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3606-3611.
- Amyot, M., Mierle, G., Lean, D., McQueen, D.J., 1997b. Effect of solar radiation on the formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 975-987.
- Amyot, M., Mierle, G., Lean, D.R.S., McQueen, D.J., 1994. Sunlight-induced formation of dissolved gaseous mercury in lake waters. *Environ. Sci. Technol.* 28, 2366-2371.
- Azzaria, L.M., Aftabi, A., 1991. Stepwise thermal analysis technique for estimating mercury phases in soils and sediments. *WASP* 56, 203-217.
- Barkay, T., Gillman, M., Turner, R.R., 1997. Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury. *Appl. Environ. Microbiol.* 63, 4267-4271.

- Barkay, T., Liebert, C., Gillman, M., 1989. Environmental significance of the potential for *mer*(Tn21)-mediated reduction of Hg^{2+} to Hg^0 in natural waters. *Appl. Environ. Microbiol.* 55, 1196-1202.
- Barkay, T., Turner, R.R., VandenBrook, A., Liebert, C., 1991. The relationships of Hg(II) volatilization from a freshwater pond to the abundance of *mer* genes in the gene pool of the indigenous microbial community. *Microbial Ecology* 21, 151-161.
- 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. *Environ. Sci. Technol.* 33, 951-957.
- Biester, H., Nehrke, G., 1997. Quantification of mercury in soils and sediments - Acid digestion versus pyrolysis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 358, 446-452.
- Biester, H., Scholz, C., 1997. Determination of mercury binding forms in contaminated soils: Mercury pyrolysis versus sequential extractions. *Environ. Sci. Technol.* 31, 233-239.
- Biester, H., Zimmer, H., 1998. Solubility and changes of mercury binding forms in contaminated soils after immobilization treatment. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2755-2762.

- Bombach, G., Bombach, K., Klemm, W., 1994. Speciation of mercury in soils and sediments by thermal evaporation and cold vapor atomic absorption. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 350, 18-20.
- Bongers, L.H., Khattak, M.N., 1972. Sand and gravel overlay for control of mercury in sediments. In: Water, C. (Ed.). *Water pollution control research series*. Office of Research and Monitoring, Environmental Protection Agency, Washington.
- Charlet, L., Peretyashko, T., Grimaldi, M., Bosbach, D., 2002. Reduction of mercury by surface Fe(II) and the formation of Hg^0 in hydromorphic soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, A130-A130.
- Donahoe, R.J., Liu, C.X., 1998. Pore water geochemistry near the sediment-water interface of a zoned, freshwater wetland in the southeastern United States. *Environmental Geology* 33, 143-153.
- Fang, S.C., 1978. Sorption and transformation of mercury vapor by dry soil. *Environ. Sci. Technol.* 12, 285-288.
- Fang, S.C., 1981. Studies on the sorption of elemental mercury vapor by soils. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 10, 193-201.
- Folk, R.L., Ward, W.C., 1957. Brazos River bar: A study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology* 27, 3-26.
- Garcia, E., Laroulandie, J., Saint-Simon, X.R., Amyot, M., 2006. Temporal and spatial distribution and production of dissolved gaseous mercury in the Bay

- St. François wetland, in the St. Lawrence River, Quebec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2665-2678.
- Haitzer, M., Aiken, G.R., Ryan, J.N., 2003. Binding of mercury(II) to aquatic humic substances: Influence of pH and source of humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2436-2441.
- Harris, R.C., Rudd, J.W.M., Amyot, M., Babiarz, C.L., Beaty, K.G., Blanchfield, P.J., Bodaly, R.A., Branfireun, B.A., Gilmour, C.C., Graydon, J.A., Heyes, A., Hintelmann, H., Hurley, J.P., Kelly, C.A., Krabbenhoft, D.P., Lindberg, S.E., Mason, R., Paterson, M.J., Podemski, C.L., Robinson, A., Sandilands, K.A., Southworth, G.R., St Louis, V.L., Tate, M.T., 2007. Whole-ecosystem study shows rapid fish-mercury response to changes in mercury deposition. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 104, 16586 - 16591.
- Iverfeldt, A., 1988. Mercury in the Norwegian Fjord Framvaren. *Mar. Chem.* 23, 441-456.
- Koksoy, M., Bradshaw, P.M.D., Tooms, J.S., 1967. Notes on the determination of mercury in geological samples. *Transactions of the institution of mining and metallurgy section B - applied earth science* 76, b121-b124.
- Lechler, P.J., Miller, J.R., Hsu, L.-C., Desilets, M.O., 1997. Mercury mobility at the Carson River Superfund Site, west-central Nevada, USA: Interpretation of mercury speciation data in mill tailings, soils, and sediments. *J. Geochem. Explor.* 58, 259-267.

- O'Loughlin, E.J., Kelly, S.D., Kemner, K.M., Csencsits, R., Cook, R.E., 2003. Reduction of Ag^{I} , Au^{III} , Cu^{II} , and Hg^{II} by $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ hydroxysulfate green rust. *Chemosphere* 53, 437-446.
- Peretyazhko, T., 2002. Formation de Hg^0 dans les milieux aquatiques tropicaux (lacs et sols). Laboratoire de géophysique interne et tectonophysique. Université de Grenoble.
- Peretyazhko, T., Charlet, L., Muresan, B., Kazimirov, V., Cossa, D., 2006. Formation of dissolved gaseous mercury in a tropical lake (Petit-Saut reservoir, French Guiana). *Sci. Total Environ.* 364, 260-271.
- Pestana, M.H.D., Lechler, P., Formoso, M.L.L., Miller, J., 2000. Mercury in sediments from gold and copper exploitation areas in the Camaqua River Basin, Southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 13, 537-547.
- Poulain, A.J., Amyot, M., Findlay, D., Telor, S., Barkay, T., Hintelmann, H., 2004. Biological and photochemical production of dissolved gaseous mercury in a boreal lake. *Limnology and Oceanography* 49, 2265-2275.
- Robinson, J.B., Tuovinen, O.H., 1984. Mechanisms of microbial resistance and detoxification of mercury and organomercury compounds: Physiological, biochemical, and genetic analyses. *Microbiological Reviews* 48, 95-124.
- Santschi, P., Höhener, P., Benoit, G., Buchholtz-ten Brink, M., 1990. Chemical processes at the sediment-water interface. *Mar. Chem.* 30, 269-315.

- Schroeder, W.H., Yarwood, G., Niki, H., 1991. Transformation processes involving mercury species in the atmosphere -- Results from a literature survey. *WASP* 56, 653-666.
- Siciliano, S.D., O'Driscoll, N.J., Lean, D.R.S., 2002. Microbial reduction and oxidation of mercury in freshwater lakes. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3064-3068.
- Smith, T., Pitts, K., McGarvey, J.A., Summers, A.O., 1998. Bacterial oxidation of mercury metal vapor, Hg(0). *Appl. Environ. Microbiol.* 64, 1328-1332.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters.* Wiley, New York ; Toronto.
- Tessier, A., 1992. Sorption of trace elements on natural particles in oxic environments. In: Buffle, J., Van Leeuwen, H.P. (Eds.). *Environmental particle.* Lewis, Boca Raton, pp. 425-453.
- Tiffreau, C., Lützenkirchen, J., Behra, P., 1995. Modeling the adsorption of mercury(II) on (hydr)oxides .1. amorphous iron-oxide and alpha-quartz J. *Colloid Interface Sci.* 172 82-93
- Trost, P.B., Bisque, R.E., 1972. Distribution of mercury in residual soils. In: Hartung, R., Dinman, B.D. (Eds.). *Environmental Mercury Contamination.* Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, pp. 178-196.

- Vandal, G.M., Fitzgerald, W.F., Rolfhus, K.R., Lamborg, C.H., 1995. Modeling the elemental mercury cycle in Palette Lake, Wisconsin, USA. *WASP* 80, 529-538.
- Vandal, G.M., Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., 1991. Cycling of volatile mercury in temperate lakes. *WASP* 56, 791-803.
- Wetzel, R.G., 2001. *Limnology: Lake and river ecosystems*. Elsevier, Academic Press, California.
- Windmoller, C.C., Wilken, R.D., Jardim, W.D., 1996. Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis. *WASP* 89, 399-416.

Figures captions

Figure A1. Hg^0 (black circles) and HgT (empty circles) concentrations in the first (a and c) and tenth centimetre (b and d) of sediments from Lakes 658 and Croche. Hatched bars represent the fraction of Hg^0 concentration to HgT concentration. Grey squares represent oxygen concentration of overlying water.

Figure A2. Adsorption of spiked Hg^0 on surface sediments sampled at 6 m.

Figure A3. Hg^0 adsorption on sediments sampled in a) July and b) in September. Dashed area represents the sampling depths where dissolved oxygen concentration of overlying water was under 1.0 mg L^{-1} . Note that data were normalised for organic matter content to remove its influence on sediment affinity for Hg^0 .

Figure A4. Influence of pH (modified with HCl and NaOH) on Hg^0 adsorption to sediments sampled at 6 m.

Figure A1

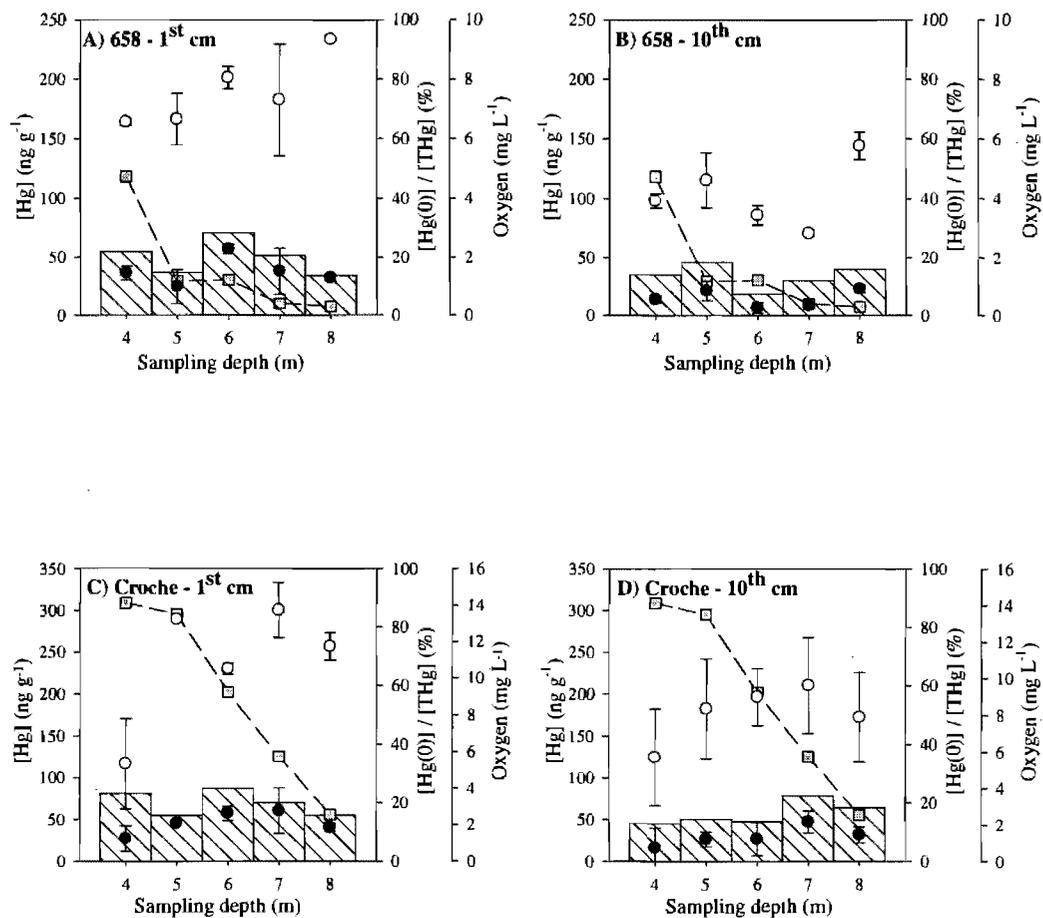


Figure A2

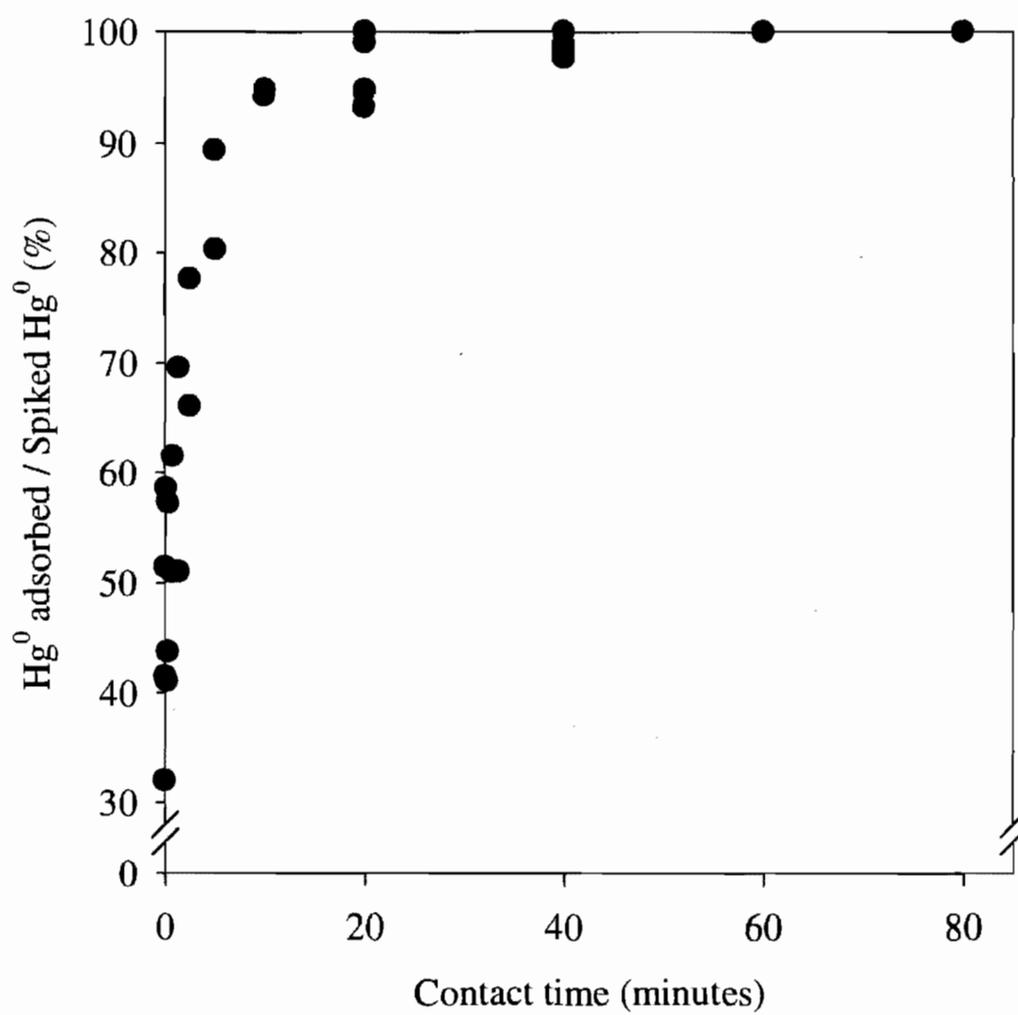


Figure A3

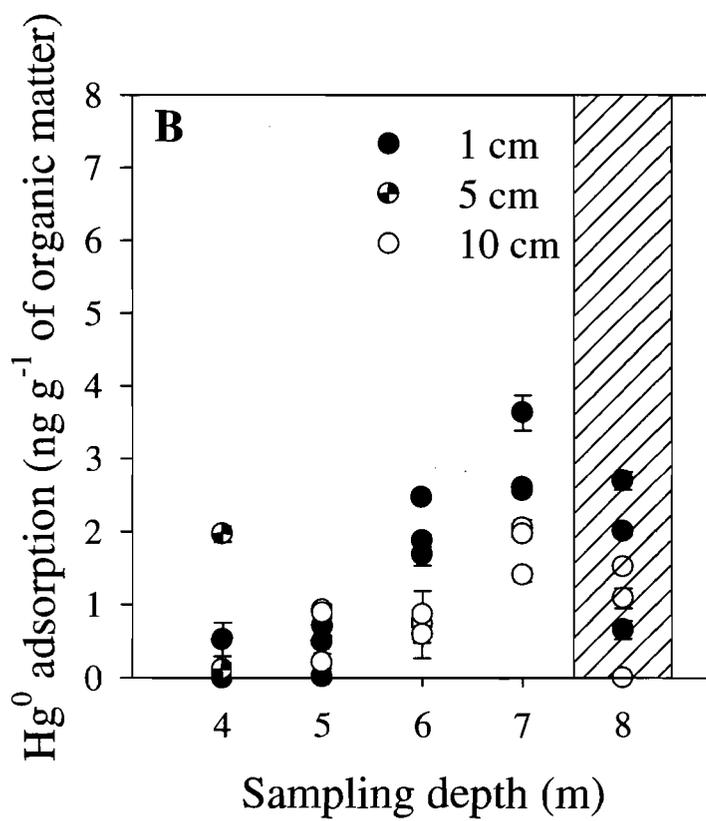
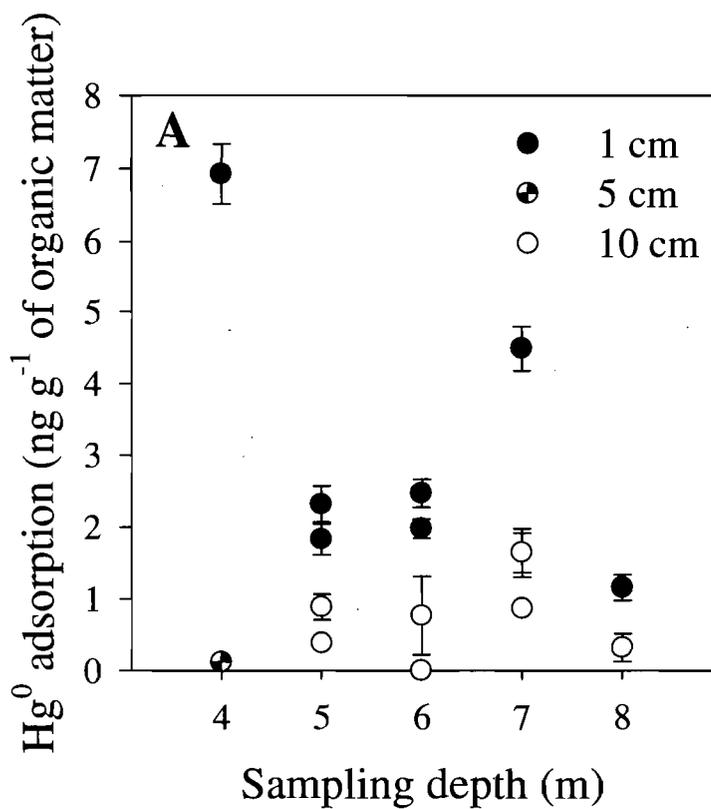


Figure A4

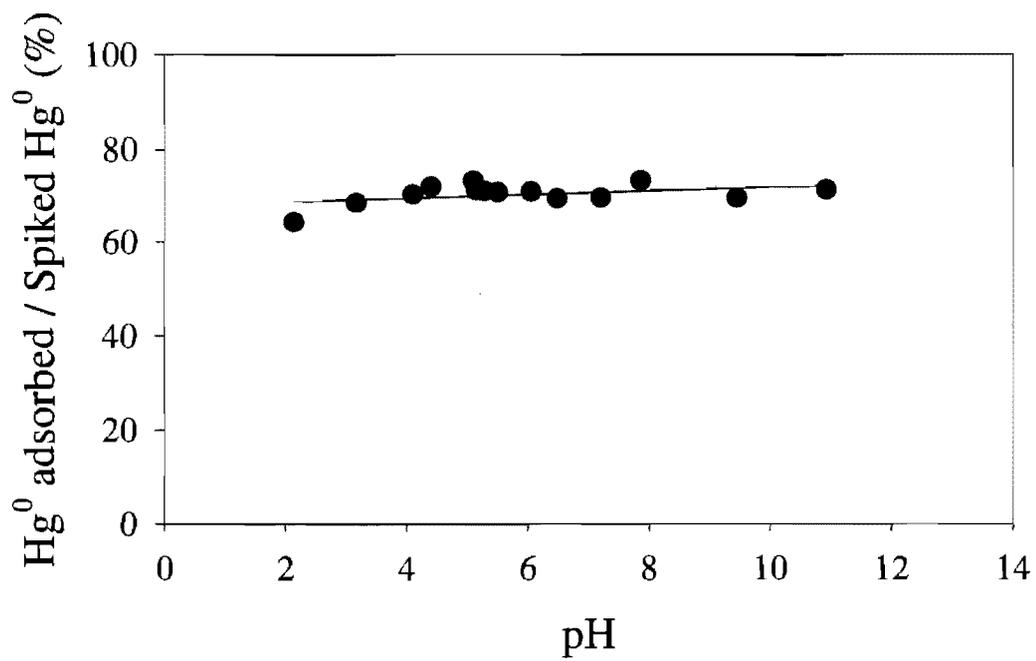


Table A1

Characteristics of Lakes Croche and 658

Parameters	Lake 658	Lake Croche
Latitude	49°43.9'5N	45°59'30N
Longitude	93°44.2'W	74°00'50W
Surface area (Km ²)	0.084	0.18
Wetland area (Km ²)	0.02	0.00
Maximum depth (m)	13	12.9
Water resistance time (yr)	4-5	1.3
Catchment area (Km ²)	0.412	1.07
pH	6.02 – 6.66	5.66 – 6.28
Dissolved organic carbon (mg L ⁻¹)	9	4.0

Table A2

Temperatures range for the release of Hg⁰ from soil and sediments

Release temperatures range (°C)	Temperature of maximum release (°C)	References
180	-	(Lechler <i>et al.</i> , 1997; Pestana <i>et al.</i> , 2000)
<130	100	(Windmoller <i>et al.</i> , 1996)
90-170	150	(Bombach <i>et al.</i> , 1994)
30-110	90	(Biester and Nehrke, 1997)
60-160	120	(Biester and Scholz, 1997)
50-200	125	(Biester and Zimmer, 1998)

Supplementary information

Ariane Bouffard

Marc Amyot

Importance of elemental mercury in lake sediments

6 pages

2 figures

The influence of bacterial activity on Hg⁰ sorption

The influence of bacterial activity on Hg⁰ sorption was tested by evaluating Hg⁰ adsorption on sediments treated with formaldehyde (0.1%) compared with untreated sediments. Hg⁰ interaction with formaldehyde was also tested (Figure S1). At this concentration, formaldehyde is known to inhibit bacterial activity with a minimal impact on dissolved nutrients and pH of sediments (Tuominen *et al.*, 1994).

There was no oxidation or adsorption of Hg⁰ induced by formaldehyde since all spiked Hg was volatilized and measured. We can also conclude that bacterial activity has no effect on Hg⁰ adsorption on sediments because there is no significant difference between Hg⁰ adsorbed on treated or on control sediments ($p > 0.05$).

Artificial modification of oxygen concentration in sediments

To assess the influence of oxygen concentration in sediments on the adsorption of Hg⁰, a preliminary experiment has shown that an artificial modification of oxygen by bubbling a sediment/water slurry with ultra-pure N₂ or filtered air for 24 hours did not produce any difference in the sediment affinity to Hg⁰ (Figure S2). It has been concluded that an artificial modification in oxygen concentrations for 24 hours was not sufficient to induce physicochemical changes similar to those resulting from prolonged anoxia in the hypolimnion of a lake (Santschi *et al.* 1990).

References

Tuominen, L., Kairesalo, T., Hartikainen, H., 1994. Comparison of methods for inhibiting bacterial activity in sediment. *Appl. Environ. Microbiol.* 60, 3454-3457.

Santschi, P., Höhener, P., Benoit, G., Buchholtz-ten Brink, M., 1990. Chemical processes at the sediment-water interface. *Mar. Chem.* 30, 269-315.

Figures caption

Figure S1. Hg^0 interaction with formaldehyde (0.1%) and Hg^0 adsorption on sediments (control) and sediments treated with formaldehyde (0.1%).

Figure S2. Influence of artificial modification of oxygen concentrations in sediments on their affinity for Hg^0 . Black dots represent artificial oxic sediments at an oxygen concentration higher than 12.0 mg L^{-1} . White dots represent artificial anoxic sediments at an oxygen concentration of 0.0 mg L^{-1} .

Figure S1

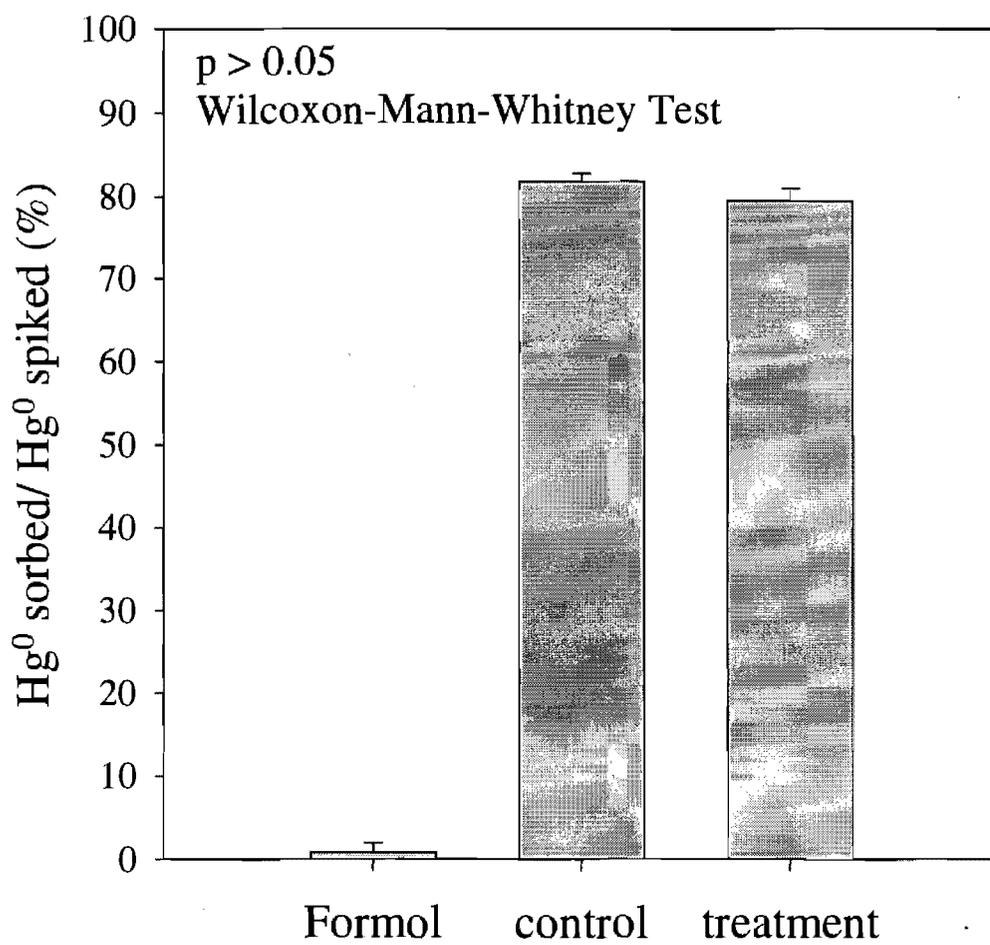
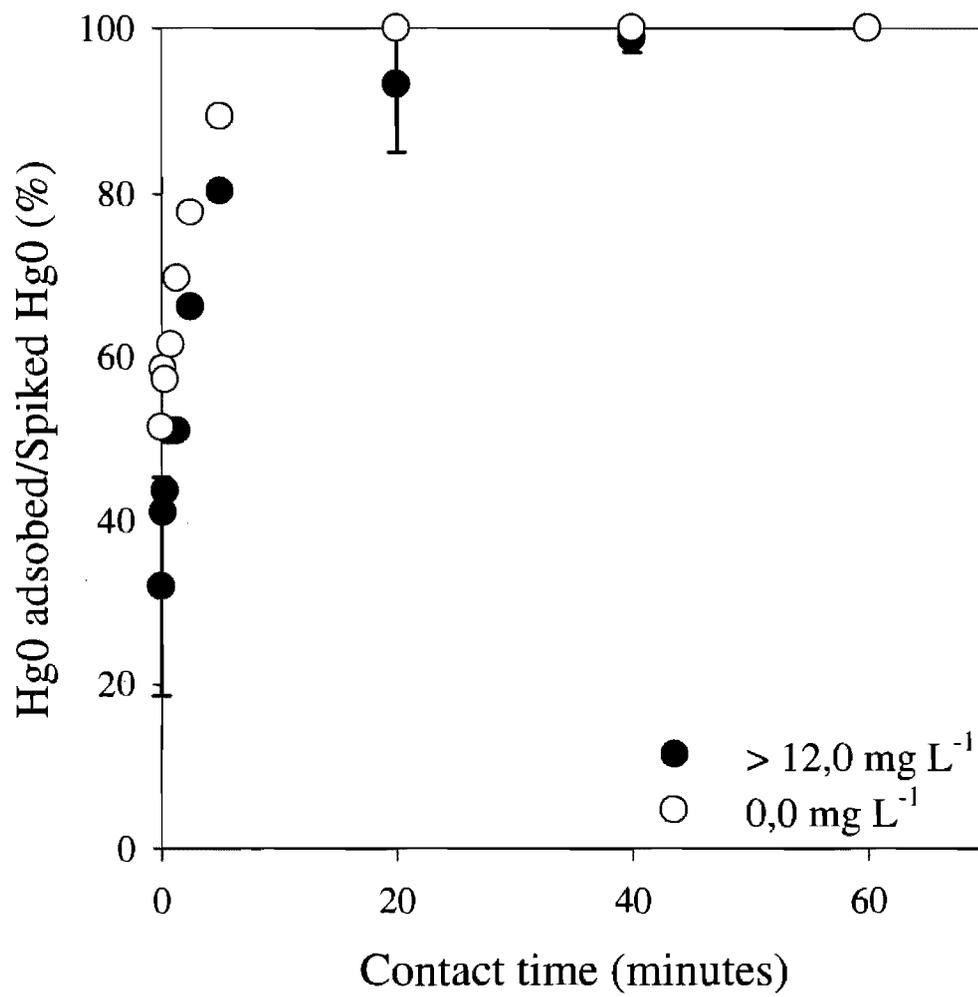


Figure S2



4. Conclusions générales

Cette étude portant sur l'importance du Hg^0 dans les sédiments a démontré pour la toute première fois que le Hg^0 était présent dans les sédiments provenant de lacs éloignés de toutes sources ponctuelles de Hg^0 . Ce Hg^0 représentant une fraction significative du HgT se retrouvait totalement adsorbé aux sédiments et donc absent de l'eau interstitielle. Dans ces conditions, il est donc peu probable que cette forme de Hg soit biodisponible pour les bactéries et qu'il soit donc un substrat de la méthylation (Luoma, 1983). Toutefois, les expériences d'adsorption en milieu contrôlé ont démontré que plusieurs variables telles que la concentration d'oxygène dissous dans l'eau se trouvant à l'interface des sédiments, le contenu en matière organique et la taille des particules influençaient la cinétique d'adsorption du Hg^0 aux sédiments. Ainsi, il est possible que certaines conditions telles qu'une anoxie prolongée de l'hypolimnion puisse contribuer à réduire significativement l'affinité entre le Hg^0 et les sédiments, le rendant donc davantage disponible pour les bactéries méthylatrices de Hg . Paradoxalement, cette diminution d'affinité entre le Hg^0 et les sédiments pourrait aussi contribuer à réduire la charge en Hg des sédiments par la diffusion du Hg^0 vers la colonne d'eau, ce qui expliquerait les flux de Hg^0 des sédiments vers l'eau sus-jacente observés par plusieurs auteurs (Amyot *et al.*, 1994; Garcia *et al.*, 2006; Peretyazhko *et al.*, 2006; Poulain *et al.*, 2004; Vandal *et al.*, 1991). Ces conclusions sont basées sur l'étude de sédiments provenant de deux lacs typiques du Bouclier Canadien. Il serait donc raisonnable de supposer que des

observations similaires pourraient être faites dans des systèmes semblables présentant des caractéristiques communes aux deux lacs échantillonnés telles que la formation d'un hypolimnion anoxique saisonnier ainsi que des sédiments libres de perturbations anthropiques importantes.

À la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure que le Hg^0 est une espèce importante dans les sédiments. Il s'avère donc impératif d'approfondir nos connaissances sur la biodisponibilité du Hg^0 dans les sédiments afin de mieux comprendre le cycle sédimentaire du Hg ainsi que les mécanismes de production de MeHg. Les axes de recherches suivants seraient donc recommandés. Maintenant que nous savons que le Hg^0 est une espèce présente dans les sédiments, lieu où se fait la majorité de la méthylation, il s'avère important de poursuivre les recherches entamées par Barkay *et al.* (1997) ainsi que Smith *et al.* (1998) afin de démontrer clairement que le Hg^0 peut être utilisé comme substrat de la méthylation bactérienne dans les sédiments lacustres. De plus, dans cette même optique, il serait primordial d'évaluer la biodisponibilité du Hg^0 dans les sédiments sous différentes conditions. Pour ce faire, on pourrait faire l'utilisation d'un biorapporteur *mer-lux*, une bactérie génétiquement modifiée contenant à la fois l'opéron *mer* et les gènes *lux* provenant de bactéries faisant de la bioluminescence. Ainsi, les gènes *lux* sont activés lorsque du Hg se lie à l'opéron *mer*, ce qui a pour effet de produire de la lumière fluorescente lorsque du Hg est absorbé par la bactérie (Barkay *et al.*, 1998). Cette bactérie pourrait s'avérer un outil utile permettant d'évaluer si le Hg^0 adsorbé aux sédiments peut être absorbé par les bactéries. L'évaluation de l'influence de différentes variables sur l'adsorption du Hg^0 devrait aussi être poursuivie afin d'identifier clairement les

conditions induisant une réduction significative de l'adsorption du Hg^0 dans le but d'identifier les conditions où un flux de Hg^0 serait susceptible d'être observé. Finalement, la présence de Hg^0 dans les sédiments pourrait aussi être considérée et intégrée dans les algorithmes des modèles de spéciation du Hg dans les sédiments tels que le modèle WHAM proposé par Tipping (1994).

6. Références

- Alberts, J. J., Schindler, J. E., Miller, R. W. et Nutter, D. E. (1974). Elemental Mercury Evolution Mediated by Humic Acid. *Science*, 184, 895-897.
- Allard, B. et Arsenie, I. (1991). Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system - an important process for the mercury cycle. *Water Air and Soil Pollution*, 56, 457-464.
- Amyot, M., Lean, D. et Mierle, G. (1997a). Photochemical formation of volatile mercury in high Arctic lakes. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(10), 2054-2063.
- Amyot, M., Mierle, G., Lean, D. et McQueen, D. J. (1997b). Effect of solar radiation on the formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61(5), 975-987.
- Amyot, M., Mierle, G., Lean, D. R. S. et McQueen, D. J. (1994). Sunlight-induced formation of dissolved gaseous mercury in lake waters. *Environmental Science & Technology*, 28(13), 2366-2371.
- Atkins, P. W. (2000). *Chimie physique*. (Traduit par M. Mottet) (6^e éd.). Paris: De Boek University.

- Barkay, T., Gillman, M. et Turner, R. R. (1997). Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury. *Applied and Environmental Microbiology*, 63(11), 4267-4271.
- Barkay, T., Liebert, C. et Gillman, M. (1989). Environmental Significance of the Potential for *mer*(Tn21)-Mediated Reduction of Hg^{2+} to Hg^0 in Natural Waters. *Applied and Environmental Microbiology*, 55(5), 1196-1202.
- Barkay, T., Miller, S. M. et Summers, A. O. (2003). Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. *FEMS MICROBIOLOGY REVIEWS*, 27(2-3), 355-384.
- Barkay, T., Turner, R. R., Rasmussen, J. B., Kelly, C. A. et Rudd, J. W. M. (1998). Luminescence facilitated detection of bioavailable mercury in natural waters. Dans R. A. LaRossa (Éd.), *Bioluminescence Methods and Protocols, Methods in Molecular Biology* (Vol. 102). Totowa: Humana Press.
- Barkay, T., Turner, R. R., Vandenberg, A. et Liebert, C. (1991). The Relationships of Hg(II) Volatilization from a Freshwater Pond to the Abundance of *mer* Genes in the Gene Pool of the Indigenous Microbial Community. *Microbial Ecology*, 21(2), 151-161.
- Ben-Bassat, D. et Mayer, A. M. (1978). Light-induced Hg volatilization and O_2 evolution in *Chlorella* and the effect of DCMU and methylamine. *Physiologia Plantarum* 42, 33-38.

- Benoit, J. M., Gilmour, C. C., Mason, R. P. et Heyes, A. (1999). Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. *Environmental Science & Technology*, 33(6), 951-957.
- Biester, H. et Nehrke, G. (1997). Quantification of mercury in soils and sediments - Acid digestion versus pyrolysis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 358(3), 446-452.
- Biester, H. et Scholz, C. (1997). Determination of mercury binding forms in contaminated soils: Mercury pyrolysis versus sequential extractions. *Environmental Science & Technology*, 31(1), 233-239.
- Bloom, N. S., Watras, C. J. et Hurley, J. P. (1991). Impact of acidification on the methylmercury cycle of remote seepage lakes. *Water Air and Soil Pollution*, 56, 477-491.
- Bombach, G., Bombach, K. et Klemm, W. (1994). Speciation of mercury in soils and sediments by thermal evaporation and cold vapor atomic absorption. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 350(1-2), 18-20.
- Boudou, A. et Ribeyre, F. (1997). Mercury in the food web: Accumulation and transfer mechanisms. *Metal Ions in Biological Systems*, 34, 289-319.
- Bouffard, A. et Amyot, M. (Soumis). Importance of elemental mercury in lake sediments. *Chemosphere*.
- Brookins, D. G. (1988). *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. New York: Springer-Verlag.

- Capone, D. G. et Kiene, R. P. (1988). Comparison of microbial dynamics in marine and freshwater sediments: Contrasts in anaerobic carbon catabolism. *Limnology and Oceanography*, 33(4), 725-749.
- Carignan, R. (1984). Interstitial water sampling by dialysis: methodological notes. *Limnology and Oceanography*, 29(3), 667-670.
- Carignan, R., Rapin, F. et Tessier, A. (1985). Sediment porewater sampling for metal analysis : A comparison of techniques. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 49(11), 2493-2497.
- Charlet, L., Bosbach, D. et Peretyashko, T. (2002). Natural attenuation of TCE, As, Hg linked to the heterogeneous oxidation of Fe(II): An AFM study. *Chemical Geology*, 190(1-4), 303-319.
- Compeau, G. et Bartha, R. (1984). Methylation and Demethylation of Mercury under Controlled Redox, pH, and Salinity Conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 48(6), 1203-1207.
- Compeau, G. C. et Bartha, R. (1985). Sulfate-Reducing Bacteria: Principal Methylators of Mercury in Anoxic Estuarine Sediment. *Applied and Environmental Microbiology*, 50(2), 498-502.
- Davison, W. et Zhang, H. (1994). In-Situ Speciation Measurements of Trace Components in Natural-Waters Using Thin-Film Gels. *Nature*, 367(6463), 546-548.

- Divis, P., Leermakers, M., Docekalova, H. et Gao, Y. (2005). Mercury depth profiles in river and marine sediments measured by the diffusive gradients in thin films technique with two different specific resins. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382(7), 1715-1719.
- Donahoe, R. J. et Liu, C. X. (1998). Pore water geochemistry near the sediment-water interface of a zoned, freshwater wetland in the southeastern United States. *Environmental Geology*, 33(2-3), 143-153.
- Fang, S. C. (1978). Sorption and transformation of mercury vapor by dry soil. *Environmental Science & Technology*, 12(3), 285-288.
- Fang, S. C. (1981). Studies on the sorption of elemental mercury vapor by soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 10(2), 193-201.
- Garcia, E., Laroulandie, J., Saint-Simon, X. R. et Amyot, M. (2006). Temporal and spatial distribution and production of dissolved gaseous mercury in the Bay St. François wetland, in the St. Lawrence River, Quebec, Canada. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70, 2665-2678.
- Gilmour, C. C. et Henry, E. A. (1991). Mercury Methylation in Aquatic Systems Affected by Acid Deposition. *Environmental Pollution*, 71(2-4), 131-169.
- Golding, G. R., Kelly, C. A., Sparling, R., Loewen, P. C., Rudd, J. W. M. et Barkay, T. (2002). Evidence for facilitated uptake of Hg(II) by *Vibrio anguillarum* and *Escherichia coli* under anaerobic and aerobic conditions. *Limnology and Oceanography*, 47(4), 967-975.

- Haitzer, M., Aiken, G. R. et Ryan, J. N. (2002). Binding of mercury(II) to dissolved organic matter: The role of the mercury-to-DOM concentration ratio. *Environmental Science & Technology*, 36(16), 3564-3570.
- Hammerschmidt, C. R. et Fitzgerald, W. F. (2004). Geochemical controls on the production and distribution of methylmercury in near-shore marine sediments. *Environmental Science & Technology*, 38(5), 1487-1495.
- Hammerschmidt, C. R. et Fitzgerald, W. F. (2006). Methylmercury cycling in sediments on the continental shelf of southern New England. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70(4), 918-930.
- Harris, R. C., Rudd, J. W. M., Amyot, M., Babiarz, C. L., Beaty, K. G., Blanchfield, P. J., Bodaly, R. A., Branfireun, B. A., Gilmour, C. C., Graydon, J. A., Heyes, A., Hintelmann, H., Hurley, J. P., Kelly, C. A., Krabbenhoft, D. P., Lindberg, S. E., Mason, R., Paterson, M. J., Podemski, C. L., Robinson, A., Sandilands, K. A., Southworth, G. R., St Louis, V. L. et Tate, M. T. (2007). Whole-ecosystem study shows rapid fish-mercury response to changes in mercury deposition. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(42), 16586 - 16591.
- Hem, J. D. (1970). Chemical behavior of mercury in aquatic media. *Mercury in the environment*: U. S. Dept. of the Int., Geol. Surv. Prof. Paper 713, 19.
- Iverfeldt, A. (1988). Mercury in the Norwegian Fjord Framvaren. *Marine Chemistry*, 23(3-4), 441-456.

- Jones, G. J., Palenik, B. P. et Morel, F. M. M. (1987). Trace-Metal Reduction by Phytoplankton - the Role of Plasmalemma Redox Enzymes. *Journal of Phycology*, 23(2), 237-244.
- Jones, G. J., Waite, T. D. et Smith, J. D. (1985). Light-Dependent Reduction of Copper(II) and Its Effect on Cell-Mediated, Thiol-Dependent Superoxide Production. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 128(2), 1031-1036.
- Kannan, K. et Falandysz, J. (1998). Speciation and concentrations of mercury in certain coastal marine sediments. *Water Air and Soil Pollution*, 103(1-4), 129-136.
- Kim, J. et Fitzgerald, W. (1988). Gaseous mercury profiles in the tropical Pacific-Ocean. *Geophysical Research Letters*, 15(1), 40-43.
- Kim, J. P. et Fitzgerald, W. F. (1986). Sea-air partitioning of mercury in the Equatorial Pacific Ocean. *Science*, 231, 1131-1133.
- King, J. K., Kostka, J. E., Frischer, M. E., Saunders, F. M. et Jahnke, R. A. (2001). A Quantitative Relationship that Demonstrates Mercury Methylation Rates in Marine Sediments Are Based on the Community Composition and Activity of Sulfate-Reducing Bacteria. *Environmental Science & Technology*, 35(12), 2491-2496.
- Lanzillotta, E., Ceccarini, C., Ferrara, R., Dini, E., Frontini, E. et Banchetti, R. (2004). Importance of the biogenic organic matter in photo-formation of

dissolved gaseous mercury in a culture of the marine diatom *Chaetoceros* sp. *Science of the Total Environment*, 318(1-3), 211-221.

Lechler, P. J., Miller, J. R., Hsu, L.-C. et Desilets, M. O. (1997). Mercury mobility at the Carson River Superfund Site, west-central Nevada, USA: Interpretation of mercury speciation data in mill tailings, soils, and sediments. *Journal of Geochemical Exploration*, 58, 259-267.

Luoma, S. N. (1983). Bioavailability of trace metals to aquatic organisms - A review. *Science of the Total Environment*, 28, 1-22.

Mason, R., Bloom, N., Cappellino, S., Gill, G., Benoit, J. et Dobbs, C. (1998). Investigation of porewater sampling methods for mercury and methylmercury. *Environmental Science & Technology*, 32(24), 4031-4040.

Mason, R. P. et Fitzgerald, W. F. (1990). Alkylmercury species in the equatorial Pacific. *Nature*, 347(6292), 457-459.

Mason, R. P., Fitzgerald, W. F. et Morel, F. M. M. (1994). The biogeochemical cycling of elemental mercury - anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(15), 3191-3198.

Mason, R. P., Morel, F. M. M. et Hemond, H. F. (1995). The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters. *Water Air and Soil Pollution*, 80(1-4), 775-787.

Mason, R. P. et Sheu, G. R. (2002). Role of the ocean in the global mercury cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4).

- Morel, F. M. M., Kraepiel, A. M. L. et Amyot, M. (1998). The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 29, 543-566.
- Parkpoin, P., Thongra-ar, W., DeLaune, R. D. et Jugsujinda, A. (2001). Adsorption and desorption of mercury by Bangpakong River sediments as influenced by salinities. *Journal of Environmental Science and Health*, A36(5), 623-640.
- Peretyashko, T., Charlet, L., Cossa, D. et Kazimirov, V. (2006). Formation of dissolved gaseous mercury in a tropical lake (Petit-Saut reservoir, French Guiana). *Submitted*.
- Peretyashko, T. (2002). *Formation de Hg⁰ dans les milieux aquatiques tropicaux (Lacs et sols)*. Université de Grenoble.
- Peretyashko, T., Charlet, L., Muresan, B., Kazimirov, V. et Cossa, D. (2006). Formation of dissolved gaseous mercury in a tropical lake (Petit-Saut reservoir, French Guiana). *Science of the Total Environment*, 364, 260-271.
- Pestana, M. H. D., Lechler, P., Formoso, M. L. L. et Miller, J. (2000). Mercury in sediments from gold and copper exploitation areas in the Camaqua River Basin, Southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 13(6), 537-547.
- Poulain, A. J., Amyot, M., Findlay, D., Telor, S., Barkay, T. et Hintelmann, H. (2004). Biological and photochemical production of dissolved gaseous mercury in a boreal lake. *Limnology and Oceanography*, 49(6), 2265-2275.

- Ravichandran, M. (2004). Interactions between mercury and dissolved organic matter - a review. *Chemosphere*, 55(3), 319-331.
- Robinson, J. B. et Tuovinen, O. H. (1984). Mechanisms of Microbial Resistance and Detoxification of Mercury and Organomercury Compounds: Physiological, Biochemical, and Genetic Analyses. *Microbiological Reviews*, 48(2), 95-124.
- Rolfhus, K. R. et Fitzgerald, W. F. (2004). Mechanisms and temporal variability of dissolved gaseous mercury production in coastal seawater. *Marine Chemistry*, 90(1-4), 125-136.
- Santschi, P., Höhener, P., Benoit, G. et Buchholtz-ten Brink, M. (1990). Chemical processes at the sediment-water interface. *Marine Chemistry*, 30(1-3), 269-315.
- Schroeder, W. H., Yarwood, G. et Niki, H. (1991). Transformation processes involving mercury species in the atmosphere -- Results from a literature survey. *Water Air and Soil Pollution*, 56, 653-666.
- Schuster, E. (1991). The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes - A review of the literature. *Water Air and Soil Pollution*, 56, 667-680.
- Sigg, L., Behra, P. et Stumm, W. (2000). *Chimie des milieux aquatiques*. (3^e éd.). Paris: Dunod.

- Smith, T., Pitts, K., McGarvey, J. A. et Summers, A. O. (1998). Bacterial oxidation of mercury metal vapor, Hg(0). *Applied and Environmental Microbiology*, 64(4), 1328-1332.
- Tipping, E. (1994). WHAM - A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computers & Geosciences*, 20, 973-1023.
- Trost, P. B. et Bisque, R. E. (1972). Distribution of mercury in residual soils. Dans R. Hartung et B. D. Dinman (Éds.), *Environmental Mercury Contamination* (pp. 178-196). Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers.
- Ullrich, S. M., Tanton, T. W. et Abdrashitova, S. A. (2001). Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 31(3), 241-293.
- Vandal, G. M., Fitzgerald, W. F., Rolffhus, K. R. et Lamborg, C. H. (1995). Modeling the elemental mercury cycle in Pallette Lake, Wisconsin, USA. *Water Air and Soil Pollution*, 80(1-4), 529-538.
- Vandal, G. M., Mason, R. P. et Fitzgerald, W. F. (1991). Cycling of volatile mercury in temperate lakes. *Water Air and Soil Pollution*, 56, 791-803.
- Wetzel, R. G. (2001). *Limnology: Lake and river ecosystems*. (3rd ed^e éd.). California: Elsevier, Academic Press.
- WHO. (1990). *Methylmercury*. Geneva: World Health Organization

- Windmoller, C. C., Wilken, R. D. et Jardim, W. D. (1996). Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis. *Water Air and Soil Pollution*, 89(3-4), 399-416.
- Yu, H. R., Chu, L. et Misra, T. K. (1996). Intracellular inducer Hg^{2+} concentration is rate determining for the expression of the mercury-resistance operon in cells. *Journal of Bacteriology*, 178(9), 2712-2714.
- Zhang, H., Davison, W., Miller, S. et Tych, W. (1995). In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59(20), 4181-4192.
- Zhang, H. et Lindberg, S. E. (2001). Sunlight and Iron(III)-Induced Photochemical Production of Dissolved Gaseous Mercury in Freshwater. *Environmental Science & Technology*, 35(5), 928-935.

Annexes

Annexe 1. Données brutes de la figure A1. Concentrations de Hg⁰ dans les sédiments, pourcentage d'humidité des sédiments, pourcentage de matière organique dans les sédiments, données physicochimiques (DO, pH, température) de la colonne d'eau aux périodes d'échantillonnage.

Concentration de HgT dans les sédiments – Lac Croche:

Nom de l'échantillon	Masse d'échantillon (g)	masse de Hg (ng)	Concentration de l'échantillon (ng/g ou ppb)	moyenne	écartype
4.3.1cm	0,1306	14,5	110,92		
4.3.1cm	0,0964	11,2	116,28		
4.3.1cm	0,1026	11,8	114,55	113,9	2,7
4.3.10cm	0,1151	15,6	135,31		
4.3.10cm	0,0865	11,3	130,48		
4.3.10cm	0,1007	11,4	113,61	126,5	11,4
8.3.10cm	0,0415	8,8	212,69		
8.3.10cm	0,0454	9,6	210,69		
8.3.10cm	0,0479	9,9	207,45	210,3	2,6
8.3.1cm	0,0388	10,4	267,88		

8.3.1cm	0,026	7,0	267,48		
8.3.1cm	0,0288	8,1	281,54	272,3	8,0
8.2.1cm	0,046	12,2	264,17		
8.2.1cm	0,0342	8,6	252,84		
8.2.1cm	0,0353	9,0	255,33	257,4	6,0
8.1.1cm	0,0405	9,7	238,80		
8.1.1cm	0,0403	9,7	240,39		
8.1.1cm	0,0452	10,8	238,28	239,2	1,1
7.1.10cm	0,0364	7,5	206,41		
7.1.10cm	0,0478	10,3	216,32		
7.1.10cm	0,033	6,7	203,33	208,7	6,8
7.2.1cm	0,0326	10,6	324,15		
7.2.1cm	0,0297	9,9	332,04		
7.2.1cm	0,0309	9,7	314,86	323,7	8,6
7.2.10cm	0,0373	10,0	268,20		
7.2.10cm	0,0413	11,0	265,30		
7.2.10cm	0,0472	12,9	272,73	268,7	3,7
7.1.1cm	0,0405	11,1	273,90		
7.1.1cm	0,0394	11,0	279,03		
7.1.1cm	0,0386	10,8	280,05	277,7	3,3
4.1.1cm	0,0863	5,5	63,85		
4.1.1cm	0,1457	11,1	76,27		
4.1.1cm	0,0968	5,8	59,77		
4.1.1cm	0,0094	6,5	69,50	64,4	4,9
7.Tot.10cm	0,0323	4,9	150,53		
7.Tot.10cm	0,0337	4,9	145,32		
7.Tot.10cm	0,0358	6,0	167,37	154,4	11,5
6.2.10cm	0,041	8,4	206,10		
6.2.10cm	0,0407	8,3	204,29		
6.2.10cm	0,0343	7,4	215,60	208,7	6,1
6.2.1cm	0,0465	10,8	231,99		

6.2.1cm	0,0319	7,6	237,12		
6.2.1cm	0,03	7,2	239,30	236,1	3,8
6.1.1cm	0,0483	11,4	235,77		
6.1.1cm	0,0585	19,5	333,67		
6.1.1cm	0,0422	10,2	242,19		
6.1.1cm	0,0338	7,2	213,83	231	15
6.1.10cm	0,0396	9,1	231,05		
6.1.10cm	0,0471	10,8	229,04		
6.1.10cm	0,0496	10,4	209,40	223,2	12,0
6.TB.1cm	0,0411	8,7	212,27		
6.TB.1cm	0,0302	6,5	215,92		
6.TB.1cm	0,0589	14,3	242,05	223,4	16,2
6.TB.10cm	0,0495	8,0	160,96		
6.TB.10cm	0,04	6,4	160,01		
6.TB.10cm	0,037	5,7	154,31	158,4	3,6
5.3.10cm	0,0558	8,6	153,53		
5.3.10cm	0,0508	8,1	160,35		
5.3.10cm	0,0691	9,9	142,64	152,2	8,9
5.1.10cm	0,0924	18,3	197,88		
5.1.10cm	0,0586	6,9	117,60		
5.1.10cm	0,0695	10,1	145,93		
5.1.10cm	0,0437	7,5	170,49	144,7	26,5
5.1.1cm	0,0035	7,6	2160,25		
5.1.1cm	0,0034	6,7	1969,43		
5.1.1cm	0,0041	10,1	2457,61		
5.1.1cm	0,003	7,3	2443,62	2257,7	236,0
4.1.10cm	0,0813	13,7	168,30		
4.1.10cm	0,0672	12,9	191,95		
4.1.10cm	0,0785	16,5	210,36		
5.3.1cm	0,0363	7,3	200,89		
5.3.1cm	0,0363	8,6	236,75		

5.3.1cm	0,0307	11,5	373,78		
5.3.1cm	0,0035	0,9	257,45		
5.3.1cm	0,0032	0,7	231,48	289,3	73,9
5.2.10cm	0,0617	14,6	236,80		
5.2.10cm	0,0566	14,2	251,39		
5.2.10cm	0,0615	16,4	266,74	251,6	15,0
5.2.1cm	0,012	25,8	2150,12		
5.2.1cm	0,0068	16,8	2463,30		
5.2.1cm	0,0065	9,2	1413,74	2009,1	538,8
4.2.10cm	0,0582	5,5	94,47		
4.2.10cm	0,0778	5,3	68,54		
4.2.10cm	0,0663	4,2	63,35		
4.2.10cm	0,0604	4,0	66,40	66,1	2,6
4.2.1cm	0,0705	13,2	187,90		
4.2.1cm	0,0436	6,2	141,16		
4.2.1cm	0,0544	10,1	186,37	171,8	26,6

Concentration de HgT dans les sédiments après un chauffage à 150°C pendant 2 heures – Lac Croche:

Nom de l'échantillon	Masse d'échantillon (g)	Masse avant chauffage (g)	masse de Hg (ng)	Concentration de l'échantillon (ng/g ou ppb)	moyenne	écartype
4.3.1cm	0,0600	0,0617	5,0	81,57		
4.3.1cm	0,0806	0,0829	7,7	93,32		
4.3.1cm	0,0613	0,0631	6,3	100,08	91,7	9,4
4.3.10cm	0,0647	0,0656	7,2	109,71		
4.3.10cm	0,0476	0,0483	4,2	87,15		
4.3.10cm	0,1085	0,1100	9,0	82,02		

4.3.10cm	0,0509	0,0525	8,2	155,29	93	15
8.3.10cm	0,0426	0,0457	7,8	171,47		
8.3.10cm	0,04	0,0429	7,3	170,96		
8.3.10cm	0,0412	0,0442	7,6	172,52	171,7	0,8
8.3.1cm	0,0375	0,0405	9,3	228,76		
8.3.1cm	0,0369	0,0399	9,2	229,52		
8.3.1cm	0,0399	0,0431	9,6	221,94	226,7	4,2
8.2.1cm	0,0382	0,0416	9,2	220,89		
8.2.1cm	0,0378	0,0412	8,9	216,81		
8.2.1cm	0,0387	0,0421	9,3	219,72	219,1	2,1
8.1.1cm	0,0382	0,0411	8,4	203,64		
8.1.1cm	0,033	0,0355	7,2	203,61		
8.1.1cm	0,0428	0,0461	9,3	201,18	203	1
8.1.1cm	0,0311	0,0338	3,8	112,10		
8.1.1cm	0,0392	0,0426	4,6	106,83		
8.1.1cm	0,0292	0,0317	3,5	110,60	109,8	2,7
7.1.10cm	0,0439	0,0470	8,0	169,49		
7.1.10cm	0,041	0,0439	7,5	170,20		
7.1.10cm	0,0407	0,0436	7,7	176,58	172	4
7.2.1cm	0,037	0,0401	9,3	232,71		
7.2.1cm	0,046	0,0499	13,1	262,13		
7.2.1cm	0,0505	0,0548	13,0	237,27	244,0	15,8
7.2.10cm	0,0399	0,0430	8,9	206,64		
7.2.10cm	0,0436	0,0470	9,7	205,78		
7.2.10cm	0,0351	0,0378	7,8	206,52	206	0
7.1.1cm	0,0518	0,0563	13,5	239,09		
7.1.1cm	0,0363	0,0395	9,3	235,05		
7.1.1cm	0,044	0,0478	11,3	235,83	236,7	2,1
4.1.1cm	0,0498	0,0505	2,8	54,56		
4.1.1cm	0,0834	0,0845	3,7	43,54		
4.1.1cm	0,0424	0,0430	3,7	86,65		

4.1.1cm	0,0492	0,0503	2,5	49,60	49,2	5,5
7.Tot.10cm	0,0375	0,0408	4,5	109,39		
7.Tot.10cm	0,0438	0,0477	5,3	110,51		
7.Tot.10cm	0,0446	0,0485	5,4	111,74	111	1
6.2.10cm	0,0532	0,0570	9,5	167,48		
6.2.10cm	0,0602	0,0645	11,4	177,30		
6.2.10cm	0,0581	0,0622	11,0	176,47	173,8	5,5
6.2.1cm	0,07	0,0745	12,9	173,13		
6.2.1cm	0,064	0,0681	12,4	181,49		
6.2.1cm	0,0506	0,0538	9,0	166,75	174	7
6.1.1cm	0,0551	0,0589	10,4	176,36		
6.1.1cm	0,0709	0,0758	24,2	319,55		
6.1.1cm	0,0639	0,0683	11,8	172,05		
6.1.1cm	0,043	0,0465	7,3	156,03	168,1	10,7
6.1.10cm	0,055	0,0584	11,3	192,76		
6.1.10cm	0,0392	0,0417	7,1	170,34		
6.1.10cm	0,0462	0,0491	9,0	182,54	182	11
6.TB.1cm	0,0515	0,05382711	9,1	168,25		
6.TB.1cm	0,0478	0,0500	9,2	184,40		
6.TB.1cm	0,0497	0,0519	9,1	175,58	176,1	8,1
6.TB.10cm	0,0351	0,0373	5,9	157,25		
6.TB.10cm	0,0396	0,0421	6,5	153,64		
6.TB.10cm	0,0341	0,0363	5,5	152,06	154	3
5.3.10cm	0,0475	0,0497	7,1	143,09		
5.3.10cm	0,0485	0,0508	6,6	129,39		
5.3.10cm	0,0679	0,0711	9,0	127,24	133,2	8,6
5.1.10cm	0,0495	0,0506	5,7	112,10		
5.1.10cm	0,0417	0,0426	5,6	131,94		
5.1.10cm	0,0317	0,0324	3,8	117,56	121	10
5.1.1cm	0,0041	0,0043	7,5	1754,32		
5.1.1cm	0,0044	0,0046	13,6	2977,75	935,9	1157,4

5.1.1cm	0,0075	0,0078	13,8	1770,13		
4.1.10cm	0,0818	0,0830	14,1	170,25		
4.1.10cm	0,0508	0,0515	8,0	154,34		
4.1.10cm	0,0432	0,0438	6,2	141,57	155,4	14,4
5.3.1cm	0,0644	0,0661	16,7	252,88		
5.3.1cm	0,0468	0,0480	10,4	216,80		
5.3.1cm	0,0537	0,0551	14,4	261,60	244	24
5.2.10cm	0,0305	0,0311	8,5	274,52		
5.2.10cm	0,0499	0,0508	10,4	205,27		
5.2.10cm	0,0413	0,0421	9,3	220,18		
5.2.10cm	0,0369	0,0382	8,4	220,45	215,3	8,7
5.2.10cm	0,0029	0,0030	4,0	1313,17		
5.2.1cm	0,0032	0,0033	3,7	1106,77		
5.2.1cm	0,004	0,0042	7,8	1862,72		
5.2.1cm	0,0046	0,0048	9,0	1898,36	1691	328
4.2.10cm	0,0771	0,0783	10,1	129,48		
4.2.10cm	0,0512	0,0520	3,8	72,74		
4.2.10cm	0,0573	0,0582	2,8	48,92		
4.2.10cm	0,0607	0,0619	6,7	110,58	77	31
4.2.1cm	0,0341	0,0352	4,4	126,32		
4.2.1cm	0,038	0,0392	4,9	125,49		
4.2.1cm	0,0434	0,0448	5,9	131,49	127,8	3,3

Estimation de la concentration de Hg⁰ dans les sédiments – Lac Croche:

Nom de l'échantillon	HgTot (ng/g)		HgTot - Hg(0) (ng/g)		Hg(0) (ng/g)	Hg(0)/HgT (%)
	moyenne	écart type	moyenne	écart type		
4.3.1cm	113,9	2,7	91,7	9,4	22,3	19,5
4.3.10cm	126,5	11,4	93	15	33,5	26,5
8.3.10cm	210,3	2,6	171,7	0,8	38,6	18,4
8.3.1cm	272,3	8,0	226,7	4,2	45,6	16,7
8.2.1cm	257,4	6,0	219,1	2,1	38,3	14,9
8.1.1cm	239,2	1,1	109,8	2,7	129,3	54,1
7.1.10cm	208,7	6,8	172	4	36,6	17,5
7.2.1cm	323,7	8,6	244,0	15,8	79,6	24,6
7.2.10cm	268,7	3,7	206	0	62,4	23,2
7.1.1cm	277,7	3,3	236,7	2,1	41,0	14,8
4.1.1cm	64,4	4,9	49,2	5,5	15,1	23,5
7.Tot.10cm	154,4	11,5	111	1	43,9	28,4
6.2.10cm	208,7	6,1	173,8	5,5	34,9	16,7
6.2.1cm	236,1	3,8	174	7	62,3	26,4
6.1.1cm	231	15	168,1	10,7	62,5	27,1
6.1.10cm	223,2	12,0	182	11	41,3	18,5
6.TB.1cm	223,4	16,2	176,1	8,1	47,3	21,2
6.TB.10cm	158,4	3,6	154	3	4,1	2,6
5.3.10cm	152,2	8,9	133,2	8,6	18,9	12,4
5.1.10cm	144,7	26,5	121	10	24,1	16,7
5.1.1cm	2257,7	236,0	935,9	1157,4	1321,8	58,5
5.3.1cm	289,3	73,9	244	24	45,6	15,7
5.2.10cm	251,6	15,0	215,3	8,7	36,3	14,4

5.2.1cm	2009,1	538,8	1691	328	317,6	15,8
4.2.10cm	66,1	2,6	77	31	-11,3	-17,1
4.2.1cm	171,8	26,6	127,8	3,3	44,0	25,6

Concentration de HgT dans les sédiments – Lac 658:

Nom de l'échantillon	Masse d'échantillon (g)	masse de Hg (ng)	Concentration de l'échantillon (ng/g ou ppb)	moyenne	écartype
4m.2.1.Hg	0,0582	9,2	158,8		
4m.2.1.Hg	0,0539	8,50	157,6		
4m.2.1.Hg	0,0524	8,77	167,4	161,3	5,4
4m.2.10.Hg	0,056	5,7	101,4		
4m.2.10.Hg	0,0521	5,5	105,7		
4m.2.10.Hg	0,0555	5,98	107,8	105,0	3,2
7m.2.1.Hg	0,0557	11,8	211,0		
7m.2.1.Hg	0,0498	9,9	198,6		
7m.2.1.Hg	0,063	13,34	211,7	207,1	7,4
7m.1.10.Hg	0,0523	3,81	72,9		
7m.1.10.Hg	0,0495	3,31	66,9		
7m.1.10.Hg	0,0451	2,97	65,8		
7m.1.10.Hg	0,055	3,7	68,0	68,4	3,1
7m.3.1.Hg	0,0419	8,61	205,5		
7m.3.1.Hg	0,0642	13,6	212,0		
7m.3.1.Hg	0,0688	15,0	218,4	212,0	6,4
7m.3.10.Hg	0,0503	3,6	70,8		

7m.3.10.Hg	0,0443	3,1	69,0		
7m.3.10.Hg	0,0521	3,8	72,5	70,8	1,8
7m.2.10.Hg	0,0441	3,3	75,7		
7m.2.10.Hg	0,0453	3,1	69,4		
7m.2.10.Hg	0,0531	4,0	74,5	73,2	3,4
7m.1.1.Hg	0,0452	5,9	130,1		
7m.1.1.Hg	0,0512	6,5	126,7		
7m.1.1.Hg	0,0482	6,2	128,2	128,3	1,7
5m.1.10.Hg	0,0275	2,7	97,3		
5m.1.10.Hg	0,0468	4,65	99,3		
5m.1.10.Hg	0,0458	4,63	101,1	99,3	1,9
5m.3.10.Hg	0,0411	5,49	133,7		
5m.3.10.Hg	0,0464	6,20	133,6		
5m.3.10.Hg	0,0415	5,34	128,6	132,0	2,9
5m.2.1.Hg	0,0521	9,0	172,8		
5m.2.1.Hg	0,051	9,5	187,2		
5m.2.1.Hg	0,0462	8,0	172,4	177,5	8,4
5m.3.1.Hg	0,0447	6,3	140,4		
5m.3.1.Hg	0,0535	7,6	142,7		
5m.3.1.Hg	0,045	6,3	140,9	141,3	1,2
5m.1.1.Hg	0,0442	8,27	187,0		
5m.1.1.Hg	0,0453	8,1	177,9		
5m.1.1.Hg	0,043	7,5	174,9	180,0	6,3
8m.3.10.Hg	0,0445	6,8	153,7		
8m.3.10.Hg	0,0483	7,68	159,0		
8m.3.10.Hg	0,0432	6,78	157,1	156,6	2,7
8m.1.1.Hg	0,04	9,43	235,9		
8m.1.1.Hg	0,0467	10,82	231,6		
8m.1.1.Hg	0,0499	11,71	234,6	234,0	2,2
8m.1.10.Hg	0,0389	5,4	138,9		
8m.1.10.Hg	0,0399	5,2	129,4	134,2	6,7

8m.2.10.Hg	0,0391	5,7	144,6		
8m.2.10.Hg	0,043	6,0	138,8		
8m.2.10.Hg	0,0474	6,7	141,3	141,5	2,9
8m.2.1.Hg	0,0477	11,2	235,3		
8m.2.1.Hg	0,0421	9,70	230,5		
8m.2.1.Hg	0,0498	11,5	231,7	232,5	2,5
6m.1.10.Hg	0,049	4,8	98,7		
6m.1.10.Hg	0,0542	5,7	105,8		
6m.1.10.Hg	0,0403	3,3	82,5	95,7	11,9
6m.3.1.Hg	0,0637	13,0	204,8		
6m.3.1.Hg	0,0526	11,71	222,6		
6m.3.1.Hg	0,0574	11,99	208,9	212,1	9,3
6m.2.1.Hg	0,0473	9,02	190,7		
6m.2.1.Hg	0,0482	9,4	195,5		
6m.2.1.Hg	0,0464	9,4	202,2	196,1	5,8
6m.3.10.Hg	0,0441	3,5	79,9		
6m.3.10.Hg	0,0427	3,4	80,5		
6m.3.10.Hg	0,052	4,5	85,7	82,0	3,2
6m.1.1.Hg	0,055	10,8	196,9		
6m.1.1.Hg	0,0506	9,9	194,8		
6m.1.1.Hg	0,052	10,1	194,2	195,3	1,4
6m.2.10.Hg	0,0496	3,92	79,1		
6m.2.10.Hg	0,0533	4,33	81,2		
6m.2.10.Hg	0,0466	3,79	81,3	80,5	1,2
4m.1.10.Hg	0,0436	4,5	102,2		
4m.1.10.Hg	0,0518	4,99	96,3		
4m.1.10.Hg	0,0537	4,97	92,6		
4m.1.10.Hg	0,0531	5,00	94,2	96,3	4,2
4m.3.10.Hg	0,0481	4,52	94,0		
4m.3.10.Hg	0,0469	4,4	94,3		
4m.3.10.Hg	0,0482	4,4	92,0	93,4	1,2

4m.3.1.Hg	0,0556	9,4	168,6		
4m.3.1.Hg	0,0496	8,4	168,4		
4m.3.1.Hg	0,0484	7,9	163,4	166,8	3,0
4m.1.1.Hg	0,0487	8,2	167,6		
4m.1.1.Hg	0,0506	8,1	160,9		
4m.1.1.Hg	0,0497	8,20	165,1	164,5	3,4

Concentration de HgT dans les sédiments après un chauffage à 150°C pendant 2 heures – Lac 658:

Nom de l'échantillon	Masse d'échantillon (g)	Masse avant chauffage (g)	masse de Hg (ng)	Concentration de l'échantillon (ng/g ou ppb)	moyenne	écartype
6m.2.10.Hg	0,0388	0,0403	3,5	87,4		
6m.2.10.Hg	0,0412	0,0428	1,86	43,4		
6m.2.10.Hg	0,0407	0,0422	3,00	71,1	79,3	11,6
6m.3.10.Hg	0,0336	0,0355	2,9	80,4		
6m.3.10.Hg	0,0395	0,0417	2,7	64,4		
6m.3.10.Hg	0,0323	0,0341	2,70	79,1	74,6	8,9
7m.2.10.Hg	0,0368	0,0396	2,7	69,3		
7m.2.10.Hg	0,0384	0,0413	2,4	58,0		
7m.2.10.Hg	0,0409	0,0440	2,93	66,7	64,7	5,9
6m.3.1.Hg	0,0436	0,0465	8,11	174,5		
6m.3.1.Hg	0,0352	0,0375	5,78	154,2		
6m.3.1.Hg	0,0361	0,0385	5,41	140,7	156,5	17,0
6m.1.1.Hg	0,0436	0,0460	5,62	122,2		
6m.1.1.Hg	0,0556	0,0587	7,8	132,8		
6m.1.1.Hg	0,0453	0,0478	7,0	145,6	133,5	11,7
5m.3.10.Hg	0,0337	0,0359	3,8	105,1		

5m.3.10.Hg	0,049	0,0523	5,3	101,3		
5m.3.10.Hg	0,0483	0,0515	5,6	108,1	104,8	3,4
7m.1.1.Hg	0,0479	0,0507	5,6	109,8		
7m.1.1.Hg	0,0337	0,0357	3,6	102,2		
7m.1.1.Hg	0,0448	0,0475	4,6	97,3	103,1	6,3
6m.1.10.Hg	0,0384	0,0405	3,6	87,8		
6m.1.10.Hg	0,0409	0,0431	3,7	85,7		
6m.1.10.Hg	0,0423	0,0446	3,7	82,4	85,3	2,7
7m.3.1.Hg	0,0449	0,0477	7,0	146,4		
7m.3.1.Hg	0,0445	0,0473	7,4	156,1		
7m.3.1.Hg	0,0639	0,0679	10,3	151,2	151,2	4,8
7m.3.10.Hg	0,0433	0,0460	2,7	59,6		
7m.3.10.Hg	0,0413	0,0439	2,5	56,6		
7m.3.10.Hg	0,0386	0,0410	2,6	62,3	59,5	2,8
7m.1.10.Hg	0,0561	0,0596	3,9	65,2		
7m.1.10.Hg	0,046	0,0489	3,0	61,3		
7m.1.10.Hg	0,0338	0,0359	2,2	61,2	62,6	2,3
5m.1.10.Hg	0,0314	0,0336	2,8	83,1		
5m.1.10.Hg	0,0401	0,0429	3,7	85,2		
5m.1.10.Hg	0,0383	0,0410	3,42	83,5	83,9	1,1
6m.2.1.Hg	0,0495	0,0528	7,4	140,1		
6m.2.1.Hg	0,048	0,0512	7,29	142,4		
6m.2.1.Hg	0,053	0,0565	8,1	143,7	142,0	1,8
5m.3.1.Hg	0,0371	0,0402	5,5	137,1		
5m.3.1.Hg	0,05	0,0541	7,26	134,1		
5m.3.1.Hg	0,0465	0,0503	6,54	129,8	133,7	3,7
8m.2.1.Hg	0,0502	0,0546	11,7	213,8		
8m.2.1.Hg	0,0419	0,0455	9,07	199,2		
8m.2.1.Hg	0,0361	0,0392	7,66	195,2	202,7	9,8
5m.2.1.Hg	0,0353	0,0380	6,1	159,8		
5m.2.1.Hg	0,0617	0,0664	9,2	138,9		

5m.2.1.Hg	0,0554	0,0596	7,94	133,2	144,0	14,0
8m.2.10.Hg	0,045	0,0492	5,9	119,0		
8m.2.10.Hg	0,0347	0,0379	4,4	116,3		
8m.2.10.Hg	0,0405	0,0443	4,91	110,9	115,4	4,1
8m.3.10.Hg	0,0306	0,0332	4,61	138,7		
8m.3.10.Hg	0,0403	0,0438	5,75	131,3		
8m.3.10.Hg	0,0385	0,0418	5,48	131,1	133,7	4,3
5m.1.1.Hg	0,0336	0,0361	5,48	152,0		
5m.1.1.Hg	0,0408	0,0438	6,8	155,4		
5m.1.1.Hg	0,0493	0,0529	7,2	135,2	147,5	10,8
8m.1.10.Hg	0,0412	0,0445	5,6	125,4		
8m.1.10.Hg	0,0407	0,0440	4,7	107,4		
8m.1.10.Hg	0,0436	0,0471	5,2	111,1	114,6	9,5
8m.1.1.Hg	0,0506	0,0546	11,5	210,0		
8m.1.1.Hg	0,0297	0,0321	6,3	197,7		
8m.1.1.Hg	0,0473	0,0510	9,8	192,4	200,0	9,0
4m.1.10.Hg	0,0479	0,0496	4,4	88,3		
4m.1.10.Hg	0,0569	0,0589	4,6	78,3		
4m.1.10.Hg	0,0444	0,0460	3,3	71,8		
4m.1.10.Hg	0,0488	0,0506	3,9	77,1	78,9	6,9
4m.3.10.Hg	0,0422	0,0423	3,58	84,7		
4m.3.10.Hg	0,036	0,0361	2,85	79,1		
4m.3.10.Hg	0,0353	0,0354	2,9	80,7	81,5	2,9
4m.3.1.Hg	0,0376	0,0378	5,2	136,5		
4m.3.1.Hg	0,0477	0,0479	6,17	128,8		
4m.3.1.Hg	0,0536	0,0538	6,8	126,9	130,7	5,1
4m.1.1.Hg	0,0428	0,0445	5,55	124,8		
4m.1.1.Hg	0,0591	0,0615	7,85	127,8		
4m.1.1.Hg	0,0608	0,0632	7,26	114,8	122,4	6,8
4m.2.1.Hg	0,0478	0,0500	6,83	136,6		
4m.2.1.Hg	0,038	0,0397	5,25	132,1		

4m.2.1.Hg	0,0436	0,0456	5,7	124,2	131,0	6,3
4m.2.10.Hg	0,0427	0,0438	4,1	94,3		
4m.2.10.Hg	0,0421	0,0432	4,1	94,0		
4m.2.10.Hg	0,0436	0,0447	4,0	90,4	92,9	2,2
7m.2.1.Hg	0,0479	0,0497	8,7	175,1		
7m.2.1.Hg	0,0534	0,0554	10,2	184,7	179,9	6,8

Estimation de la concentration de Hg⁰ dans les sédiments – Lac 658:

Nom de l'échantillon	HgTot (ng/g)		HgTot - Hg(0) (ng/g)		Hg(0) (ng/g)	Hg(0)/HgT (%)
	moyenne	écart type	moyenne	écart type		
4m.1.1.Hg	164,5	3,4	122,4	6,8	42,1	25,58
4m.1.10.Hg	96,34	4,2	78,9	6,9	17,5	18,12
4m.2.1.Hg	161,3	5,4	131,0	6,3	30,3	18,77
4m.2.10.Hg	105,0	3,2	92,9	2,2	12,1	11,53
4m.3.1.Hg	166,8	3,0	130,7	5,1	36,1	21,63
4m.3.10.Hg	93,44	1,2	81,5	2,9	12,0	12,80
5m.1.1.Hg	180,0	6,3	147,5	10,8	32,4	18,03
5m.1.10.Hg	99,3	1,9	83,9	1,1	15,3	15,44
5m.2.1.Hg	177,5	8,4	144,0	14,0	33,5	18,87
5m.3.1.Hg	141,3	1,2	133,7	3,7	7,6	5,41
5m.3.10.Hg	132,0	2,9	104,8	3,4	27,1	20,57
6m.1.1.Hg	195,3	1,4	133,5	11,7	61,8	31,63
6m.1.10.Hg	95,7	11,9	85,3	2,7	10,4	10,88
6m.2.1.Hg	196,1	5,8	142,0	1,8	54,1	27,57
6m.2.10.Hg	80,5	1,2	79,3	11,6	1,2	1,54
6m.3.1.Hg	212,1	9,3	156,5	17,0	55,6	26,22
6m.3.10.Hg	82,0	3,2	74,6	8,9	7,4	9,01

7m.1.1.Hg	128,3	1,7	103,1	6,3	25,2	19,66
7m.1.10.Hg	68,4	3,1	62,6	2,3	5,8	8,51
7m.2.1.Hg	207,1	7,4	179,9	6,8	27,2	13,12
7m.2.10.Hg	73,2	3,4	64,7	5,9	8,5	11,63
7m.3.1.Hg	211,98	6,4	151,2	4,8	60,8	28,67
7m.3.10.Hg	70,79	1,8	59,5	2,8	11,3	15,96
8m.1.1.Hg	234,03	2,2	200,0	9,0	34,0	14,53
8m.1.10.Hg	134,18	6,7	114,6	9,5	19,6	14,57
8m.2.1.Hg	232,5	2,5	202,7	9,8	29,8	12,80
8m.2.10.Hg	141,55	2,9	115,4	4,1	26,1	18,47
8m.3.10.Hg	156,6	2,7	133,7	4,3	22,8	14,59

Pourcentage d'humidité dans les sédiments – Lac 658:

Nom de l'échantillon	% d'Humidité	Moyenne des répliqués	Écart type
6m.3.1 (1)	94,1962		
6m.3.1 (2)	94,5281		
6m.3.1 (3)	94,5062	94,4102	0,19
6m.3.10 (1)	92,3716		
6m.3.10 (2)	90,8587		
6m.3.10 (3)	92,3738	92,3727	0,002
6m.2.1 (1)	92,8869		
6m.2.1 (2)	92,4295		
6m.2.1 (3)	92,7170	92,6778	0,23
6m.2.10 (1)	91,7268		
6m.2.10 (2)	90,2609		
6m.2.10 (3)	90,6434	90,8770	0,76
6m.1.1 (1)	94,2946		
6m.1.1 (2)	91,8555		
6m.1.1 (3)	92,2567	92,0561	0,28
6m.1.10 (1)	92,4216		
6m.1.10 (2)	92,5288	92,4752	0,08
5m.3.1 (1)	94,3229		
5m.3.1 (2)	93,1899		
5m.3.1 (3)	94,4435	94,3832	0,09
5m.3.10 (1)	91,5523		
5m.3.10 (2)	91,6618		
5m.3.10 (3)	91,4888	91,5676	0,09
5m.1.10 (1)	90,9488		
5m.1.10 (2)	91,2585	91,1037	0,22
5m.2.1 (1)	94,4679		
5m.2.1 (2)	94,4278		

5m.2.1 (3)	93,8756	94,2571	0,33
5m.1.1 (1)	94,5612		
5m.1.1 (2)	94,1848		
5m.1.1 (3)	93,5551	94,1004	0,51
4m.1.10 (1)	91,8504		
4m.1.10 (2)	90,9254		
4m.1.10 (3)	89,0428	91,3879	0,65
4m.3.10 (1)	88,7208		
4m.3.10 (2)	85,7337		
4m.3.10 (3)	88,9535	88,8372	0,16
4m.3.1 (1)	92,3179		
4m.3.1 (2)	91,8315		
4m.3.1 (3)	92,0471	92,0655	0,24
4m.1.1 (1)	93,2931		
4m.1.1 (2)	92,9206		
4m.1.1 (3)	92,8338	93,0158	0,24
4m.2.1 (1)	95,1313		
4m.2.1 (2)	94,7520		
4m.2.1 (2)	94,6617	94,8483	0,25
4m.2.10 (1)	89,0788		
4m.2.10 (2)	88,9572	89,0180	0,09
7m.1.10 (1)	92,5001		
7m.1.10 (2)	91,8004		
7m.1.10 (3)	91,9428	92,0811	0,37
7m.3.1 (1)	94,0649		
7m.3.1 (2)	93,9061		
7m.3.1 (3)	93,7007	93,8906	0,18
7m.2.1 (1)	93,9683		
7m.2.1 (2)	93,7097		
7m.2.1 (3)	93,6134	93,7638	0,18
7m.2.10 (1)	92,0942		

7m.2.10 (2)	90,9640	91,5291	0,80
7m.1.1 (1)	92,1038		
7m.1.1 (2)	91,9574		
7m.1.1 (3)	92,2504	92,1039	0,15
7m.3.10 (1)	92,4008		
7m.3.10 (2)	92,4949		
7m.3.10 (3)	92,4307	92,4421	0,05
8m.3.10 (1)	92,9744		
8m.3.10 (2)	93,0437	93,0091	0,05
8m.3.10 (3)	92,9832		
8m.2.10 (1)	92,8918		
8m.2.10 (2)	92,8679	92,9143	0,06
8m.2.1 (1)	93,8071		
8m.2.1 (2)	93,7819		
8m.2.1 (2)	93,9480	93,8457	0,09
8m.1.1 (1)	95,6751		
8m.1.1 (2)	95,5284		
8m.1.1 (3)	95,5677	95,5904	0,08
8m.1.10 (1)	93,3258		
8m.1.10 (2)	93,3954		
8m.1.10 (3)	93,1670	93,2961	0,12

Pourcentage de matière organique – Lac 658:

Nom	% MO
6m.3.1	38,5655
6m.3.10	38,3393
6m.2.1	39,2280
6m.2.1 (2)	37,2449
6m.2.10	34,6616
6m.1.1	36,4576
6m.1.10	38,1454
5m.3.1	36,9482
5m.3.10	33,3813
5m.1.10	34,9915
5m.2.1	36,4923
5m.2.1 (2)	36,3830
5m.1.1	37,6234
4m.1.10	35,2117
4m.1.10 (2)	36,4671
4m.3.10	33,4170
4m.3.1	34,0472
4m.1.1	34,7841
4m.2.1	36,0877
4m.2.10	34,1256
7m.1.10	41,7012
7m.1.10 (2)	42,8642
7m.3.1	37,5703
7m.2.1	39,8038
7m.2.10	39,6899
7m.1.1	38,0491
7m.3.10	43,0758

8m.3.10	43,5665
8m.2.10	44,6671
8m.2.1	45,5307
8m.1.1	44,8346
8m.1.1 (2)	44,3384
8m.1.10	46,7958

Données physicochimiques de la colonne d'eau du lac Croche au moment de l'échantillonnage (septembre 2007) :

Profondeur (m)	Température (°C)	DO (mg/L)	pH
0	17,67	10,4	5,82
1	17,49	10,55	5,82
2	17,39	10,52	5,81
3	17,21	10,59	5,82
4	16,56	10,67	5,83
5	14,34	9,56	5,72
6	10,78	2,89	5,31
7	8,52	0,9	5,27
8	6,99	0,25	5,44
9	6,41	0,17	5,61
10	6,14	0,15	5,64

Données physicochimiques de la colonne d'eau du lac 658 au moment de l'échantillonnage (septembre 2007) :

Profondeur (m)	Température (°C)	DO (mg/L)	pH
0	15,5	8,84	
1	15,5	8,7	
2	15,4	8,6	
3	15,3	8,45	
4	14,3	4,75	
5	9,8	1,18	6,66
6	7,1	1,21	
7	6,5	0,4	6,17
8	5,9	0,29	
9	5,4	0,25	6,02
10	5,3	0,22	

Annexe 2. Données brutes de la figure A2. Pourcentage de Hg^0 adsorbé sur les sédiments en fonction du temps de réaction lors de différents essais.

temps (min)	20' oxique	20' anoxique	20' oxique '	20' oxique "	20' oxique '''
0,000	41,438	51,438	22,520		
0,167	41,039	58,562			
0,333	43,701	57,231			
0,667	50,966				
0,833		61,509			
1,333	51,016	69,544			
2,500	66,085	77,637			
5,000	80,328	89,381			
10,000				94,329	94,891
20,000	99,024	100	87,4483727	94,835	94,686
40,000	100	100	97,6223725	97,678	98,292
60,000		100			
80,000				100	100

Les données des expériences d'adsorption en conditions anoxiques et oxiques ont été combinés afin d'augmenter le nombre de points sur la courbe. Quatre réplifications ont été faites pour les sédiments en conditions oxiques.

Annexe 3. Données brutes de la figure A3. Adsorption du Hg⁰ sur les sédiments de surface et profonds prélevés à l'été et à l'automne.

Concentrations d'oxygène dissous dans l'eau sus-jacent les sédiments.

Été 2007

Nom de l'échantillon	Hg(0) capté (pg)	Contenu en MO (g)	Adsorption corrigé par le contenu en MO (ng/g de MO)	Moyenne	Écart type
8.1.1	18,833	0,020	0,95436717		
8.1.2	25,298	0,020	1,28198272		
8.1.3	24,278	0,020	1,23029396	1,156	0,2
8.10.1	17,483	0,032	0,5396313		
8.10.2	7,485	0,032	0,23103245		
8.10.3	5,955	0,032	0,18380738	0,318	0,2
4.1.1	74,108	0,011	7,02390853		
4.1.2	76,913	0,011	7,28976462		
4.1.3	68,31	0,011	6,47437782	6,929	0,4
4.5.1	6,608	0,055	0,11908503		
4.5.2	3,8625	0,055	0,06960743		
4.5.3	8,8125	0,055	0,15881307	0,116	0,0
7.1.1a	108,218	0,022	4,83602569		
7.1.2a	95,468	0,022	4,26625608		
7.1.3a	97,62	0,022	4,36242425	4,488	0,3
7.10.1b	26,573	0,033	0,80834172		
7.10.2b	31,635	0,033	0,96232606		
7.10.3b	27,69	0,033	0,84232049	0,871	0,1
7.1.1c	42,015	0,030	1,39073161		
7.1.2c	58,478	0,030	1,93567067		

7.1.3c	48,495	0,030	1,60522503	1,644	0,3
7.10.1d	41,288	0,033	1,25588914		
7.10.2d	58,53	0,033	1,78035244		
7.10.3d	62,205	0,033	1,89213777	1,643	0,3
5.1.1a	68,235	0,033	2,07293298		
5.1.2a	56,258	0,033	1,70907985		
5.1.3a	55,598	0,033	1,6890295	1,824	0,2
5.10.1b	17,685	0,039	0,45608443		
5.10.2b	12,6	0,039	0,32494565		
5.10.3b	13,538	0,039	0,34913605	0,377	0,1
5.10.1c	32,16	0,039	0,82938509		
5.10.2c	42,135	0,039	1,08663373		
5.10.3c	28,838	0,039	0,74371291	0,887	0,2
5.1.1d	67,605	0,026	2,56747617		
5.1.2d	54,428	0,026	2,06704523		
5.1.3d	61,253	0,026	2,3262424	2,320	0,3
6.1.1c	52,358	0,028	1,87986657		
6.1.2c	53,58	0,028	1,92374138		
6.1.3c	59,363	0,028	2,13137476	1,978	0,1
6.10.1b	6,053	0,039	0,15404036		
6.10.2b	46,913	0,039	1,19387001		
6.10.3b	37,38	0,039	0,95126854	0,766	0,5
6.1.1d	62,055	0,027	2,28218399		
6.1.2d	72,668	0,027	2,67249611		
6.1.3d	67,058	0,027	2,46617829	2,474	0,2

1^{er} chiffre : profondeur

2^e chiffre : cm échantillonné

3^e chiffre : réplicat analytique

4^e position : réplicat de terrain

Automne 2007

Nom de l'échantillon	Hg(0) capté (pg)	Contenu en MO (g)	Adsorption corrigé par le contenu en MO (ng/g de MO)	Moyenne	Écart type
4.1.1.1	22,0	0,028	0,8		
4.1.1.2	10,2	0,028	0,4		
4.1.1.3	11,7	0,028	0,4	0,525	0,2
4.1.5.1	64,0	0,032	2,0		
4.1.5.2	58,7	0,032	1,8		
4.1.5.3	65,2	0,032	2,0	1,968	0,1
4.2.1.1	-1,4	0,030	0,0		
4.2.1.2	0,0	0,030	0,0		
4.2.1.3	19,3	0,030	0,6	0,196	0,4
4.3.1.1	0,0	0,034	0,0		
4.3.1.2	0,0	0,034	0,0		
4.3.1.3	0,0	0,034	0,0	0,000	0,0
4.3.5.1	8,8	0,047	0,2		
4.3.5.2	1,5	0,047	0,0		
4.3.5.3	6,1	0,047	0,1	0,116	0,1
5.1.1.1	26,9	0,034	0,8		
5.1.1.2	15,6	0,034	0,5		
5.1.1.3	7,8	0,034	0,2	0,491	0,3
5.1.10.1	39,3	0,040	1,0		
5.1.10.2	32,4	0,040	0,8		
5.1.10.3	38,4	0,040	1,0	0,921	0,1
5.2.1.1	-1,4	0,045	0,0		
5.2.1.2	0,0	0,045	0,0		
5.2.1.3	6,6	0,045	0,1	0,038	0,1
5.2.10.1	19,4	0,043	0,4		
5.2.10.2	7,8	0,043	0,2		

5.2.10.3	0,2	0,043	0,0	0,209	0,2
5.3.1.1	25,7	0,033	0,8		
5.3.1.2	18,6	0,033	0,6		
5.3.1.3	25,0	0,033	0,8	0,704	0,1
5.3.10.1	41,2	0,043	1,0		
5.3.10.2	36,4	0,043	0,9		
5.3.10.3	35,1	0,043	0,8	0,882	0,1
6.1.1.1	60,8	0,025	2,4		
6.1.1.2	63,9	0,025	2,5		
6.1.1.3	61,2	0,025	2,4	2,462	0,1
6.1.10.1	32,3	0,030	1,1		
6.1.10.2	26,6	0,030	0,9		
6.1.10.3	6,3	0,030	0,2	0,728	0,5
6.2.1.1	40,6	0,027	1,5		
6.2.1.2	46,0	0,027	1,7		
6.2.1.3	48,4	0,027	1,8	1,684	0,1
6.2.10.1	22,9	0,035	0,7		
6.2.10.2	22,8	0,035	0,7		
6.2.10.3	16,3	0,035	0,5	0,590	0,1
6.3.1.1	44,9	0,024	1,9		
6.3.1.2	42,4	0,024	1,8		
6.3.1.3	46,3	0,024	1,9	1,874	0,1
6.3.10.1	21,6	0,034	0,6		
6.3.10.2	32,8	0,034	1,0		
6.3.10.3	34,7	0,034	1,0	0,864	0,2
7.1.1.1	87,4	0,023	3,9		
7.1.1.2	82,9	0,023	3,7		
7.1.1.3	76,4	0,023	3,4	3,632	0,2
7.1.10.1	46,1	0,034	1,3		
7.1.10.2	51,8	0,034	1,5		
7.1.10.3	46,7	0,034	1,4	1,411	0,1

7.2.1.1	70,3	0,028	2,5		
7.2.1.2	72,7	0,028	2,6		
7.2.1.3	72,7	0,028	2,6	2,561	0,1
7.2.10.1	68,6	0,031	2,2		
7.2.10.2	62,9	0,031	2,0		
7.2.10.3	61,8	0,031	2,0	2,049	0,1
7.3.1.1	69,3	0,027	2,6		
7.3.1.2	69,6	0,027	2,6		
7.3.1.3	69,9	0,027	2,6	2,604	0,0
7.3.10.1	60,6	0,031	1,9		
7.3.10.2	60,8	0,031	1,9		
7.3.10.3	63,8	0,031	2,0	1,969	0,1
8.1.1.1	64,2	0,031	2,1		
8.1.1.2	61,8	0,031	2,0		
8.1.1.3	60,5	0,031	1,9	2,001	0,1
8.1.10.1	30,7	0,031	1,0		
8.1.10.2	32,4	0,031	1,0		
8.1.10.3	38,9	0,031	1,2	1,086	0,1
8.2.1.1	73,7	0,026	2,8		
8.2.1.2	67,6	0,026	2,6		
8.2.1.3	69,2	0,026	2,7	2,691	0,1
8.2.10.1	48,2	0,031	1,6		
8.2.10.2	45,5	0,031	1,5		
8.2.10.3	45,3	0,031	1,5	1,516	0,1
8.3.1.1	17,1	0,027	0,6		
8.3.1.2	14,5	0,027	0,5		
8.3.1.3	21,0	0,027	0,8	0,649	0,1
8.3.10.1	0,0	0,033	0,0		
8.3.10.2	0,0	0,033	0,0		
8.3.10.3	0,0	0,033	0,0	0,000	0,0

- 1^{er} chiffre : profondeur
- 2^e chiffre : réplikat de terrain
- 3^e chiffre : cm échantillonné
- 4^e chiffre : réplikat analytique

Annexe 4. Données brutes de la figure A4. Influence du pH sur l'adsorption du Hg^0 sur les sédiments.

pH	% Hg(0) adsorbé
2,14	64,216
3,17	68,566
4,1	70,378
4,4	72,052
5,1	73,287
5,15	71,268
5,28	71,106
5,5	70,832
6,05	70,962
6,48	69,455
7,2	69,596
7,86	73,333
9,45	69,504
10,93	71,382

Annexe 5. Données brutes de la figure S1. Influence de la stérilisation par formaldéhyde des sédiments sur l'adsorption de Hg⁰.

Hg(0) injecté
186,045
182,618
183,533
191,205
185,85025

Formol		
Hg(0) non adsorbé	Hg(0) adsorbé	Hg(0) adsorbé / Hg(0) injecté
185,528	0,32225	0,17339229
181,995	3,85525	2,07438516
185,775	0,07525	0,04048959
	moyenne	0,76275568
	écart type	1,13784652

Sédiments		
Hg(0) non adsorbé	Hg(0) adsorbé	Hg(0) adsorbé / Hg(0) injecté
31,868	153,98225	82,8528614
33,945	151,90525	81,7352949
35,393	150,45725	80,956173
	moyenne	81,8481098
	écart type	0,95336354

formol + Sédiments		
Hg(0) non adsorbé	Hg(0) adsorbé	Hg(0) adsorbé / Hg(0) injecté
41,318	144,53225	77,7681225
36,278	149,57225	80,4799832
36,795	149,05525	80,2018023
	moyenne	79,4833026
	écart type	1,49188755

Annexe 6. Données brutes de la figure S2. Influence d'une modification artificielle des concentrations d'oxygène dissous sur l'adsorption du Hg^0 sur les sédiments.

tps (min)	20' oxique	20' anoxique
0	41,438	51,438
0,16666667	41,039	58,562
0,33333333	43,701	57,231
0,66666667	50,966	
0,83333333		61,509
1,33333333	51,016	69,544
2,5	66,085	77,637
5	80,328	89,381
10		
20	99,024	100
40	100	100
60		100

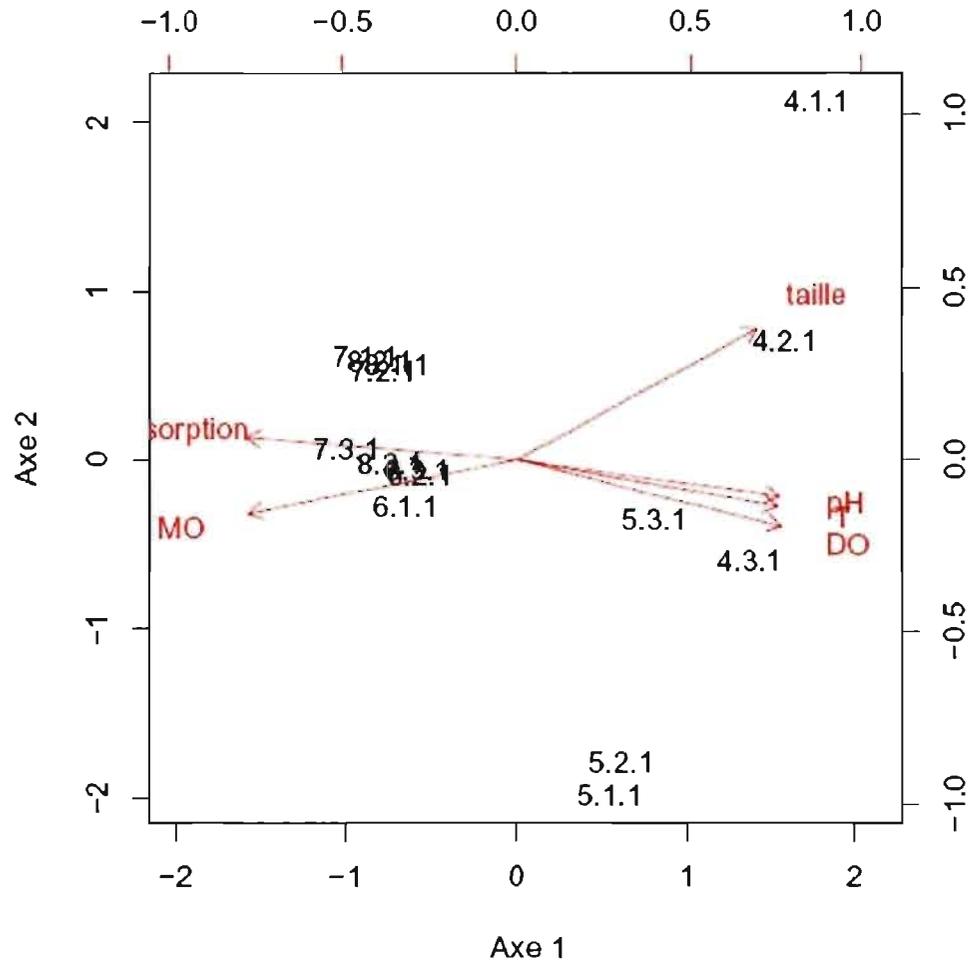
Annexe 7. Analyse en composantes principales (ACP) des variables influençant l'adsorption de Hg⁰ sur les sédiments

nom	Adsorption (pg/g dw)	MO (%)	DO (mg/L)	T (°C)	pH	taille des particule (um)
4.1.1	0,182	4,7255	10,67	16,56	5,83	177,8
4.2.1	0,186	5,9734	10,67	16,56	5,83	129,9
4.3.1	0,272	9,8748	10,67	16,56	5,83	88,46
5.1.1	1,116	34,36	9,56	14,34	5,72	40,71
5.2.1	0,923	33,348	9,56	14,34	5,72	47,77
5.3.1	1,028	29,6906	9,56	14,34	5,72	92,79
6.1.1	2,843	45,2292	2,89	10,78	5,31	30,16
6.2.1	2,524	45,8373	2,89	10,78	5,31	39,64
6.3.1	2,615	45,9122	2,89	10,78	5,31	39,88
7.1.1	3,074	46,0188	0,9	8,52	5,27	38,71
7.2.1	2,525	45,0176	0,9	8,52	5,27	38,36
7.3.1	3,025	53,5337	0,9	8,52	5,27	28,53
8.1.1	2,357	43,3749	0,25	6,99	5,44	38,52
8.2.1	2,792	45,5868	0,25	6,99	5,44	38,58
8.3.1	1,986	48,6447	0,25	6,99	5,44	26,74

Variable	by Variable	Spearman Rho	Prob> Rho	Plot
MO (%)	Adsorption (pg/g dw)	0,8464	<,0001	
DO (mg/L)	Adsorption (pg/g dw)	-0,7201	0,0025	
DO (mg/L)	MO (%)	-0,7747	0,0007	
T (°C)	Adsorption (pg/g dw)	-0,7201	0,0025	
T (°C)	MO (%)	-0,7747	0,0007	
T (°C)	DO (mg/L)	1,0000	0,0000	
pH	Adsorption (pg/g dw)	-0,9165	<,0001	
pH	MO (%)	-0,8401	<,0001	
pH	DO (mg/L)	0,7000	0,0037	

pH	T (°C)	0,7000	0,0037
taille des particule (um)	Adsorption (pg/g dw)	-0,7500	0,0013
taille des particule (um)	MO (%)	-0,8179	0,0002
taille des particule (um)	DO (mg/L)	0,8620	<,0001
taille des particule (um)	T (°C)	0,8620	<,0001
taille des particule (um)	pH	0,7638	0,0009

ACP de Type II : Corrélation entre les vecteurs



Principal Components / Factor Analysis
Principal Components: on Correlations

Eigenvalue	3,8858	0,4118	0,3315	0,2750	0,0960
Percent	77,7150	8,2353	6,6292	5,5006	1,9198
Cum Percent	77,7150	85,9504	92,5796	98,0802	100,0000
Eigenvectors					
Adsorption (pg/g dw) 2	-0,46302	0,01819	0,27979	0,63847	0,54713
MO (%) 2	-0,43822	0,42595	0,64133	-0,35141	-0,30289
T(°C) 2	0,45350	-0,22086	0,51522	0,51070	-0,46830
pH 2	0,46374	-0,13976	0,48208	-0,39637	0,61311
taille des particule (um) 2	0,41577	0,86598	-0,11213	0,22572	0,11701