

N° d'ordre: 3180

THESE
PRESENTEE A
L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE
« Sciences du Vivant, Géosciences et Sciences de l'Environnement »

par **Yannick Dominique**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : Ecotoxicologie

Contamination par les différentes formes chimiques du mercure de la composante biologique du barrage hydroélectrique de Petit-Saut et des zones amont/aval du fleuve Sinnamary, en Guyane française (études *in situ* et approches expérimentales).

Soutenu le 16 juin 2006

Après avis de :

M. Marc Amyot	Professeur, Université de Montréal	Rapporteur
M. Marc Roulet	Chercheur, IRD Bolivie/Toulouse (LMTG)	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Marc Amyot	Professeur, Université de Montréal	Rapporteur
M. Marc Roulet	Chercheur, IRD Bolivie/Toulouse (LMTG)	Rapporteur
M. André Mariotti	Professeur, Université Paris 6	Examineur
M. Daniel Cossa	Chercheur, IFREMER Nantes	Examineur
M. Pierre Chardy	Professeur, Université Bordeaux 1	Examineur
M. Alain BOUDOU	Professeur, Université Bordeaux 1	Directeur de thèse
M. Alain Grégoire	Expert Environnement, EDF	Membre invité
M. Alain Pavé	DR CNRS, Guyane	Membre invité
Mme Sandrine Richard	Chercheur, HYDRECO (Guyane)	Membre invitée

N° d'ordre: 3180

**THESE
PRESENTEE A
L'UNIVERSITE BORDEAUX 1**

ECOLE DOCTORALE
« Sciences du Vivant, Géosciences et Sciences de l'Environnement »

par **Yannick Dominique**

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR

SPECIALITE : Ecotoxicologie

Contamination par les différentes formes chimiques du mercure de la composante biologique du barrage hydroélectrique de Petit-Saut et des zones amont/aval du fleuve Sinnamary, en Guyane française (études *in situ* et approches expérimentales).

Soutenue le 16 juin 2006

Après avis de :

M. Marc Amyot	Professeur, Université de Montréal	Rapporteur
M. Marc Roulet	Chercheur, IRD Bolivie/Toulouse (LMTG)	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Marc Amyot	Professeur, Université de Montréal	Rapporteur
M. Marc Roulet	Chercheur, IRD Bolivie/Toulouse (LMTG)	Rapporteur
M. André Mariotti	Professeur, Université Paris 6	Examineur
M. Daniel Cossa	Chercheur, IFREMER Nantes	Examineur
M. Pierre Chardy	Professeur, Université Bordeaux 1	Examineur
M. Alain BOUDOU	Professeur, Université Bordeaux 1	Directeur de thèse
M. Alain Grégoire	Expert Environnement, EDF	Membre invité
M. Alain Pavé	DR CNRS, Guyane	Membre invité
Mme Sandrine Richard	Chercheur, HYDRECO (Guyane)	Membre invitée

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu le Professeur Alain Boudou, sans lequel cette thèse n'aurait été possible. Merci également Alain pour l'ensemble des connaissances acquises à vos côtés au cours de ces trois dernières années, que ce soit sur le plan purement scientifique ou sur le plan professionnel au sens large.

Je tiens également à remercier Régine Maury-Brachet, qui a suivi de près l'ensemble de mes travaux en laboratoire à Arcachon et surtout sur le terrain. Je n'oublierai jamais les campagnes de pêche passées aux côtés de Madame « Aymara ». Continues ton travail sur la Guyane Régine !!! et surtout ne change pas.

Un grand merci à Daniel Cossa et à Bogdan Muresan, pour avoir partagés vos connaissances sur la géochimie du mercure et l'ensemble des techniques ultra-propres d'analyse de ce métal si particulier. Merci également à toi Bogdan pour les longues soirées passées tout les deux à Petit-Saut.

Merci également à Marc Amyot et Marc Roulet, qui ont analysé ce travail de thèse en tant que rapporteurs ; à André Mariotti, Pierre Chardy, Alain Pavé et Alain Grégoire pour avoir accepté de juger ce travail.

Merci à Sandrine Richard et Véronique Horeau pour leurs conseils et leur soutien durant les mois passés à leurs côtés au sein du Laboratoire Hydreco. Ma thèse a été financée par une bourse CIFRE, *via* le Laboratoire Hydreco et une participation indirecte d'EDF. Merci également à l'ensemble des membres de l'équipe Hydreco présents ou passés (Philippe Cerdan, Yvonne Vaquer, Laurent Guillemet, Cécile Renouard, Benoit Burban) pour leur aide et pour leur bonne humeur. Un merci particulier pour Monsieur « poissons », alias Régis Vigouroux, et au « Chef pirogue », alias Roland Aboïkoni. Merci à toi Roland pour avoir rendu possible l'ensemble des prélèvements et m'avoir permis d'aller chercher les « petites bêtes » dans des endroits parfois impossibles. Merci également pour tes soirées au village Saramaka.

Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel du laboratoire d'Ecophysiologie et Ecotoxicologie des systèmes aquatique, composante de l'UMR CNRS 5805, au sein de la station marine d'Arcachon : Patrice, Jean Paul, Magalie, Gilles, Jean-Charles, Cathy, Bruno, Pierre, pour vos connaissances et l'ambiance que vous donnez à ce laboratoire, ainsi que les étudiants en stage de DEA ou en thèse (merci Thuy pour la découverte de la cuisine vietnamienne !!).

Un merci spécial à Alexia, pour m'avoir supporté dans son bureau pendant deux ans et demi : j'espère que tu ne t'ennuies pas trop depuis que tu as changé de bureau ! ainsi qu'à Henri, pour son aide toujours précieuse et ses astuces de bricoleur.

Un autre grand merci à Florence, pour l'ensemble des services rendus et qui m'ont grandement facilité mon séjour à Arcachon, et à Jean-Pierre, qui a organisé toutes les missions du programme « Mercure en Guyane » et résolu tous les problèmes liés aux contraintes administratives.

Outre ces personnes, je tiens à remercier l'ensemble des chercheurs qui sont intervenus, de près ou de loin, dans les différents travaux menés au cours de cette thèse, en me permettant de bénéficier de techniques complémentaires pour renforcer l'analyse interprétative de mes données et aussi de leurs compétences lors de la discussion de mes résultats : Gwenaël Abril, Frédéric Guérin, Mathieu Sebilo (et le personnel du laboratoire dirigé par A. Mariotti), Rutger De Witt, Frédéric Joran, Robert Duran et l'ensemble des thésards du laboratoire de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Mes derniers remerciements, mais pas les moindres iront au Dr. Alain Thomas, sans qui mon parcours dans le monde de la recherche n'aurait peut-être jamais débuté ; il m'a fait partager sa passion des éphémères et j'espère fortement que notre collaboration se poursuivra.

Merci très sincèrement à ma famille.

Enfin un énorme Merci à toi Caro, pour avoir su me partager avec mes recherches et supporter mes trop longues absences. Je t'....

SOMMAIRE :

<i>INTRODUCTION</i>	p 1
<i>CHAPITRE I : ETAT ACTUEL DES CONNAISSANCES SUR LE CYCLE BIOGEOCHIMIQUE DU MERCURE EN GUYANE FRANÇAISE ET DANS LE BASSIN AMAZONIEN</i>	p 9
I-1 : LES DIFFERENTES SOURCES DE MERCURE	p 10
I-1.1 : ROLES DES ACTIVITES ANTHROPIQUES DANS LES APPORTS DE MERCURE AUX SOLS GUYANAIS	p 13
I.1.2 : ACTIVITES MINIERES : SOURCE PRINCIPALE DE MERCURE EN GUYANE	p 17
I-2 : SPECIATION ET TRANSFORMATIONS DES FORMES CHIMIQUES DU MERCURE DANS LES HYDROSYSTEMES GUYANAIS ET AMAZONIENS	p 23
I-2.1 : SPECIATION CHIMIQUE DU MERCURE	p 23
I-2.2 : TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DU MERCURE DANS LES MILIEUX AQUATIQUES	p 25
I-3 : BIOACCUMULATION ET BIOAMPLIFICATION DU MERCURE PAR LES ORGANISMES AQUATIQUES	p 32
I-3.1 : LA BIOACCUMULATION PAR LES ORGANISMES AQUATIQUES	p 32
I-3.2 : LA BIOAMPLIFICATION DU MERCURE LE LONG DES RESEAUX TROPHIQUES AQUATIQUES GUYANAIS ET AMAZONIENS	p 39
I-4 : IMPREGNATION ET CONTAMINATION DES POPULATIONS HUMAINES DE GUYANE FRANÇAISE	p 44
I-4.1 : EXPOSITION AUX VAPEURS DE MERCURE	p 44
I-4.2 : EXPOSITION AU MeHg DES POPULATIONS <i>VIA</i> LA CONSOMMATION DE POISSONS	p 46
<i>CHAPITRE II : BASES METHODOLOGIQUES POUR L'ETUDE INTEGREE DE L'EXPOSITION AU MERCURE DES RESEAUX TROPHIQUES DU CONTINUUM DE PETIT-SAUT</i>	p 51

SOMMAIRE

II-1 : PRESENTATION DES DIFFERENTS SITES D'ETUDE	p 52
II-1.1 : HISTORIQUE DE LA CONSTRUCTION DU BARRAGE	p 52
II-1.2 : LE FLEUVE SINNAMARY EN AMONT DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT, CONSIDERE COMME SITE DE REFERENCE	p 58
II-1.3 : LA RETENUE DE PETIT-SAUT	p 60
II-1.4 : LE FLEUVE SINNAMARY A L'AVAL DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT	p 65
II-2 : MATERIELS ET METHODES	p 68
II- 2.1 : METHODES D'ECHANTILLONNAGE	p 68
II-2.2 : DETERMINATION TAXONOMIQUE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS	p 76
II-2.3 : METHODES D'ANALYSE DES DIFFERENTES FORMES CHIMIQUES DU MERCURE	p 79
II-2.4 : ANALYSE DES ISOTOPES STABLES DE L'AZOTE ET DU CARBONE	p 83
II-2.5 : TRAITEMENT STATISTIQUE DES DONNEES	p 87
 CHAPITRE III : ETUDE INTEGREE DES NIVEAUX DE CONTAMINATION PAR LE MERCURE DES BIOCENOSSES DU CONTINUUM "SINNAMARY AMONT – RETENUE DE PETIT-SAUT – SINNAMARY AVAL"	 p 89
III- 1 : LE FLEUVE SINNAMARY A L'AMONT DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT : SITE DE REFERENCE	p 90
III-1.1 : CARACTERISTIQUES ECOLOGIQUES DU BIOTOPE ET DES BIOCENOSSES DU FLEUVE SINNAMARY A L'AMONT DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT	p 90
III-1.2 : ANALYSES DES CONCENTRATIONS EN MERCURE (HgT ET MeHg) DANS LES BIOTOPES ET LES BIOCENOSSES DU FLEUVE SINNAMARY EN AMONT DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT	p 106
III-1.3 : CARACTERISATION, A L'AIDE DU TRAÇAGE ISOTOPIQUE NATUREL DES ISOTOPES STABLES DU CARBONE ET DE L'AZOTE, DU PROCESSUS DE BIOAMPLIFICATION DU MeHg LE LONG DES PRINCIPAUX RESEAUX TROPHIQUES	

SOMMAIRE

DU FLEUVE SINNAMARY EN AMONT DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT	p 114
III- 2 : LE RESERVOIR DE PETIT-SAUT	p 129
III-2.1 : CARACTERISATION ECOLOGIQUE DU BIOTOPE ET DES BIOCENOSSES DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT	p 129
III-2.2 : ANALYSES DES CONCENTRATIONS EN HGT ET MeHg DANS LE BIOTOPE ET LES DIFFERENTES COMPOSANTES BIOCENOTIQUES DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT	p 153
III-2.3 : IDENTIFICATION DES DIFFERENTES SOURCES DE MERCURE POUR LES POISSONS ET CARACTERISATION DU PROCESSUS DE BIOAMPLIFICATION DU MeHg LE LONG DES RESEAUX TROPHIQUES DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT, A L'AIDE DES ISOTOPES STABLES DU CARBONE ET DE L'AZOTE	p 169
III-3 : LE FLEUVE SINNAMARY A L'AVAL DU RESERVOIR DE PETIT-SAUT	p 179
III-3.1 : CARACTERISTIQUES ECOLOGIQUES DU BIOTOPE ET DES BIOCENOSSES DU FLEUVE A L'AVAL DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT.	p 179
III-3.2 : ANALYSES DES CONCENTRATIONS EN HGT ET MeHg DANS LE BIOTOPE ET LES DIFFERENTES COMPOSANTES BIOCENOTIQUES DU FLEUVE SINNAMARY A L'AVAL LA RETENUE DE PETIT-SAUT.	p 192
III-3.3 : IDENTIFICATION DES DIFFERENTES SOURCES DE MERCURE POUR LES POISSONS ET CARACTERISATION DU PROCESSUS DE BIOAMPLIFICATION DU MeHg LE LONG DES RESEAUX TROPHIQUES DU FLEUVE SINNAMARY A L'AVAL DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT, A L'AIDE DES ISOTOPES STABLES DU CARBONE ET DE L'AZOTE.	p 204
III-4 : ETUDE COMPARATIVE DE LA BIOAMPLIFICATION DU MERCURE LE LONG DES RESEAUX TROPHIQUES DU <i>CONTINUUM</i> « FLEUVE SINNAMARY AMONT -RETENUE DE PETIT-SAUT– FLEUVE SINNAMARY AVAL ».	p 210
III-4.1 : ETUDE COMPARATIVE DES POISSONS OMNIVORES	p 210

SOMMAIRE

III-4.2 : ETUDE COMPARATIVE DES PROCESSUS D'ACCUMULATION DU MERCURE POUR L'ESPECE DETRITIVORE <i>CURIMATA CYPRINOIDES</i> AU NIVEAU DU <i>CONTINUUM</i> « RETENUE DE PETIT-SAUT/FLEUVE SINNAMARY A L'AVAL ».	p 213
III-4.3 : ETUDE COMPARATIVE DE L'EVOLUTION TEMPORELLE DES CONCENTRATIONS EN MERCURE DES POISSONS DU FLEUVE SINNAMARY : LE MODELE <i>HOPLIAS AIMARA</i> .	p 232
III-4.4 : UTILISATION DU POISSON PISCIVORE <i>HOPLIAS AIMARA</i> COMME MODELE D'ETUDE DE LA CONTAMINATION PAR LE MERCURE DES HYDROSYSTEMES CONTINENTAUX A L'ECHELLE DE L'ENSEMBLE DE LA GUYANE.	p 238
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.</i>	p 243
<i>CHAPITRE IV : EXPERIMENTAL SIMULATION OF THE CHEMICAL FATE AND BIOAVAILABILITY OF LIQUID ELEMENTAL MERCURY DROPS FROM GOLDMINING ACTIVITIES IN AMAZONIAN FRESHWATER SYSTEMS.</i>	p 271
<i>CHAPITRE V : COMPARATIVE EFFECTS OF DIETARY METHYLMERCURY ON GENE EXPRESSION IN LIVER, SKELETAL MUSCLE AND BRAIN OF THE ZEBRAFISH (<i>DANIO RERIO</i>).</i>	p 299
<i>CONCLUSION GENERALE.</i>	p 309
ANNEXES.	p 319

Introduction

Depuis le début des années 80, l'Amazonie se voit colonisée par des centaines de milliers d'hommes et de femmes, tous poussés par un rêve commun : trouver de l'or. Cette quête du métal précieux n'a pas été sans conséquence pour la forêt primaire amazonienne : déforestation, érosion des sols, augmentation de la turbidité des rivières, accroissement de la pression de chasse et de pêche, ... A cette liste de conséquences « désastreuses » pour l'environnement, il faut ajouter les importants rejets de mercure, métal utilisé dans le processus d'amalgamation¹ de l'or. Si ce métal est naturellement présent à la surface de la planète sous différentes formes chimiques - le mercure élémentaire (Hg°), forme liquide et volatile, impliquée dans les réactions d'amalgamation ; le mercure oxydé divalent (Hg^{2+} ou HgII^{2+}), libre ou complexé avec des ligands inorganiques (Cl^- , OH^- , S^{2-} , ...) et organiques (R-SH) ; le mercure méthylé (CH_3Hg^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) -, il n'en demeure pas moins un composé hautement toxique, le monométhylmercure (MeHg), forme méthylée la plus abondante du métal dans l'environnement, étant la plus toxique pour les êtres vivants. Les caractéristiques chimiques de cette dernière forme (rémanence face aux différents processus abiotiques et biotiques de dégradation, forte capacité de diffusion au travers des membranes cellulaires, longue demi-vie au sein des êtres vivants) lui confèrent une capacité de bio-accumulation très élevée dans les organismes, *via* une exposition par la voie directe (milieu environnant) et/ou trophique (ingestion de proies contaminées). Dans les écosystèmes aquatiques, où de nombreuses études ont démontré une exposition au MeHg principalement basée sur la voie trophique (Boudou et Ribeyre, 1997 ; Hall et al., 1997; Morel et al., 1998 ; Wiener et al., 2002), ces mêmes caractéristiques chimiques lui permettent de se bioamplifier le long des réseaux trophiques dessinés par les relations proies-prédateurs, conduisant, à partir de faibles, voire très faibles, concentrations dans le milieu, proches du nanogramme par litre (ng/L ou ppt), à des concentrations extrêmement élevées dans les tissus des consommateurs terminaux (plusieurs mgHg/kg ou ppm dans le tissu musculaire des poissons piscivores par exemple).

En Amazonie, malgré les incertitudes des données disponibles, on estime que depuis la fin des années 1980, début de la deuxième ruée vers l'or, 200 tonnes de mercure élémentaire auraient été rejetées annuellement dans l'environnement, *via* les activités d'orpaillage (Lacerda et Salomons, 1998), soit au total entre 1500 et 3500 tonnes. L'ampleur de ces chiffres, conjuguée à la toxicité du métal, a amené la communauté scientifique à se pencher

¹ Amalgamation : opération par laquelle on combine le mercure élémentaire avec d'autres métaux, afin de les extraire des boues ou sédiments.

² Le mercure inorganique peut exister sous une forme monovalente (HgI), conduisant par exemple à la formation de calomel (Hg_2Cl_2). Néanmoins, le HgI joue un rôle négligeable dans la biogéochimie du métal en milieu aquatique.

sur la problématique de la contamination des milieux amazoniens par les émissions de mercure provenant de l'activité d'orpaillage. Si, au cours des deux dernières décennies, de nombreux travaux de recherche ont été développés autour de cette thématique au Brésil et notamment dans le bassin de l'Amazone (Bidone et al., 1997 ; Lacerda et Salomons, 1998 ; Roulet et al., 1998), très peu de données scientifiques étaient disponibles sur la Guyane française, avant la mise en place du Programme « Mercure en Guyane » par le CNRS/PEVS en 1996. Ce programme, couplé à une approche « Santé humaine » coordonnée par l'Institut de Veille Sanitaire (InVS), a été initié suite aux résultats de l'étude épidémiologique menée en 1994 sur une partie de la population guyanaise (8 sites d'échantillonnage répartis sur l'ensemble du territoire). Cette étude, destinée à évaluer les taux d'imprégnation, avait montré que si une grande majorité des sujets analysés présentaient des concentrations en mercure dans les cheveux³ nettement inférieures à celles reportées en Amazonie brésilienne, les Amérindiens de la tribu des Wayanas, installés le long du fleuve Haut Maroni (Fig. 1), avaient des niveaux d'imprégnation moyens supérieurs à $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, valeur seuil au-delà de laquelle des risques d'atteintes neurologiques peuvent apparaître, notamment chez l'enfant (Clarkson et al., 1992 ; Grandjean et al., 1997 ; Lebel et al., 1996). Dans ce contexte, la première phase du Programme « Mercure en Guyane » (1997-2001) avait deux objectifs principaux : d'une part, une meilleure compréhension des différentes composantes du cycle biogéochimique du mercure et, d'autre part, la caractérisation des liens entre ce cycle et la contamination des populations humaines. Au début des années 2000, cette première phase a conduit à une première évaluation : (i) des stocks, sources et transferts de mercure ; (ii) du cycle du métal dans l'air et dans les hydrosystèmes ; (iii) de la bioamplification des niveaux de contamination par la composante biologique des systèmes aquatiques ; (iv) des niveaux d'imprégnation des amérindiens Wayanas et des risques sanitaires encourus, notamment les atteintes neurologiques sur les populations d'enfants⁴.

Comme indiqué ci-dessus, ces travaux de recherche ne constituaient qu'une première étape de la compréhension du cycle biogéochimique du mercure et nécessitaient des études complémentaires plus approfondies, toujours dans une démarche résolument

³ Les cheveux sont classiquement utilisés comme indicateurs du niveau de contamination de l'organisme humain par le MeHg. Riches en kératine, protéine soufrée fixant par liaison covalente le mercure, ils se caractérisent par des concentrations environ 250 fois supérieures à celles mesurées dans le sang (Dolbec et Fréry, 2001).

⁴ Voir rapports de synthèse (CNRS, InVS) : « Programme Mercure en Guyane : région de St Elie et retenue de Petit-Saut », « Programme Mercure en Guyane : région du haut Maroni et lieux de référence Ecerex et Matecho » et « Exposition au mercure de la population amérindienne Wayana de Guyane » et « Risques neurotoxiques chez l'enfant liés à l'exposition au méthylmercure ». Les publications dans des revues scientifiques, liées à cette première phase du programme « Mercure en Guyane », seront mentionnées dans les différents chapitres de ce mémoire.

pluridisciplinaire. Ainsi, la phase II du Programme « Mercure en Guyane » a été mise en place en 2002/2003, avec plusieurs objectifs complémentaires : (i) caractériser les niveaux de contamination des principaux cours d'eau guyanais, *via* l'utilisation de deux indicateurs : un poisson piscivore (aymara) et des échantillons de sédiment prélevés à proximité des zones habitées ; (ii) évaluer l'impact de la construction d'un ouvrage hydroélectrique, le barrage de Petit-Saut, sur le cycle biogéochimique du mercure et les transferts vers l'ensemble de la composante biologique des hydrosystèmes ; (iii) analyser les sources mercurielles d'origine naturelle et anthropique au niveau d'un site d'orpaillage, la mine Boulanger, et les capacités de transfert entre les différents compartiments (sols, air, végétation, cours d'eau collecteurs) ; (iv) définir les relations à l'échelle de la Guyane entre les niveaux d'imprégnation des populations humaines et les concentrations mesurées dans les poissons d'eau douce. Un énoncé détaillé de ces différents axes est reproduit dans le Chapitre « Annexes » (cf. Annexe III).

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans l'Axe II du programme « Mercure en Guyane – Phase II ». Ils ont pour objectif principal d'analyser, *via* une approche intégrée ou systémique, la dynamique des différentes formes chimiques du mercure au sein des biocénoses aquatiques du *continuum* allant de la zone amont du barrage hydroélectrique de Petit-Saut jusqu'à la zone aval sur le fleuve Sinnamary, en incluant la retenue et ses particularités écologiques et écotoxicologiques. Il est important de souligner que ces travaux ont été menés conjointement et en étroite collaboration avec l'approche géochimique mise en œuvre par B. Muresan, sur le cycle du mercure le long de ce même *continuum*⁵.

Nos recherches ont été orientées vers la caractérisation et la quantification des principaux impacts d'un ouvrage hydroélectrique sur le cycle biogéochimique du mercure (Fig. 1), dans le contexte guyanais. En effet, depuis les années 70 et les travaux d'Abernathy et Cumbie (1977) menés sur des lacs de barrages américains, une relation entre la mise en eau des réservoirs hydroélectriques et l'augmentation des concentrations en mercure des poissons a été mise en évidence. Cette augmentation a été également observée au Canada (e.g : Bruce et al., 1979 ; Jackson, 1998). De nombreuses études ont alors été conduites, afin d'identifier les mécanismes impliqués dans l'évolution des concentrations en mercure des poissons,

⁵ La thèse de Bogdan Muresan, co-financée par le CNRS et EDF (BDI), s'est déroulée parallèlement à notre thèse, avec une forte mutualisation des travaux de terrain lors des différentes missions communes que nous avons effectuées en Guyane, et une participation à certaines de nos approches expérimentales (dosages des formes chimiques du mercure dans les milieux aquatiques).

notamment les processus de méthylation et de transfert trophique le long des chaînes alimentaires conduisant aux espèces carnivores aquatiques.

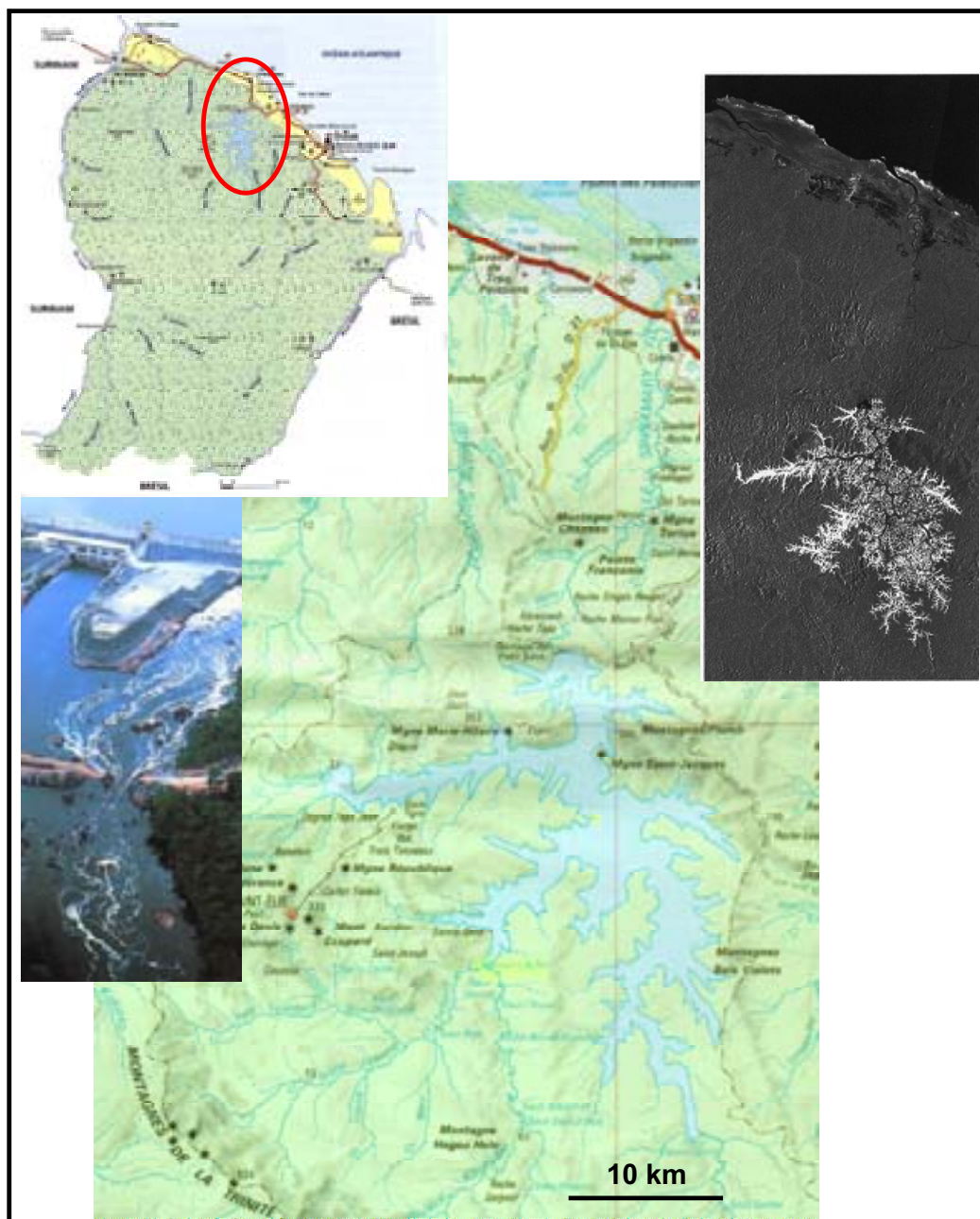


Figure 1 : Barrage hydroélectrique de Petit-Saut, mis en eau en 1994 sur le fleuve Sinnamary, en Guyane française.

Le réservoir de Petit-Saut, mis en eau en 1994 sur environ 310 km² de forêt humide primaire (Fig. 1), a généré une importante activité microbienne (Dumestre, 2000). Les processus de dégradation de la matière organique végétale, en consommant l'oxygène, contribuèrent à la mise en place très rapide d'un hypolimnion anoxique, propice à la

méthylation du mercure. De plus, le bassin-versant du fleuve Sinnamary a été concerné par les différentes étapes de la ruée vers l'or en Guyane, conduisant à d'importants rejets de mercure ; actuellement, des sites d'orpaillage très actifs sont implantés sur cette zone, la quasi-totalité étant « clandestins » et, de ce fait, non contrôlés. Les premières études menées en 1999/2000 sur les poissons de la retenue (laboratoire Hydreco et Programme "Mercure en Guyane - phase I"), ont mis en évidence une augmentation significative des concentrations dans le tissu musculaire des individus collectés essentiellement dans la zone située en aval du barrage, sur le fleuve Sinnamary (Boudou et al., 2005).

Afin de caractériser les processus engendrés par la mise en eau du réservoir de Petit-Saut, nos travaux ont été axés sur une analyse approfondie des différentes voies de bioamplification du mercure. Ils ont été menés à la fois sur le fleuve Sinnamary à l'aval du barrage, où comme nous venons de le voir, de fortes concentrations de HgT ont été reportées dans les poissons, dans la retenue de Petit-Saut et également dans la partie amont du fleuve, non influencée directement par la mise en place de l'ouvrage et qui a servi de site de référence.

Au niveau de chacune de ces zones, nous avons entrepris une caractérisation des différentes composantes biocénotiques évoluant dans le milieu aquatique. Une attention particulière a été portée aux relations trophiques régissant les échanges de matière et donc de mercure, entre les différents maillons des chaînes alimentaires. Ces études écologiques ont été couplées à une analyse des niveaux de bioaccumulation du mercure (HgT et MeHg), afin de retracer et de quantifier la bioamplification du métal à l'échelle de l'écosystème. *In-fine*, l'analyse comparative des résultats obtenus au niveau des trois zones nous a permis d'appréhender les effets imputables à la mise en place du barrage sur les communautés biologiques et sur les transferts du mercure entre les biotopes et les êtres vivants.

Parallèlement à ces travaux de terrain, des expérimentations en microcosmes⁶ ont été réalisées, afin d'analyser en conditions semi-contrôlées, le devenir du mercure élémentaire dans les cours d'eau guyanais (apports sous forme de billes de Hg⁰), dans des conditions de rejet comparables à celles des sites d'orpaillage (résidus d'amalgame, mercure non utilisé). Ce devenir a été appréhendé en présence et en absence de sédiments naturels, d'un point de vue géochimique (transformations, spéciation chimique) et écotoxicologique (bioaccumulation dans les poissons).

⁶ Microcosme : système expérimental de taille réduite, simulant, en conditions semi-contrôlées et nécessairement réductionnistes, les processus écotoxicologiques se déroulant en milieu naturel.

Nous avons également participé à une approche originale, visant à étudier en laboratoire, sur une espèce de poisson d'eau douce (poisson zèbre, *Danio rerio*⁷), les impacts au niveau génomique d'une contamination trophique par le MeHg. Grâce aux outils de la Biologie moléculaire, une douzaine de gènes ont été sélectionnés pour analyser comparativement leurs taux d'expression dans trois organes ou compartiments tissulaires (foie, cerveau et muscle squelettique dorsal), en présence et en absence de mercure dans les aliments ingérés.

Le plan que nous avons adopté pour la rédaction de ce mémoire repose sur cinq chapitres :

- le premier développe une synthèse sur l'état actuel des connaissances sur le cycle biogéochimique du mercure en Guyane française et dans le bassin amazonien ;
- le deuxième présente nos différents sites d'étude et l'ensemble des techniques utilisées au cours de nos différentes recherches sur le terrain et en laboratoire ;
- le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus à l'issue des différentes approches biogéochimiques réalisées sur la retenue de Petit-Saut, ainsi que dans le fleuve Sinnamary en amont et en aval de cette dernière ;
- les quatrième et cinquième chapitres, présentés sous forme d'articles, correspondent aux deux études expérimentales menées : la première à proximité du barrage de Petit-saut, dans les locaux du Laboratoire Hydreco, l'objectif étant de simuler des rejets de mercure élémentaire dans le milieu aquatique guyanais et de suivre le devenir du métal dans l'eau et les capacités de transfert vers les poissons⁸ ; la deuxième dans notre laboratoire d'accueil à Arcachon (LEESA, UMR CNRS 5805), afin de rechercher les effets au niveau génomique d'une contamination au MeHg par la voie alimentaire, dans des conditions d'exposition comparables à celles rencontrées en Guyane⁹.

Une conclusion générale récapitule les faits marquants de notre travail de recherche et ouvre les nombreuses perspectives qui en découlent et qui devraient être abordées afin de renforcer la compréhension de la contamination mercurielle de l'environnement en Guyane et des risques encourus par les populations humaines, indépendamment des expositions

⁷ Ce poisson de petite taille, très utilisé pour différents tests écotoxicologiques (toxicité aigue et chronique), est proche de nombreuses espèces rencontrées en Amazonie. Son génome a été récemment totalement séquencé.

⁸ Publication soumise : « Titre », auteurs, titre journal.

⁹ Comparative effects of dietary methylmercury on gene expression in liver, skeletal muscle and brain of zebrafish (*Danio rerio*). Gonzalez P., Dominique Y., Massabuau J.C., Boudou A. et Bourdineaud J.P. *Environmental Science & Technology*, **39** : 3972-3980 ; 2005.

professionnelles sur les sites d'orpaillage et dans les comptoirs de raffinage du métal précieux.

Plusieurs documents ont été regroupés sous forme d'annexes :

- Annexes I et II : deux publications que nous avons co-signées : (i) « *Les chercheurs d'or et la pollution par le mercure en Guyane française : conséquences environnementales et sanitaires* » (parution en juin 2006 dans « Environnement, Risques et Santé ») ; « *Mercury distribution in fish organs and food regimes: significant relationships from twelve species collected in French Guiana (Amazonian basin)* » (« The Science of Total Environment », sous-presse) ;

- Annexe III : Axes de recherche du Programme « Mercure en Guyane – Phase II »

- Annexes IV et V : Résultats détaillés des analyses chromatographiques des pigments sur les échantillons de biofilms et des analyses isotopiques du carbone et de l'azote sur les échantillons biologiques.

Chapitre I

Etat actuel des connaissances sur le cycle biogéochimique du mercure en Guyane française et dans le bassin amazonien

I-1 : LES DIFFERENTES SOURCES DE MERCURE.

Le mercure (Hg), en tant qu'élément naturel de notre planète, est présent dans la majorité des sols. Toutefois, la répartition de ce métal à l'échelle de l'écosphère est très hétérogène. Certaines régions du globe présentent de fortes concentrations, notamment les zones mercurifères situées à proximité des ceintures orogéniques et volcaniques tertiaires et quaternaires, localisées principalement autour du Pacifique (ceinture *circum*-Pacifique), le long de la faille Himalayo-méditerranéenne et de la dorsale médio-Atlantique (Fig. 2) (Mitra, 1986 ; Nriagu, 1979).

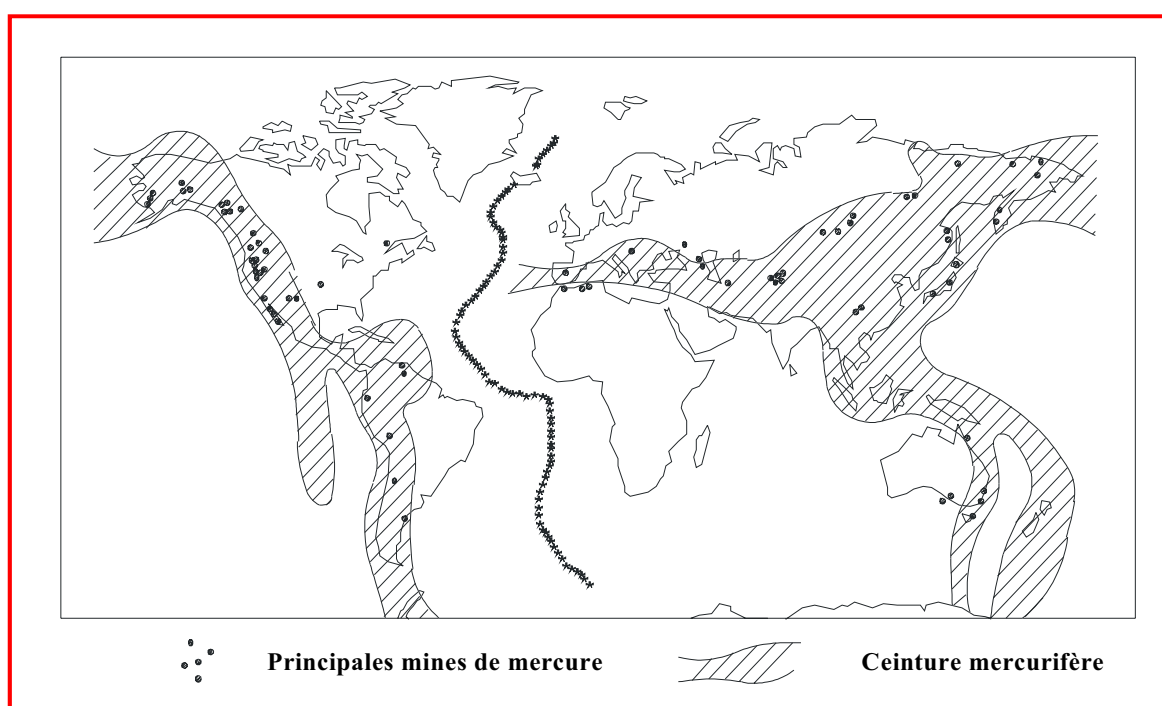


Figure 2 : Localisation des différentes zones mercurifères de la planète et des principales mines de mercure (d'après Beneš et Havlík, 1979, modifié).

Outre les zones mercurifères, certains sols éloignés de toutes sources de production naturelle ou anthropique du métal, présentent des concentrations supérieures au bruit de fond géochimique. Citons pour exemple les sols des régions nord-tempérées et boréales (Suède, Finlande, Nord Québec, ...), où les concentrations en Hg ne cessent de croître depuis 40 ans (Lindqvist, 1991 ; Lucotte et al., 1998). Le mercure dans ces sols provient des dépôts atmosphériques, principalement *via* les précipitations, les sources d'émission d'origine anthropique étant le plus souvent très éloignées des zones de dépôt (Fitzgerald et al., 1998 ; Lucotte et al., 1998 ; Mason et al., 1994).

Il existe, à l'échelle planétaire, un cycle biogéochimique complexe du mercure (Jackson, 1998 ; Mason et al., 1994) (Fig. 3). Le dégazage naturel de l'écorce terrestre (volcanisme, érosion des sols, ...) et des océans alimente le compartiment atmosphérique en mercure élémentaire gazeux (Hg°), mais aussi particulaire (HgP) et réactif (Hg^{2+}) (Lindberg et Stratton, 1998 ; Pyle et Mather, 2003). Une fois dans l'atmosphère, les différentes formes chimiques sont redistribuées à l'échelle mondiale, au gré des courants atmosphériques, conduisant localement à des concentrations relativement élevées du métal dans les sols et, indirectement, dans les dépôts sédimentaires des hydrosystèmes continentaux (lacs, cours d'eau). Notons que cette redistribution est fonction de la forme chimique du métal. En effet, le temps de résidence atmosphérique du Hg° (98 % du mercure dans les basses couches de l'atmosphère - Mason et al., 1994) varie de un à deux ans ; la forme oxydée Hg(II) , au contraire, séjourne seulement quelques jours dans l'atmosphère, avant d'être déposée à la surface des continents et des océans, *via* les précipitations et dépôts secs (Lindqvist et Rhode, 1985 ; Mason et al., 1994 ; Sterm et al., 1985). Notons également qu'une oxydation du Hg° par différents composés atmosphériques (ozone, chlore, brome, ...) est possible, limitant ainsi le temps de séjour du métal dans l'atmosphère (Gauchard, 2005 ; Lindberg et al., 2002).

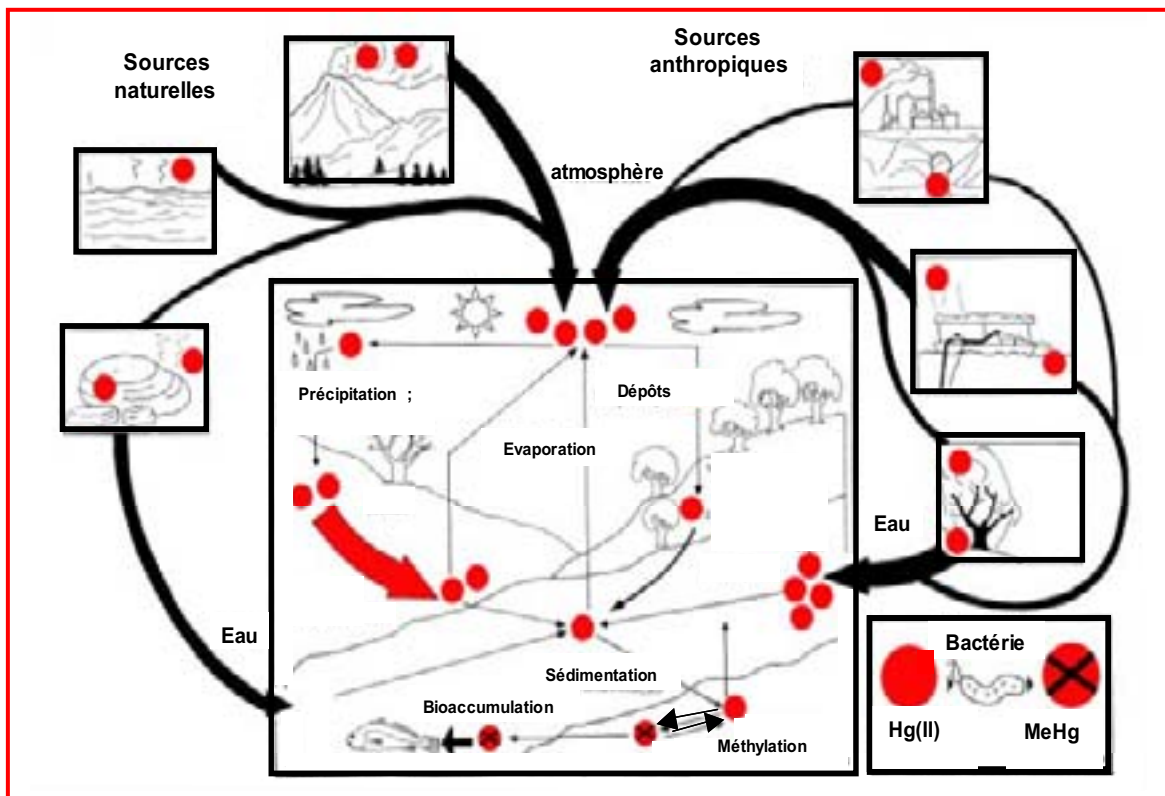


Figure 3 : Cycle biogéochimique du mercure en Amazonie (d'après Roulet et al., 2004, modifié).

- : mercure inorganique (Hg(II)) et élémentaire (Hg°).
- ⊗ : méthylmercure (MeHg).

Le bouclier des Guyanes, formation géologique du Cambrien, auquel appartient la Guyane française, est situé en dehors de toute ceinture mercurifère. Les quelques mesures effectuées sur des minéraux de composition voisine à celle de la roche mère du socle guyanais (les affleurements de roches sont rares en région tropicale), montrent des concentrations en Hg très faibles (4 à 6 ng.g⁻¹ en moyenne), du même ordre de grandeur que celles reportées pour les roches et minéraux ignés prélevés dans les régions situées hors de l'influence des zones mercurifères (Grimaldi et al., 2001). Malgré ces faibles concentrations en Hg des roches mères, les horizons supérieurs des sols de cette région présentent des teneurs en Hg jusqu'à dix fois supérieures à celles mesurées dans les sols tempérés (Roulet et Grimaldi, 2001). Suite aux travaux menés lors de la première phase du Programme de recherche "Mercure en Guyane" (1997-2002), deux hypothèses ont été avancées afin d'expliquer ces fortes concentrations :

- la première fait intervenir les conditions bioclimatiques équatoriales, chaudes et humides, rencontrées en Guyane. Ces conditions entraînent une altération importante des minéraux primaires de la roche et le départ des cations majeurs et de la silice. Le mercure, moins mobile, se concentrerait alors dans la fraction argileuse des sols néoformés (altérites), en se complexant avec les oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium ;

- la deuxième hypothèse attribue les fortes concentrations mesurées dans les sols guyanais aux apports atmosphériques de mercure, qui, comme nous l'avons vu précédemment, peuvent être localement à l'origine d'importants dépôts de métal sous forme oxydée (HgII). En Amazonie brésilienne, les valeurs reportées pour les dépôts atmosphériques, hors zones orpaillées, sont comprises en moyenne entre 18 et 25 µgHg/m²/an (Roulet et Grimaldi, 2001). En Guyane, les mesures réalisées sur différents sites éloignés ou non de toutes influences anthropiques (lac Matecho, Dorlin, Sinnamary), indiquent un flux de dépôt compris entre 10 et 90 µgHg/m²/an (Programme Mercure en Guyane, phase I).

Selon Grimaldi et al. (2001), de tels flux atmosphériques ne peuvent expliquer à eux seuls les valeurs élevées mesurées dans les sols guyanais. De même, les faibles concentrations de la roche-mère du plateau des Guyanes, malgré les processus de dégradation permettant la concentration du métal, ne peuvent à elles seules expliquer les teneurs de ces sols. Les sols de cette région, riches en oxy-hydroxydes de fer et aluminium, constituent d'excellents pièges à mercure et leur âge est dans la majorité des cas très important : la formation Alter-do-Chão remonte à 15, voire 30 millions d'années. Ces deux caractéristiques doivent être prises en compte dans l'explication des mécanismes qui ont permis au mercure issu de la dégradation

de la roche-mère et/ou des dépôts atmosphériques, les deux origines n'étant pas exclusives l'une de l'autre, de se concentrer dans les couvertures pédologiques.

Mason et al. (1994) considèrent les sols des régions tempérées et boréales comme des réservoirs et des puits de mercure, impliqués dans les flux de transfert vers les hydrosystèmes. Cette considération prend tout son sens en Guyane et de manière générale en Amazonie, où les différents sols piègent et accumulent de grandes quantités de Hg depuis des milliers, voire des millions d'années, constituant aujourd'hui un important réservoir de métal sous forme inorganique. Toutefois, en absence d'érosion sous couvert forestier, les stocks naturels accumulés dans les sols sont relativement stables au regard des transferts vers les hydrosystèmes. Notons que des études sont en cours pour quantifier ces transferts à partir de bassins versants non affectés par les activités d'orpaillage anciennes et/ou récentes (Axe III du Programme "Mercure en Guyane – Phase 2" ; cf Annexe III).

I-1.1 : ROLES DES ACTIVITES ANTHROPIQUES DANS LES APPORTS DE MERCURE AUX SOLS GUYANAIS.

A la surface du globe, le développement accru depuis la dernière guerre mondiale de nombreuses activités anthropiques utilisant directement le mercure (activités minières, industrie du chlore et de la soude, industrie électrique, peintures anti-salissures, fongicides en agriculture, piles-accumulateurs, ...), ainsi que le développement de certaines activités conduisant à des sources indirectes du métal (combustion des combustibles fossiles, incinération des déchets, métallurgie des produits non ferreux, combustion du bois, ...), ont fondamentalement perturbé le cycle biogéochimique de cet élément. A l'heure actuelle, on estime que ces activités contribuent à plus de 70 % des 5500 tonnes de mercure qui seraient annuellement rejetées dans l'atmosphère (U.N.E.P., 2002). Soulignons que ces apports vers le compartiment atmosphérique, à l'image des concentrations océaniques actuelles, seraient environ trois fois supérieurs à ceux reportés pour la période pré-industrielle (Fig. 4) (Fitzgerald et Mason, 1997 ; Mason et al., 1994).

A l'échelle de la Guyane, il est difficile à l'heure actuelle de définir avec certitude le rôle joué par les activités humaines présentes et passées, dans les niveaux de mercure mesurés dans les sols. Toutefois, les différents enregistrements sédimentaires étudiés lors de la première phase du Programme "Mercure en Guyane" (2001), autorisent une première évaluation des impacts anthropiques. Deux informations importantes ont été obtenues par le L.G.G.E (Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, Université de Grenoble): (i) les profils ne mettent pas en évidence une modification significative qui

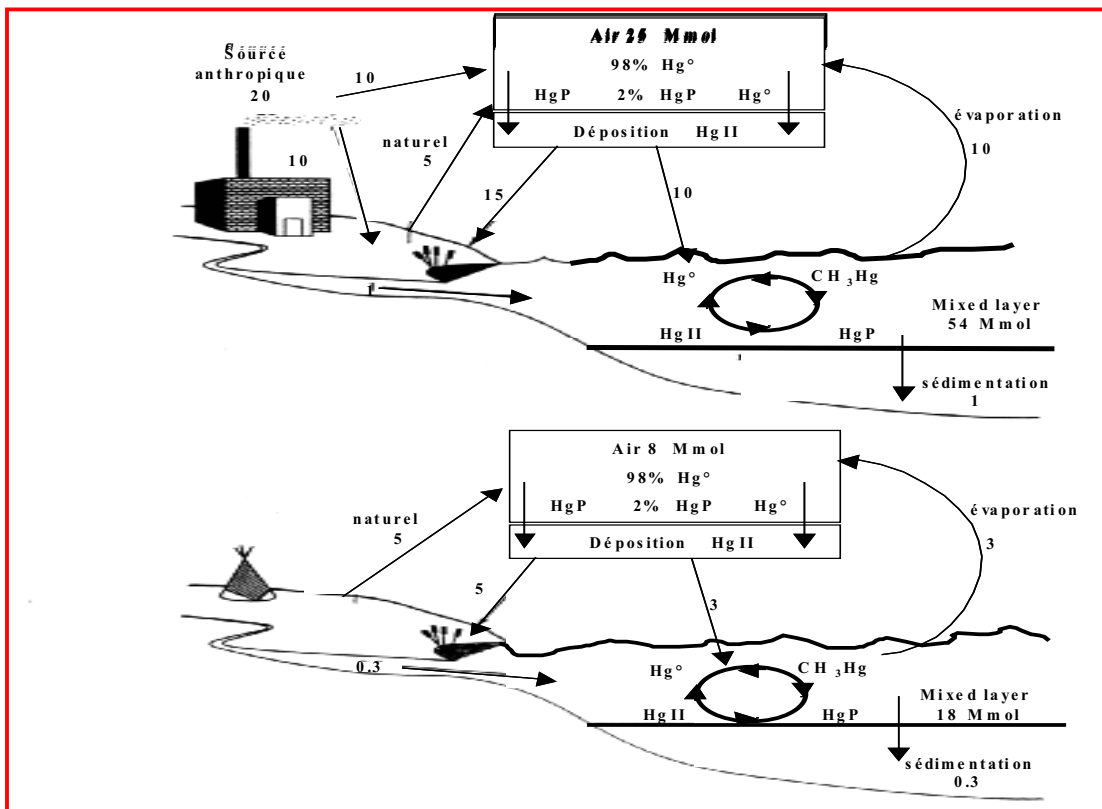


Figure 4 : Cycle géochimique mondial du mercure (d'après Mason et al., 1994 ; modifié) :

A : pour la période moderne.

B : pour la période préindustrielle.

Unité : mégamole de mercure (Mmol), soit 200 kgHg.

pourrait être liée aux activités humaines lorsque les sites d'échantillonnage sont éloignés des camps d'orpaillage ; (ii) par contre, à proximité des zones orpaillées (pinotière G de Dorlin par exemple), les résultats montrent un accroissement des dépôts de mercure au cours des 15 dernières années, correspondant à la couche superficielle des carottes sédimentaires analysées (Fig. 5). Notons qu'une étude similaire menée en Amazonie brésilienne (Lacerda et al., 1999), au niveau d'un lac de la chaîne de montagne des Carajás, met en évidence une nette augmentation des concentrations de Hg à partir de 1600 après J.C. (Fig. 6) : les valeurs des dépôts passent de 1.7-2.6 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$ à 7-9 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$. Rappelons que cette date correspond au début des exploitations des mines d'or et d'argent en Amérique latine par les conquistadors espagnols. Cette étude montre également des variations allant de 9 à 11 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$ dans les dépôts récents, correspondant au siècle dernier, imputables selon les auteurs aux rejets de mercure issus des activités industrielles, agricoles (déforestation) et minières.

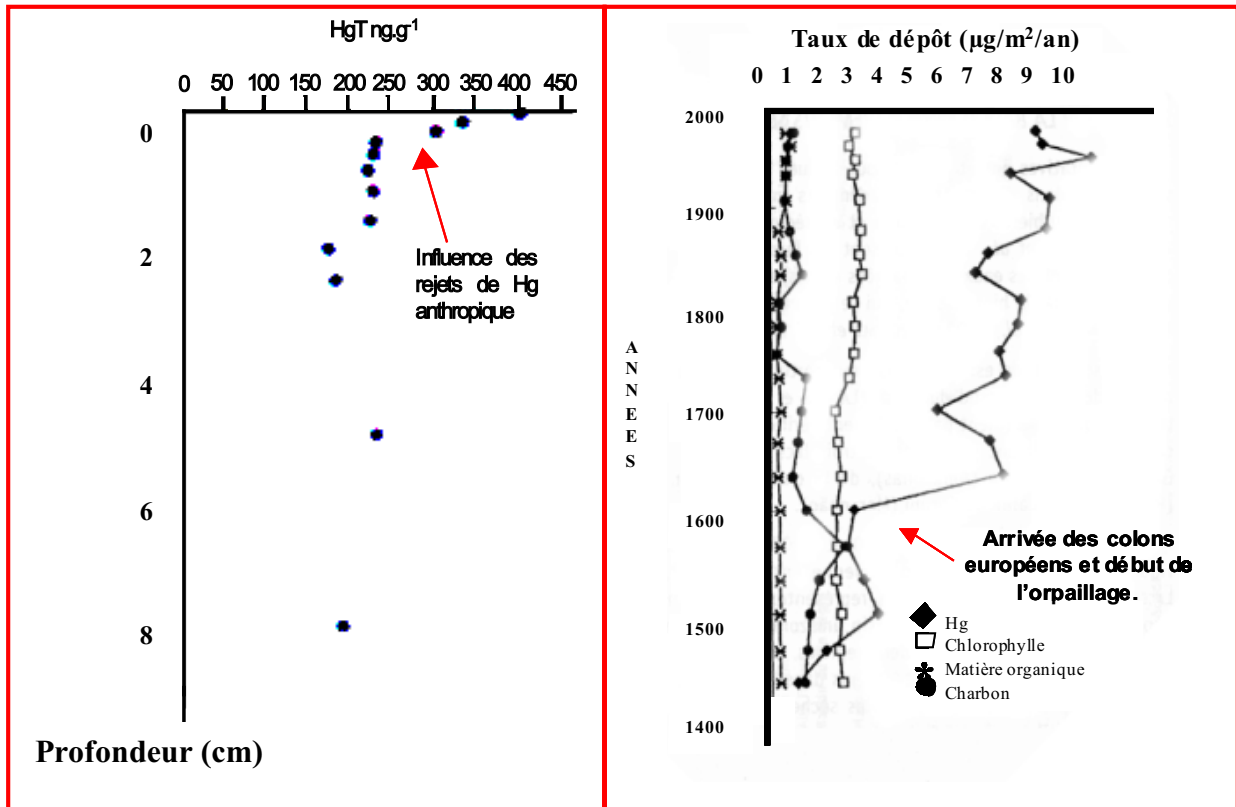


Figure 5 : Enregistrement sédimentaire des concentrations en HgT sur le site de la pinotière G de Dorlin, en Guyane (données L.G.G.E. 2001, modifiées)

Figure 6 : Enregistrement sédimentaire des concentrations en HgT sur le site du lac Carajás, Brésil (d'après Lacerda et Salomons, 1998, modifié).

En Guyane, 8 tonnes de Hg⁰ seraient importées par an, selon les chiffres publiés par le Service des Douanes, destinées principalement aux activités d'orpaillage légales et illégales développées sur l'ensemble du territoire. Rappelons que le mercure élémentaire possède une affinité importante pour les métaux précieux : or et argent. Cette propriété d'amalgamation est connue et utilisée depuis le début de notre ère : Pliny, dans son ouvrage "*Natural History*" (170), décrivait en détail le processus d'amalgamation de l'or par le mercure.

Hormis ces importations liées à l'orpaillage, il existe peu de sources anthropiques de mercure dans ce département. La quasi-totalité du territoire est inhabitée, la majorité de la population guyanaise étant concentrée dans les villes et villages du littoral (Régina, Cayenne, Kourou, Saint Laurent du Maroni, ... - Fig. 7). La déforestation de la forêt primaire à des fins agricoles est de ce fait limitée à la zone côtière et ne représente pas une source majeure de mercure, contrairement à l'Amazonie brésilienne où les estimations conduisent à des rejets compris entre 5 et 8 t par an (Roulet, 2001). Précisons que lors des feux de forêt (procédé

utilisé dans la déforestation : Fig. 8 et 9), le Hg contenu dans la biomasse végétale et celui présent à la surface des sols, se volatilisent sous l'effet de la chaleur (Artaxo et al., 2000), conduisant à des émissions pouvant atteindre 370 g Hg.km^{-2} (Roulet et al., 1999).

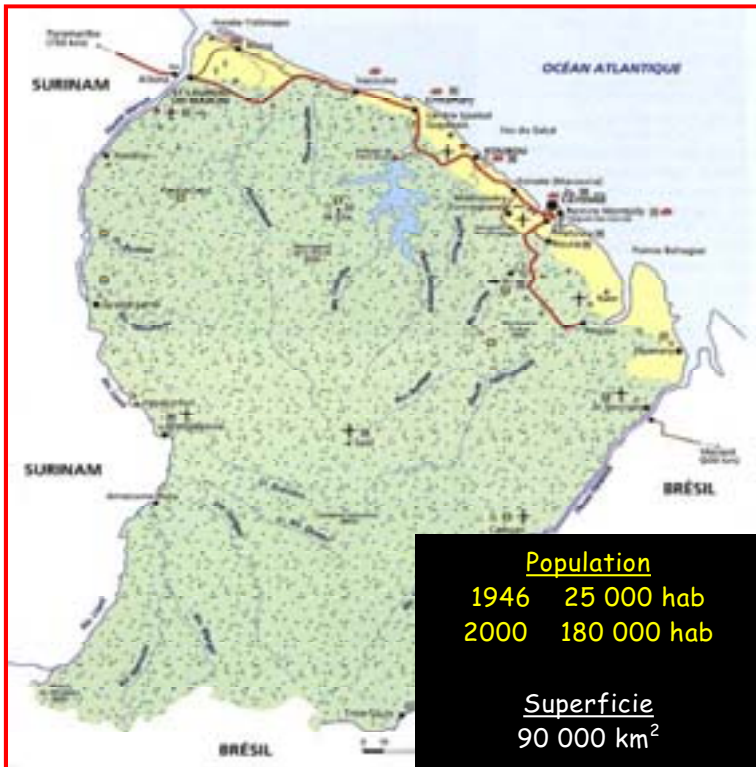


Figure 7 : Répartition géographique de la population de la Guyane française (d'après Zonzon et Prost Edits, 1997 ; modifié) :

- : zone densément peuplée.
- : zones faiblement peuplées, voire inhabitées (forêt primaire)



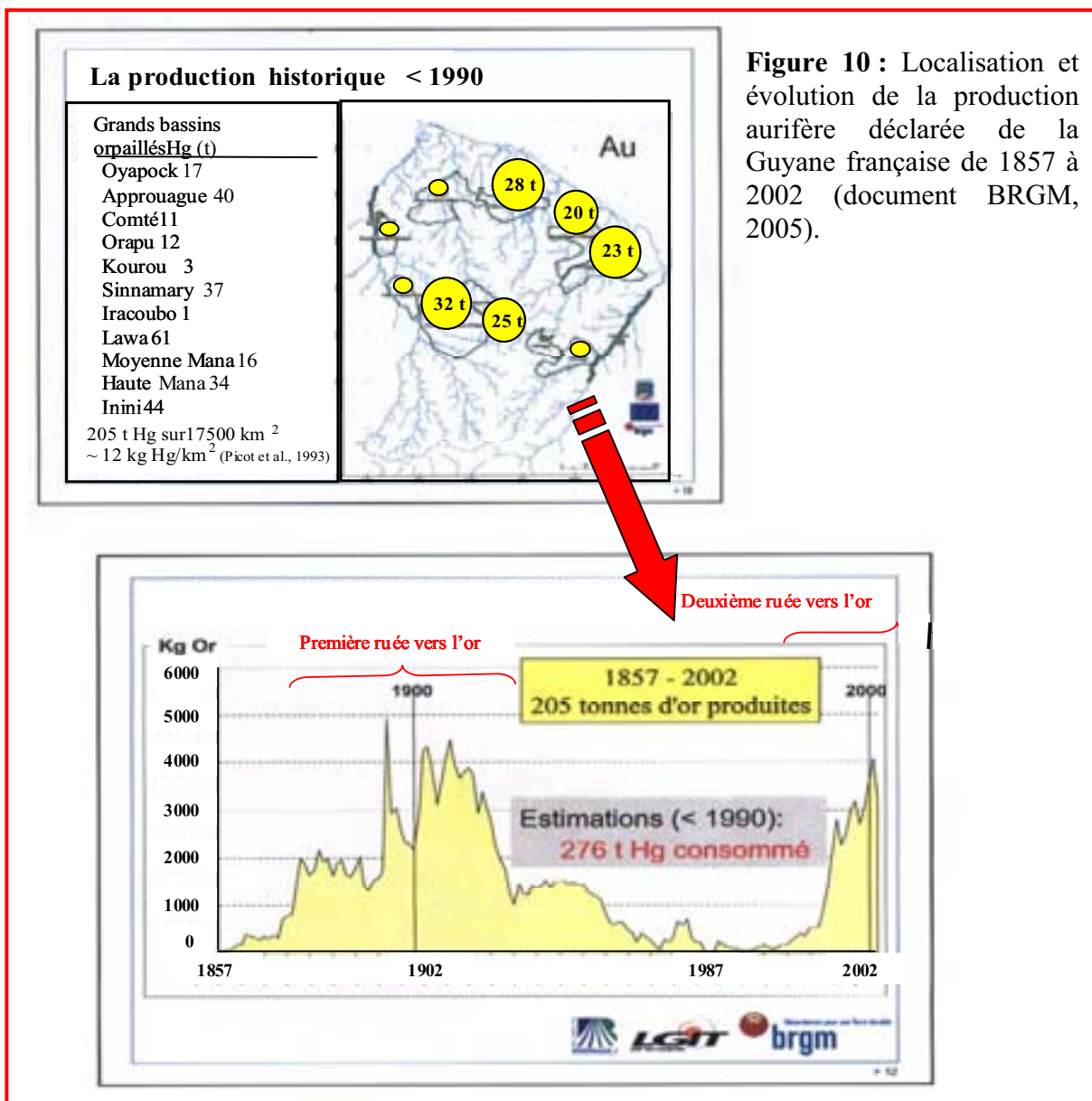
Figure 8 : Image satellite de la déforestation de la forêt amazonienne, le long du fleuve Tapajós, au Brésil (d'après Lucotte et al., 2001, modifié).



Figure 9 : Fumée engendrée par les feux de forêt au dessus du Brésil, lors d'opérations de déforestation.

I.1.2 : ACTIVITES MINIERES : SOURCE PRINCIPALE DE MERCURE EN GUYANE.

En Guyane française, l'orpaillage apparaît comme la principale source anthropique susceptible d'amplifier les transferts naturels de mercure dans les écosystèmes terrestres et aquatiques. Les débuts de la ruée vers l'or remontent à la seconde moitié du XIX^{ème} siècle. Après une accalmie entre 1930 et la fin des années 90, cette activité connaît actuellement un second "rush" (Fig. 10). La production officielle d'or entre 1857 et 2002 est estimée à 205 t. Il est important de souligner que ces chiffres sous-estiment la production réelle guyanaise, où la majorité de l'or extrait provient de chantiers illégaux. Citons pour exemple les chiffres de production et d'exportation de la Guyane pour l'année 2002 : un peu plus de 3 t d'or produit officiellement alors que plus de 10 t sont exportées (Fig. 11) !



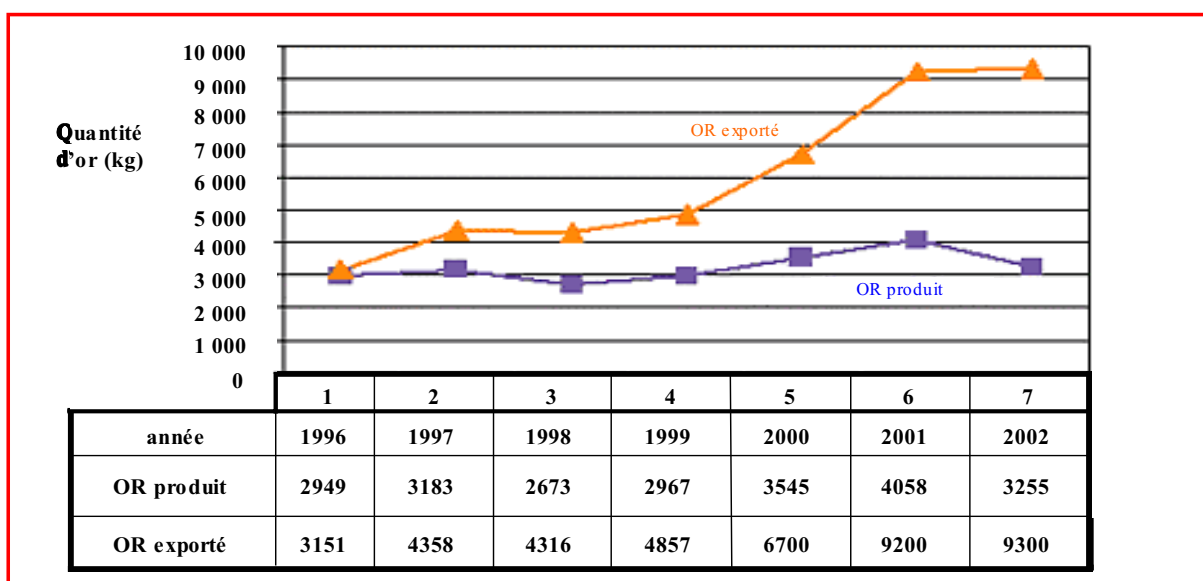


Figure 11 : Evolution comparée de la production officielle déclarée d’or et de la quantité d’or exportée, depuis 1996, par le département de la Guyane française (sources : Douanes françaises et DRIRE).

Les procédés d’orpaillage les plus couramment utilisés pour l’extraction du métal précieux en Guyane sont :

- la destruction des sols alluvionnaires à l’aide de puissantes lances à eau. La boue ainsi obtenue est répandue sur un long tapis (moquette), où les matériaux les plus denses, incluant les particules d’or, se déposent. Après récupération des dépôts, l’ajout de Hg^0 permet d’amalgamer les paillettes d’or les plus fines (Fig. 12) ;

- l’extraction des sédiments du fond des cours d’eau à l’aide d’une drague aspirante (barge). Le sédiment ainsi collecté passe sur des moquettes, où les éléments les plus denses sont retenus. Ces derniers sont ensuite amalgamés avec du mercure (Fig. 13).

Ces deux techniques possèdent une seconde étape commune, au cours de laquelle l’amalgame récupéré est chauffé entre 400 et 500°C, afin d’éliminer le mercure (Fig. 13). En effet, la température d’ébullition du métal est de 357 °C, alors que la température de fusion de l’or est supérieure à 1000 °C (W.H.O, 2000).

Au cours des différentes étapes d’amalgamation et de brûlage de l’amalgame, des pertes de mercure ont lieu. Les études menées au Brésil estiment en moyenne une utilisation de 1.3 kg de Hg^0 pour 1 kg d’or extrait (Lacerda et Salomons, 1998 ; Pfeiffer et Lacerda, 1991).

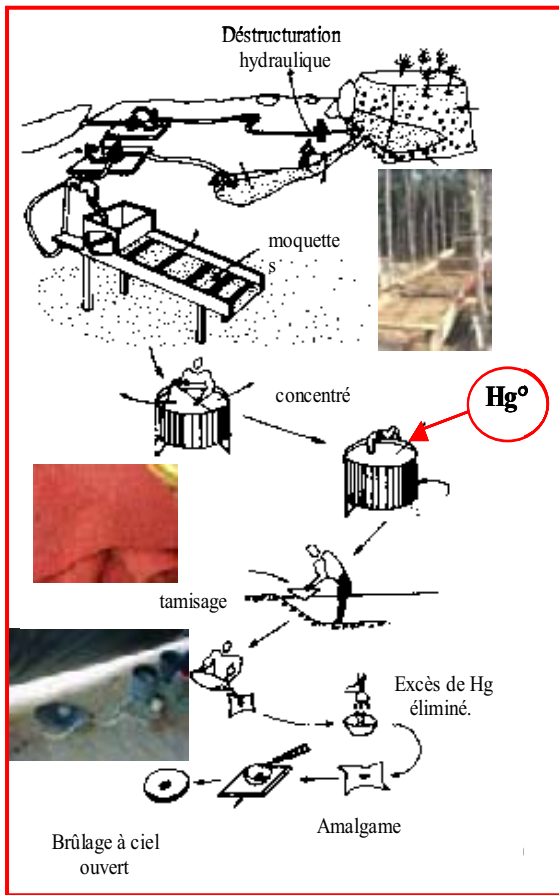


Figure 12 : Principales étapes d'extraction de l'or sur un site alluvionnaire (d'après Lacerda et Salomons, 1998 ; modifié).

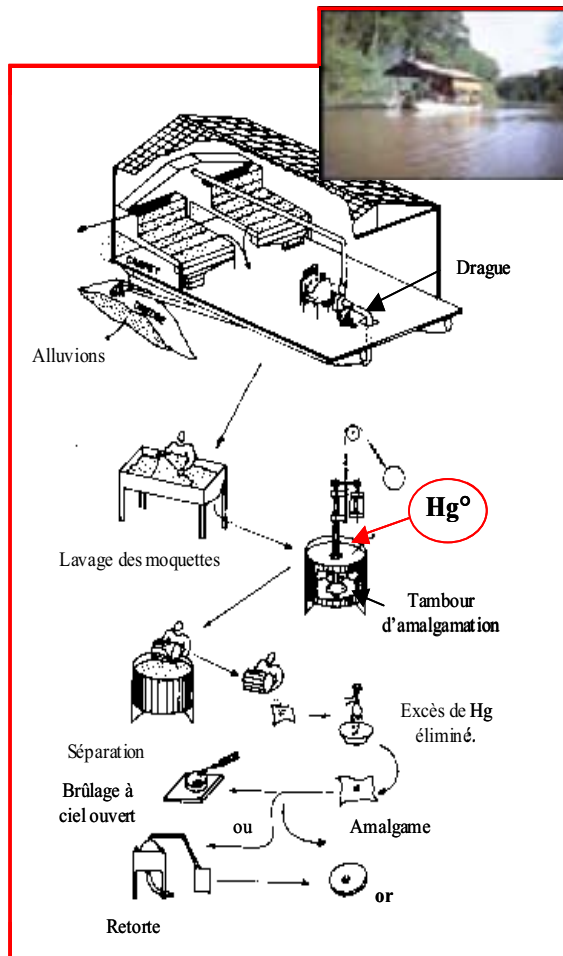


Figure 13 : Principales étapes d'extraction de l'or sur un cours d'eau (d'après Lacerda et Salomons, 1998 ; modifié).



Figure 14 : Etape de brûlage de l'amalgame à ciel ouvert (document DRIRE, modifié).

En appliquant ce rapport aux chiffres officiels de la production d'or en Guyane, les pertes de Hg° survenues dans les différents écosystèmes de cette région depuis le début de la première ruée vers l'or, en absence de procédure de recyclage/récupération, seraient supérieures à 300 t. Rappelons que du fait que la production réelle d'or est nettement supérieure, voire très nettement supérieure, à la production déclarée, ce chiffre est fortement sous-estimé.

I-1.2.a : Les pertes directes de mercure liées à l'extraction de l'or.

Les pertes de Hg° surviennent en premier lieu lors de la phase d'amalgamation du métal. Une importante quantité du mercure déversé directement sur les tapis et moquettes où se trouvent les boues contenant les paillettes d'or, est perdue. Selon Pfeiffer et Lacerda (1988), 40 à 50 % du Hg° utilisé lors de cette étape sont rejetés directement dans les sols ou dans les sédiments des cours d'eau, générant ainsi des concentrations localement très élevées.

Outre ces pertes sous forme liquide, des quantités importantes de Hg° sont libérées durant la phase de purification de l'or. Le brûlage de l'amalgame, destiné à éliminer le mercure, entraîne une volatilisation de ce dernier, qui *in fine*, se retrouve sous forme gazeuse dans l'atmosphère (87 % du mercure présent dans l'amalgame est perdu durant cette phase – Hacon, 1991 ; Pfeiffer et Lacerda, 1988). Signalons que l'utilisation d'une retorte (Fig. 15), équipement très simple et peu onéreux, permet de limiter ces pertes par condensation et récupération des vapeurs de Hg° . En effet, l'utilisation de cet appareil sur les chantiers d'orpaillage réduirait de plus de 80% les émissions de Hg° . Toutefois, ce mécanisme n'est quasiment jamais utilisé sur les chantiers illégaux de Guyane. Les mesures effectuées dans l'air sur plusieurs sites orpaillés montrent des concentrations de Hg° comprises en moyenne entre 5 et 15 ng/m^3 (Amouroux et al., 1999), 3 à 10 fois plus élevées que les concentrations reportées pour des sites non orpaillés. Des valeurs du même ordre de grandeur ont été mesurées sur des chantiers d'orpaillage brésiliens (Von Tümpling et al., 1995).



Figure 15 : Différents types de retorte, utilisés pour le recyclage du Hg° lors du brûlage de l'amalgame (d'après Lacerda et Salomons 1998 ; modifié)

Une fois dans l'atmosphère amazonienne humide, le Hg° est rapidement oxydé en HgII et se redépose *via* les précipitations et, dans une moindre mesure, les dépôts secs, à la surface des sols et des milieux aquatiques, non loin des zones d'émission (Malm et al., 1991 ; Marins et al., 1991). Ces apports indirects, ajoutés aux pertes de mercure liquide précédemment décrites, contribuent aux concentrations élevées mesurées dans les sols et sédiments des sites orpaillés. Par exemple, dans les sédiments des baranques du chantier de Saint Elie en Guyane, les rejets anthropiques de mercure ont conduit à des stocks 40 fois plus élevés que ceux correspondant à des zones non orpaillées (Grimaldi et al., 2001) ; les concentrations en mercure total (HgT) du sédiment atteignent des valeurs moyennes de 2500 ng.g^{-1} dans les argiles et de 760 ng.g^{-1} dans la partie sableuse. Des niveaux similaires ont été reportés pour les sédiments de la crique d'Artagnan, située à proximité immédiate du site d'orpaillage de Dorlin ($[\text{HgT}] = 1200 \text{ ng.g}^{-1}$ - Programme "Mercure en Guyane", phase I).

Les chantiers d'orpailleurs ne sont pas les seuls sites exposés aux rejets de Hg° issus du brûlage de l'amalgame. En effet, suivant sa provenance, l'or ainsi collecté (cassave : produit de la première distillation de l'amalgame) et destiné à la vente, peut contenir jusqu'à 7 % de son poids en impuretés, principalement constituées de résidus de Hg° (Pfeiffer et al., 1993). Une seconde phase de purification est donc nécessaire avant la mise sur le marché du métal précieux. Elle a lieu au niveau des comptoirs de vente d'or, situés la plupart du temps dans les villes, et génère d'importants rejets de Hg° (Marins et al., 1991). Par exemple, les concentrations atmosphériques de Hg° mesurées au niveau de la ville de Poconé, au Brésil, où sont localisés de nombreux comptoirs d'or, sont du même ordre de grandeur, voire supérieures à celles déterminées sur les sites d'extraction (Marins et al., 1991).

I-1.2.b : Pertes indirectes de mercure liées à l'orpaillage.

Les conditions climatiques rencontrées en Guyane et en Amazonie brésilienne favorisent les processus d'arénisation et de podzolisation des sols (Roulet et Grimaldi, 2001). Lors des épisodes pluvieux, ces phénomènes sont responsables du transfert d'importantes quantités de mercure des sols vers les milieux aquatiques (Hg associé aux particules fines : oxy-hydroxydes et matière organique).

Au niveau des chantiers d'orpaillage, les différentes techniques utilisées en Guyane contribuent à la déstructuration et à l'érosion artificielle des sols ou/et des sédiments, générant un transfert important de particules vers les cours d'eau situés à proximité des sites (Programme "Mercure en Guyane", phase I). Du fait des teneurs en Hg des sols et sédiments, liées au fond géochimique et aux apports anthropiques du métal, ces transferts sont responsables d'un accroissement des concentrations en HgT dans la fraction particulaire (>

0,45 μm) des cours d'eau. Par exemple, les concentrations mesurées dans les eaux du Petit-Inini, soumis aux rejets du camp d'orpaillage de Dorlin, sont 10 fois supérieures à celles reportées pour le Grand Inini, non affecté par des activités minières lors des campagnes d'échantillonnage en 1999/2000 : 9,6 et 111 ng.L^{-1} respectivement (Programme "Mercure en Guyane", phase I). Toutefois, les fortes concentrations mesurées à l'aval immédiat des zones orpaillées diminuent très rapidement dès que l'on s'éloigne des sites (Roulet et al., 1998 ; Programme Mercure phase I, 2000). Notons qu'il existe des procédés permettant de limiter les apports particuliers riches en mercure dans les cours d'eau collecteurs : certains chantiers sont équipés de bassins de décantation, dénommés barranques (Fig. 16), mais, dans la majorité des sites légaux ou clandestins, l'efficacité de ces systèmes est faible vis-à-vis de la rétention des particules fines et des rejets de mercure associé. Mentionnons que des recherches sont actuellement menées dans le cadre de la deuxième phase du Programme "Mercure en Guyane", sur le site de la Mine Boulanger, afin de tester différentes techniques physico-chimiques de floculation, l'objectif étant de sédimenter les particules fines dans la dernière barranque et de réduire ainsi les rejets de mercure et la turbidité des cours d'eau en aval du site. Néanmoins, cette procédure peut présenter de graves conséquences au regard de la contamination mercurielle si la précipitation des particules génère des conditions anoxiques, propices à la production de la forme la plus toxique du mercure, le méthylmercure (cf Parag. : I-3.1.a). Une analyse du devenir du métal lors des différentes étapes de cette procédure permettra de quantifier les transformations des différentes formes chimiques et de définir les conditions opératoires optimales, afin de minimiser les impacts et les risques environnementaux.



Figure 16 : Ensemble de barranques sur un site alluvionnaire d'extraction d'or en Guyane française (document DRIRE et photos « Programme Mercure en Guyane » ; modifié).

Sur les sites alluvionnaires, en plus de la déstructuration des sols, la déforestation qui accompagne la mise en place des chantiers, contribue à la mise à nu des sols, accentuant d'autant plus les phénomènes naturels d'érosion et de lessivage, et donc les apports de Hg vers le milieu aquatique (Maurice-Bourgoin, 2001 ; Roulet, 2001).

Notons qu'à l'image de l'orpillage, toute activité anthropique accentuant l'érosion des sols amazoniens (déforestation, infrastructures routières, implantations urbaines, ...), naturellement riches en Hg (97 % du Hg présent dans les sols amazoniens serait d'origine naturelle - Roulet et al., 1998b), favorise le transfert du métal vers les hydrosystèmes. En Amazonie brésilienne, dans le bassin du Tapajós, l'analyse géochimique des sédiments de surface (notamment des produits d'oxydation de la matière organique) a permis de montrer, suite à l'érosion accrue des sols, une augmentation des transferts de particules minérales fines, auxquelles est généralement associé le Hg (Farella et al., 2001 ; Roulet et al., 2000).

I-2 : SPECIATION ET TRANSFORMATIONS DES FORMES CHIMIQUES DU MERCURE DANS LES HYDROSYSTEMES GUYANAIS ET AMAZONIENS.

I-2.1 : SPECIATION CHIMIQUE DU MERCURE.

Dans les biotopes aquatiques, l'affinité du mercure pour un grand nombre de ligands de nature inorganique et organique est à l'origine de la formation de nombreux complexes ou "espèces chimiques" au sein des phases particulaire et dissoute. De manière générale, la spéciation du métal est contrôlée par les paramètres physico-chimiques du milieu, le pH, le potentiel redox et la salinité étant les principaux facteurs influençant les réactions de complexation du Hg. Les nombreux diagrammes thermodynamiques de spéciation en solution - Eh/pH et pCl/pH (Fig. 17) - montrent la formation préférentielle en phase dissoute de chlorocomplexes et de complexes hydroxylés dans les eaux bien oxygénées ; en conditions réductrices, les complexes soufrés sont les principales espèces formées. Notons toutefois que les résultats obtenus à partir de ces modèles peuvent être fortement modifiés par la présence de ligands organiques (Fitzgerald et Lyons, 1973 ; Goulden et Afghan, 1970 ; Jenne, 1977), notamment les acides humiques et fulviques colloïdaux présents dans la majorité des hydrosystèmes continentaux (Laurier, 2001 ; Quémérais et al., 1998 ; Ravichandran, 2004). De même, dans les eaux douces, la présence d'importantes concentrations de matières en suspension (M.E.S.) favorise les réactions d'adsorption du métal à la surface des particules (argiles, oxy-hydroxydes, détritiques organiques, organismes vivants ou morts et précipités –

Beneš et Halvík, 1979), les oxy-hydroxydes et la matière organique jouant un rôle essentiel dans la sorption du Hg (Gobeil et Cossa, 1990 ; Quémérais et al., 1998 ; Roulet et Lucotte, 1995).

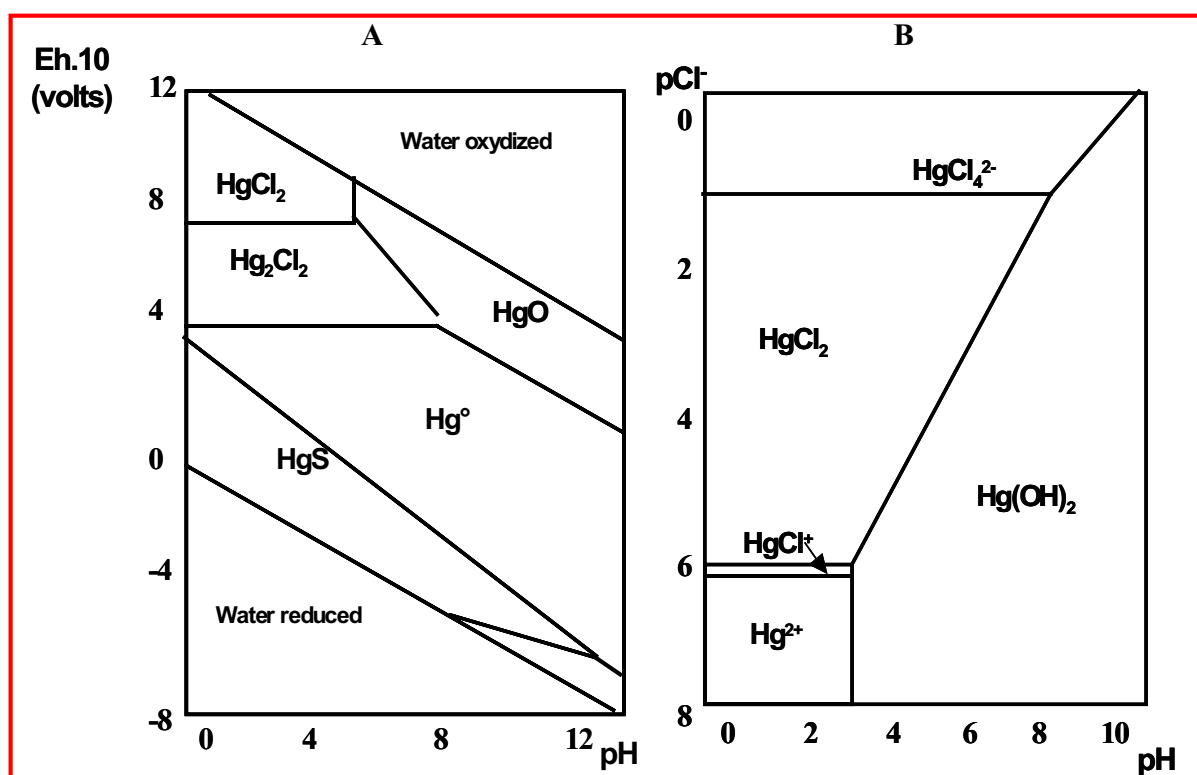


Figure 17 : Diagrammes de spéciation du mercure inorganique :

A : en fonction du potentiel redox et du pH (d'après Hem, 1970).

B : en fonction de la salinité ($pCl^- = -\log [Cl^-]$) et du pH
(d'après Lockwood et Chen, 1973).

Dans les eaux claires des cours d'eau guyanais, une corrélation élevée a été observée entre la concentration en M.E.S. et la teneur en HgT. De même, les mesures effectuées au niveau des phases dissoute et particulaire de la colonne d'eau, ont montré que plus de 90 % du mercure total des eaux de surface est associé aux matières en suspension (Coquery, 1994 ; Laurier, 2001). Des résultats similaires ont été obtenus pour les eaux du Tapajós en Amazonie brésilienne : 40 à 90 % du HgT est associé à la fraction comprise entre 0.7 et 63 μm (Roulet et al., 1998). Au sein de cette phase, la spéciation du mercure semble liée au contenu des particules en fer, aluminium et manganèse (Roulet et al., 1998b ; Roulet et al., 2000). En effet, les oxy-hydroxydes présentent une grande surface d'échange et une forte affinité pour de nombreux métaux-traces (Quémérais et al., 1998) ; ils présentent également la capacité de former des complexes avec d'autres solides ou colloïdes en suspension, comme la matière organique et les minéraux argileux (Roulet, 2001).

La formation de l'ensemble de ces complexes contrôle le transport, la sédimentation et la séquestration du Hg au sein des hydrosystèmes ; elle joue conjointement un rôle majeur à l'égard de la biodisponibilité du métal et des capacités de bioaccumulation dans les organismes.

I-2.2 : TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DU MERCURE DANS LES MILIEUX AQUATIQUES.

Le mercure est transféré dans les hydrosystèmes guyanais principalement sous forme inorganique, en grande partie complexé aux oxy-hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse et/ou à la matière organique. Une fois dans le milieu aquatique, la diversité des conditions abiotiques et biotiques rencontrées engendre des transformations des formes chimiques du métal. Ces dernières peuvent être séparées en deux groupes, chacun constitué de réactions antagonistes :

I-2.2.a : Les réactions d'oxydation-réduction.

A l'heure actuelle, les processus de réduction du HgII ou Hg²⁺ dans les milieux aquatiques tropicaux sont peu documentés (Peretyazhko et al., 2005). Rappelons que la réduction du mercure inorganique en mercure gazeux dissous (DGM) revêt une grande importance dans l'exposition des biotopes aquatiques au métal. En effet, une fois sous forme gazeuse, il diffuse vers l'atmosphère, diminuant ainsi les quantités présentes dans les hydrosystèmes (Peretyazhko et al., 2002). Les premiers résultats des travaux menés sur la réduction du mercure inorganique, lors de la phase I du Programme "Mercure en Guyane", mettent en évidence deux processus principaux :

- une réduction abiotique, qui se déroule dans les eaux de surface soumises à une intense irradiation lumineuse. La photoréduction du HgII implique la présence d'un donneur d'électrons. Dans les cours d'eau guyanais, les agents réducteurs les plus probables sont la matière organique, qui contient des ions métalliques et des groupements carboxyles, mais aussi le fer et le manganèse (Beucher et al., 2002 ; Peretyazhko et al., 2005). La formation de Hg⁰, *via* la réduction du Hg⁺, a été clairement établie et peut conduire à une production importante de DGM, qui peut ensuite diffuser vers l'atmosphère ;

- un deuxième processus de réduction du Hg²⁺, mis en évidence au niveau de l'hypolimnion de la retenue de Petit-Saut (Peretyazhko et al., 2005), fait intervenir des agents biologiques capables de transformer le Hg oxydé en DGM. De nombreux organismes unicellulaires (bactéries et algues phytoplanctoniques - Mason et al., 1995) sont capables de réduire le Hg(II) toxique en un composé moins nocif (Hg⁰). Si on se réfère à la littérature

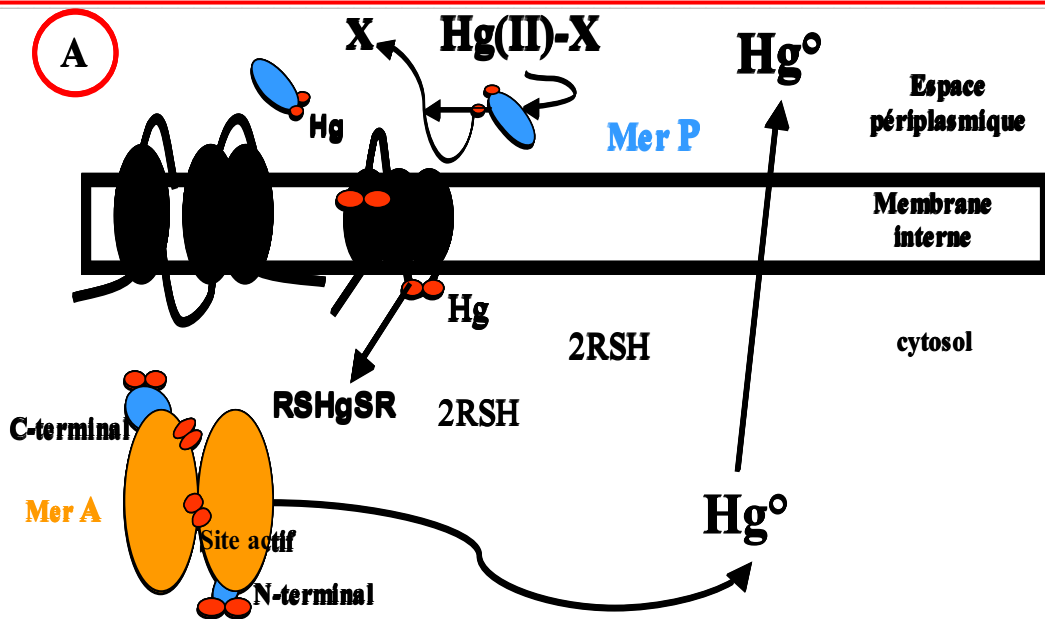
(Barkey et al., 2003 ; Rossy et al., 2004 ; Schaefer et al., 2002), la voie cellulaire repose sur l'intervention d'un ensemble de protéines/enzymes dont la biosynthèse est contrôlée par les gènes localisés sur l'opéron *mer*. Les principales étapes de cette réduction sont décrites sur la Fig. 18. Notons toutefois que des études récentes ont mis en évidence une réduction biologique du HgII ne faisant pas intervenir le gène *merA* codant pour la réductase mercurique, les mécanismes mis en jeu n'étant pas caractérisés (Poulain et al., 2004).

Parallèlement aux réactions de réduction du mercure dans les biotopes aquatiques, il existe des réactions antagonistes d'oxydation. Ces transformations chimiques du DGM en Hg(II) réduisent les quantités de mercure exportées vers l'atmosphère. En Guyane, la réaction de photoréduction abiotique du HgII décrite ci-dessus est accompagnée d'une oxydation du DGM néoformé par des radicaux organiques libres, catalysée par le FeIII présent dans la matière organique dissoute (Beucher et al., 2002 ; Ravichandran, 2004 ; Zhang et Lindberg, 2001). Signalons également que la présence d'oxygène dans le milieu peut induire l'oxydation du Hg⁺ issu du transfert d'électrons lors de la première étape du processus de réduction du mercure inorganique (Beucher et al., 2002).

I-2.2.b : Les réactions de méthylation-déméthylation du mercure.

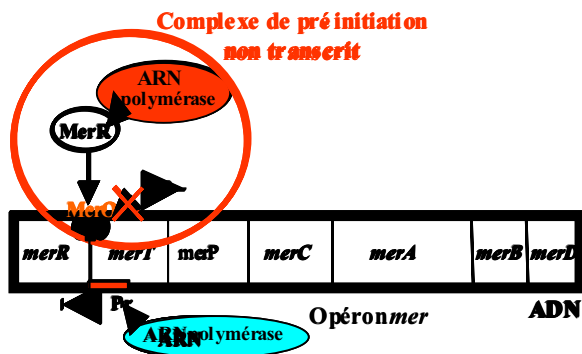
La réaction de méthylation du mercure est réalisée de façon abiotique et biotique, à partir de la forme inorganique oxydée du métal ; il n'y a pas de méthylation directe du Hg⁰. Au cours de cette réaction, un groupement "méthyl" (CH₃) est transféré pour donner naissance à du méthylmercure (MeHg), dérivé organique hautement toxique pour les êtres vivants (Boudou et Ribeyre, 1997a ; Jackson et al., 1998 ; Morel et al., 1998 ; Wiener et al., 2002).

Les mécanismes à l'origine de cette réaction sont longtemps restés inexpliqués. En 1969, Jensen et Jernelov mirent en évidence une méthylation bactérienne du mercure dans les sédiments lacustres. Dès lors, de nombreuses études s'intéressèrent à la méthylation microbienne du métal (e.g., Yamada et Tonomura, 1972 ; Vonk et Sijpesteijn, 1973). Cette dernière a été mise en évidence dans des conditions aérobies et anaérobies (Beijer et Jernelöv, 1979), l'interface entre les zones aérobies/anaérobies des écosystèmes aquatiques continentaux (sédiments, hypolimnion des lacs eutrophes, ...) apparaissant toutefois comme les sites privilégiés de cette réaction (Olson et Cooper, 1976 ; Regnell et al., 1996 ; Rudd, 1995 ; Watras et Bloom, 1994 ; Wiener et al., 2002).



Dans l'espace périplasmique, le Hg(II) est transféré du ligand X auquel il est associé, aux groupements thiols portés par les cystéines de la protéine Mer P. Mer P échange ensuite le Hg avec deux cystéines au niveau de la première hélice transmembranaire de la protéine Mer T. Mer T transfère le Hg(II) de l'espace périplasmique vers le cytosol, selon un mécanisme encore mal compris. Une fois dans le cytosol, des molécules riches en soufre, comme le glutathion ou une molécule de cystéine, entrent en compétition avec MerT et fixent le HgII, pour former un dérivé dithiol, substrat de MerA. Le Hg⁰ néoformé diffuse à l'extérieur de la cellule, la liposolubilité de ce dernier rendant inutile la présence de pompes à efflux.

L'expression des gènes de l'opéron mer, est régulée *via* la protéine transcriptionnelle activatrice-répressive Mer R. Cette protéine se fixe sur l'opérateur Mer O, localisé au niveau de la zone promotrice Pt de l'opéron, empêchant ainsi la transcription de celui-ci. Notons que le promoteur (Pr) du gène merR, codant pour la protéine du même nom, est situé à proximité du promoteur Pt, de telle façon que lorsque Mer R est fixée sur Mer O, la transcription du gène mer R est inhibée.



Bien que la protéine Mer R empêche l'ARN polymérase de se fixer sur le promoteur, elle attire cette enzyme et induit la formation d'un complexe stable non-transcrit de pré-initiation. Un tel complexe permet à la cellule bactérienne de réagir instantanément à l'entrée du Hg(II) dans le cytosol.

Quand le Hg(II) est présent dans la cellule, en se fixant à la protéine Mer R, il modifie sa configuration stérique et permet à l'ARN polymérase de se fixer sur le promoteur Pt et d'initier la transcription de l'opéron mer.

Une fois le Hg(II) éliminé de l'espace cytosolique, la transcription de l'opéron mer est inhibée rapidement, par l'action de la protéine Mer D, puis par le retour de protéine Mer R sans mercure.

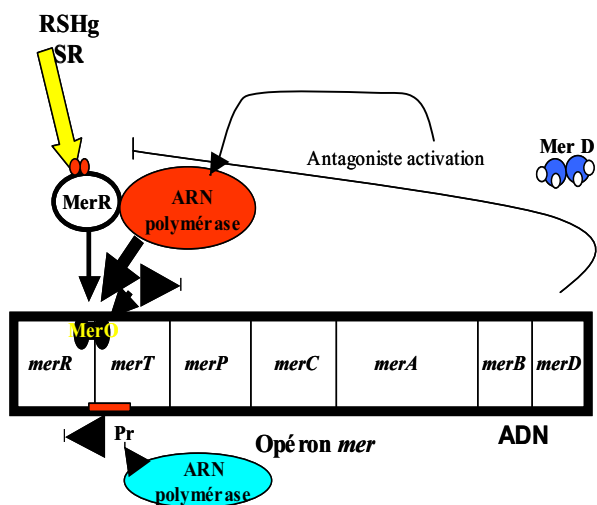


Figure 18 : Réduction du mercure inorganique (Hg(II)) par les bactéries Gram négatives : schéma général de fonctionnement :

A : à l'échelle cellulaire ;

B : à l'échelle génomique (d'après Barkay et al., 2003, modifié).

Pour certains auteurs et dans certaines conditions, la méthylation microbienne serait réalisée *via* des processus enzymatiques, l'implication de diverses enzymes, comme la méthionine synthétase, la méthane synthétase, l'acétate synthétase, dans le transfert d'un groupement méthyl à partir de la méthylcobalamine (forme méthylée de la vitamine B 12), ayant été mise en évidence très tôt (Landner, 1971 ; Wood, 1975). Il est aujourd'hui admis que dans les systèmes aquatiques, les bactéries sulfato-réductrices (BSR) sont les principaux agents de méthylation du mercure (Compeau et Bartha, 1985 ; Gilmour et al., 1992 ; King et al., 2002 ; Park et Bartha, 1998 ; Ullrich et al., 2001). Toutefois, toutes les souches de BSR ne sont pas capables de produire du méthylmercure et les mécanismes intracellulaires impliqués dans la méthylation sont encore mal élucidés (Ekstrom et al., 2003). Au cours des années 90, les études biochimiques menées sur le métabolisme de ces bactéries et notamment sur l'espèce *Desulfobacter desulfuricans* (Choi et Bartha, 1993 ; Choi et al., 1994), ont démontré l'implication de la voie de transformation de l'acétate en dioxyde de carbone, *via* l'intervention de l'acétyl-coenzyme A et de la vitamine B12. Cette voie de synthèse du méthylmercure a dès lors été admise et appliquée à l'ensemble des BSR ; seules les BSR possédant la voie de l'acétyl-CoA seraient capables de méthyler le HgII. Rappelons que chez les bactéries, la voie de l'acétyl-CoA peut être utilisée en tant que voie principale dans le métabolisme du carbone¹⁰, mais elle peut également n'être présente qu'au niveau de processus biochimiques secondaires, le cycle modifié de l'acide citrique étant alors la principale voie d'oxydation de l'acétate.

Récemment, les travaux menés sur des souches de BSR ne possédant ni la voie de synthèse de l'acétyl CoA, ni le cycle modifié de l'acide citrique pour l'oxydation de l'acétate, ont révélé une méthylation du Hg(II) (Ekstrom et al., 2003). Il existe en effet, chez certaines souches de BSR (*Desulfobulbus propionicus*, *Desulfobacter BG-8*, ...), une voie d'oxydation incomplète du carbone aboutissant à la formation d'acétate et n'impliquant pas les deux voies décrites ci-dessus. Ces résultats suggérèrent l'existence d'un autre mécanisme de méthylation du HgII. De plus, l'observation par ces mêmes auteurs d'une méthylation du mercure par ces bactéries en présence de chloroforme, agent inhibiteur de la méthionine synthase vitamine B12 dépendante, *via* sa fixation sur le noyau cobalt de cette dernière, semble suggérer que cette réaction serait totalement indépendante de la vitamine B 12 (Ekstrom et al., 2003).

Il est également important de mentionner que si dans les écosystèmes aquatiques, les BSR sont les principales souches bactériennes méthylant le mercure, paradoxalement le

¹⁰Métabolisme du carbone : métabolisme permettant *via* l'oxydation progressive des substrats carbonés au travers de la glycolyse, puis de la respiration aérobie ou anaérobie, la production d'énergie sous forme d'ATP.

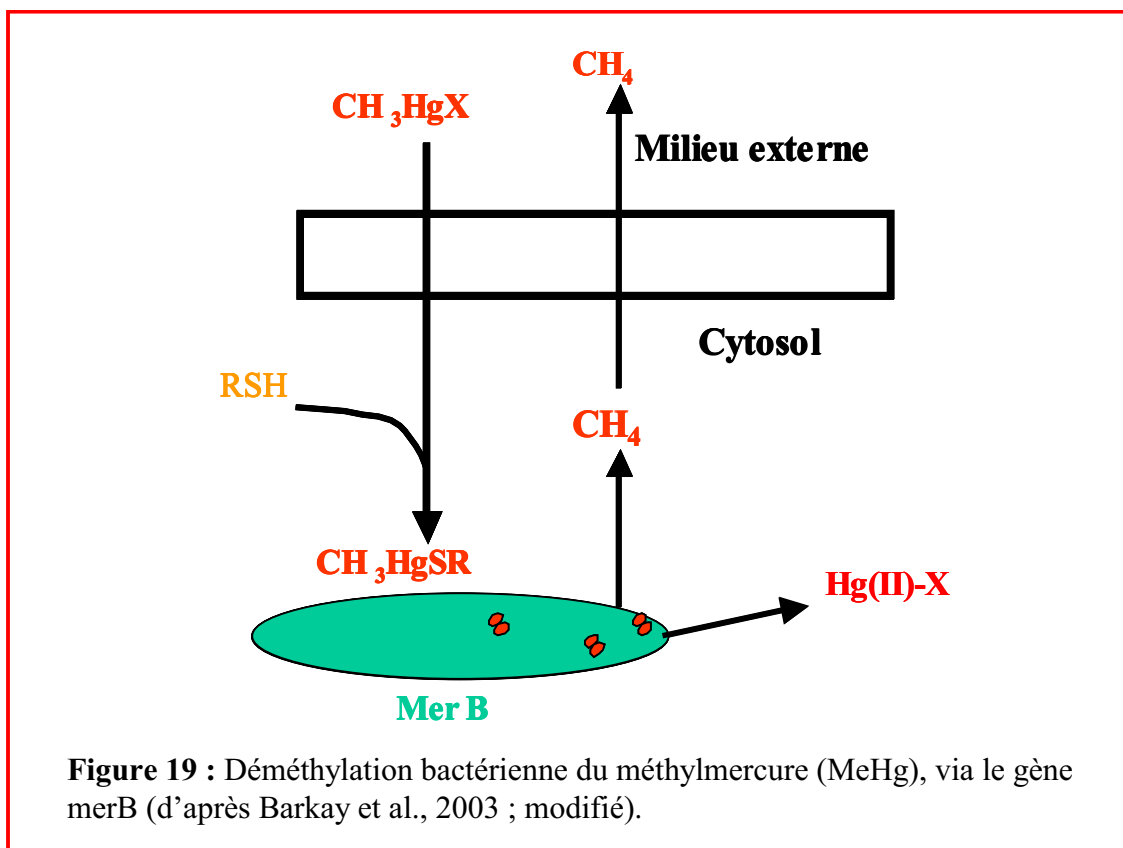
produit de leur métabolisme, le sulfure d'hydrogène (H_2S), *via* son affinité pour le mercure inorganique, diminue la biodisponibilité de ce dernier, limitant de ce fait le taux de méthylation du métal (Benoit et al., 2001 et 2003). Dans les milieux naturels, les taux de méthylation mesurés dans des sédiments riches en sulfate, principal substrat catalysant la croissance des BSR et donc la production de H_2S , sont en effet nettement inférieurs à ceux observés dans des sédiments contenant de faibles concentrations de sulfates et où aucune production de H_2S n'est détectée (Park et Bartha, 1998). Dans ce dernier type de milieu, à première vue hostile au développement des BSR (limitation par les sulfates), une association avec les bactéries méthanogènes leur permet de se développer (Park et Bartha, 1998). Cette association, caractérisée par un transfert d'hydrogène et d'acétate des BSR vers les bactéries méthanogènes, autorise en effet la respiration anaérobie en absence de sulfates (derniers accepteurs d'électrons) et sans qu'il y ait production de H_2S . Cette association limite donc les processus de complexation du mercure inorganique avec les sulfures (H_2S); ces environnements seraient de ce fait particulièrement sensibles à l'égard de la méthylation du mercure.

D'autre part, si à l'heure actuelle les BSR sont reconnues comme les principaux microorganismes producteurs de méthylmercure, une étude récente a mis en évidence la possible implication des bactéries ferri-réductrices dans la méthylation biologique du métal (Fleming et al., 2006). Ces auteurs ont en effet démontré que la souche *Geobacter sp. CLFeRB*, isolée à partir des sédiments d'un lac Nord-américain, était capable de méthyler le mercure avec un taux identique à celui observé pour la souche sulfato-réductrice *Desulfobulbus propionicus* (Fleming, 2005).

Parallèlement aux mécanismes de méthylation biologique, il existe un certain nombre de processus abiotiques. Plusieurs composés méthylés de l'iode, du plomb ou encore de l'étain, présents dans les milieux aquatiques, sont capables de céder un groupement CH_3 au mercure inorganique (Huey et al., 1974 ; Donard et al., 1986 ; Maguire et al., 1986 ; Quevauvillier et al., 1992). A ces composés, il faut ajouter les acides humiques et fulviques colloïdaux, présents en abondance dans la fraction dissoute des eaux continentales (46 à 60 % du carbone organique dissous ou COD - Coquery et al., 1994 ; Weber et al., 1988), qui sont capables en conditions acides de céder un groupement CH_3 au mercure (Lee et al., 1985 ; Nagase et al., 1982 ; Weber, 1993).

Ainsi, les concentrations en MeHg mesurées dans les sédiments et la colonne d'eau résultent d'un bilan de processus complexes de méthylation biotique et abiotique du HgII, et de processus antagonistes de déméthylation. La déméthylation serait à l'image de la

méthylation, liée à des processus bactériens : la lyase organomercurielle, enzyme codée par le gène *merB*, présente chez un certain nombre de microorganismes (Barkey et al., 2003), catalyse le clivage de la liaison carbone-mercure du MeHg (Fig. 19). Notons également l'implication possible de processus abiotiques : la photodégradation du MeHg a été décrite comme un processus important dans le cycle biogéochimique du mercure au sein des systèmes lacustres oligotrophes, au niveau desquels la transparence de la colonne d'eau favorise les effets des rayonnements UV (Sellers et al., 1996).



Dans l'environnement, les réactions de méthylation et de déméthylation sont contrôlées par un grand nombre de facteurs abiotiques. Citons par exemple la concentration en matière organique (MO) des hydrosystèmes, qui favorise à la fois la croissance et la productivité des souches bactériennes impliquées dans la méthylation du métal (Beijer et Jernelöv, 1979 ; Benoit et al., 2003 ; King et al., 2002), mais aussi celles des souches impliquées dans la déméthylation (Matilainen et Verta, 1995). La concentration en MO dissoute des cours d'eau (acides fulviques, acides humiques, ...), en plus d'être impliquée dans la méthylation abiotique du métal, joue un rôle dans les processus de spéciation

chimique du mercure, régissant la biodisponibilité et donc les capacités de méthylation du HgII par les bactéries.

Plusieurs sites favorables à la méthylation du mercure ont été identifiés, notamment l'interface entre les zones oxygénée et anoxique des sédiments, mais aussi à proximité de l'oxycline au sein des étendues d'eau stagnante stratifiées (réservoirs hydroélectriques et lacs naturels - Regnell et al., 1996 ; Watras et al., 1995). En Amazonie brésilienne, les études menées sur la méthylation du mercure depuis une dizaine d'années ont permis de mettre en évidence le caractère bactérien de la réaction, ainsi que le rôle important joué par les BSR (Guimarães et al., 1998 ; Mauro et al., 1999). Signalons toutefois que si la méthylation abiotique du mercure n'a pas encore été décrite dans ces hydrosystèmes, cela ne signifie pas que cette réaction n'existe pas dans cette région.



Figure 20 : Plaine d'inondation et tapis de macrophytes flottants en Guyane française (photos Y. Dominique).

Les nombreuses plaines d'inondation (varzeãs, Fig. 20) qui se développent le long des cours d'eau amazoniens en saison des pluies apparaissent comme des lieux privilégiés de méthylation du mercure (Guimarães et al, 1995 ; Roulet, 2001). Les conditions environnementales de ces écosystèmes (températures élevées, basse conductivité, potentiel redox négatif, ...), ainsi que les concentrations en éléments réduits issus de l'intense activité de dégradation de la MO en provenance de la forêt inondée et des épais tapis de macrophytes flottants (Fig. 20), favorisent la production *in situ* de MeHg (Guimarães et al., 1995 ; Roulet,

2001). A ces conditions environnementales, il faut ajouter la présence de biofilms développés le long des racines adventives des macrophytes, responsables d'un taux très élevé de méthylation du mercure (Guimarães et al., 1994, 1998 ; Mauro et al., 1999 ; Roulet et al., 2000).

Outre les plaines naturelles d'inondation des grands fleuves amazoniens et au regard des nombreuses études menées sur les retenues de barrage des régions tempérées et nordiques (e.g. Jackson, 1988 ; Lindqvist et al., 1991 ; Lucotte et al., 1998 ; Watras et al., 1994), montrant une augmentation des taux de méthylation du HgII subséquente à la mise en eau des réservoirs, les lacs de barrages amazoniens (Balbina, Curúa-Una et Tucuruí au Brésil et Petit-Saut en Guyane française) apparaissent comme des sites potentiels de méthylation du mercure. A l'heure actuelle, peu d'informations sont disponibles sur les taux de méthylation dans ces réservoirs. Toutefois, les données recueillies sur le site de Petit-Saut, lors de la première phase du Programme "Mercure en Guyane" (2001), ont mis en évidence d'importantes concentrations de MeHg dans l'hypolimnion anoxique du réservoir (Boudou et al., 2005 ; Charlet et Boudou, 2002 ; Coquery et al., 2003). De même, si on se réfère aux concentrations de mercure mesurées dans les poissons de ce même réservoir, bons indicateurs de la méthylation du métal et des processus de bioamplification de cette forme organique le long des réseaux trophiques, les valeurs mesurées depuis la mise en eau du barrage sont supérieures à celles déterminées avant la mise en place de l'ouvrage (Richard et al., 1997). Des résultats similaires ont été obtenus dans le lac de barrage brésilien de Tucuruí (Porvari, 1995). Les plaines inondables et les réservoirs apparaissent donc comme des sites sensibles de production de MeHg dans les écosystèmes amazoniens.

I-3 : BIOACCUMULATION ET BIOAMPLIFICATION DU MERCURE PAR LES ORGANISMES AQUATIQUES.

I-3.1 : LA BIOACCUMULATION PAR LES ORGANISMES AQUATIQUES (bilan des études menées en Guyane et en Amazonie brésilienne).

Les données de bioaccumulation du Hg dans les organismes aquatiques guyanais concernent essentiellement la composante "poissons", les mesures effectuées dans les autres compartiments des biocénoses étant peu nombreuses (Programme "Mercure en Guyane", phase I). Les concentrations en HgT reportées lors de la première phase du Programme "Mercure en Guyane", pour différentes espèces de poissons, sont très variables, allant de 0.002 à 2.86 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (pds sec) dans le tissu musculaire dorsal (Durrieu et al., 2005). Les valeurs

les plus élevées concernent les espèces piscivores, où une bioaccumulation préférentielle de la forme méthylée est observée ($[MeHg] = 94 \% [HgT]$ dans le muscle ; Fréry et al., 2001). Notons que ces données sont globalement en accord avec celles obtenues dans le bassin amazonien (cf. revue par Roulet et Maury-Brachet, 2001).

La bioconcentration¹¹ et la bioaccumulation¹² du mercure, à l'échelle de l'organisme, est un processus complexe (Beneš et Havlík, 1979 ; Boudou et Ribeyre, 1997a), gouverné par quatre étapes successives : (i) interactions avec les barrières biologiques qui séparent tous les êtres vivants de leur milieu environnant, l'accessibilité à ces zones d'interface étant fonction de la biodisponibilité des formes et espèces chimiques du Hg présentes dans la colonne d'eau (voie directe d'exposition) et/ou dans les aliments ingérés (voie trophique) ; (ii) passage au travers de ces structures, étroitement dépendant de la spéciation chimique du mercure et des particularités structurales et fonctionnelles des barrières mises en jeu ; (iii) transport par la voie sanguine et séquestration dans les différents compartiments internes, à l'échelle cellulaire et moléculaire ; (iv) excrétion ou élimination du métal (Boudou et Ribeyre, 1997b ; Laporte, 1997 ; Wiener et al., 2002).

I-3.1.a : Biodisponibilité du mercure, interactions et transferts au travers des barrières biologiques.

Les deux premières étapes du processus de bioaccumulation, se rapportant à l'entrée du métal dans l'organisme, sont régulées par de nombreux paramètres biotiques et abiotiques, contrôlant la formation des espèces chimiques biodisponibles du mercure. Notons également que l'état physiologique de l'organisme, lui-même fonction des caractéristiques physico-chimiques des biotopes, revêt une grande importance dans les mécanismes d'interactions : mouvements d'eau, ventilation/respiration, nutrition, présence de mucus, états des membranes, fonctionnement des protéines de transport et/ou canaux ioniques, ... (Boudou et Ribeyre, 1985).

In situ, la biodisponibilité du métal présent dans l'eau peut être estimée *via* les concentrations mesurées dans les organismes unicellulaires pélagiques (phytoplancton, bactéries) ou benthiques (périphyton) (Cleckner et al., 1999 ; Meili, 1991 ; Meili et Parkman, 1988). Au niveau des poissons, les niveaux de bioaccumulation dans différents organes, notamment dans le tissu musculaire, résultent de la superposition des deux voies de contamination directe et trophique. En Guyane, les résultats obtenus par Boudou et al. (2005),

¹¹ La bioconcentration résulte de l'accumulation d'un xénobiotique *via* la voie directe d'exposition (Meili, 1997).

¹² La bioaccumulation résulte de l'accumulation d'un xénobiotique *via* la voie trophique et/ou directe d'exposition (Meili, 1997).

basés sur une étude comparative des concentrations en HgT dans le muscle de poissons capturés dans deux cours d'eau situés à proximité ou non d'un site d'orpaillage (St Elie/Crique Leblond et Crique Courcibo, respectivement), ont montré que le mercure issu de cette activité minière, principalement sous forme inorganique particulaire, est peu disponible pour les poissons : les concentrations en HgT dans plusieurs espèces communes aux deux sites, chacune ayant des caractéristiques biométriques similaires, n'étaient pas significativement différentes, alors que les concentrations du HgT dans la colonne d'eau étaient environ 10 fois supérieures dans la crique soumise aux rejets des sites d'orpaillage (Fig. 21).

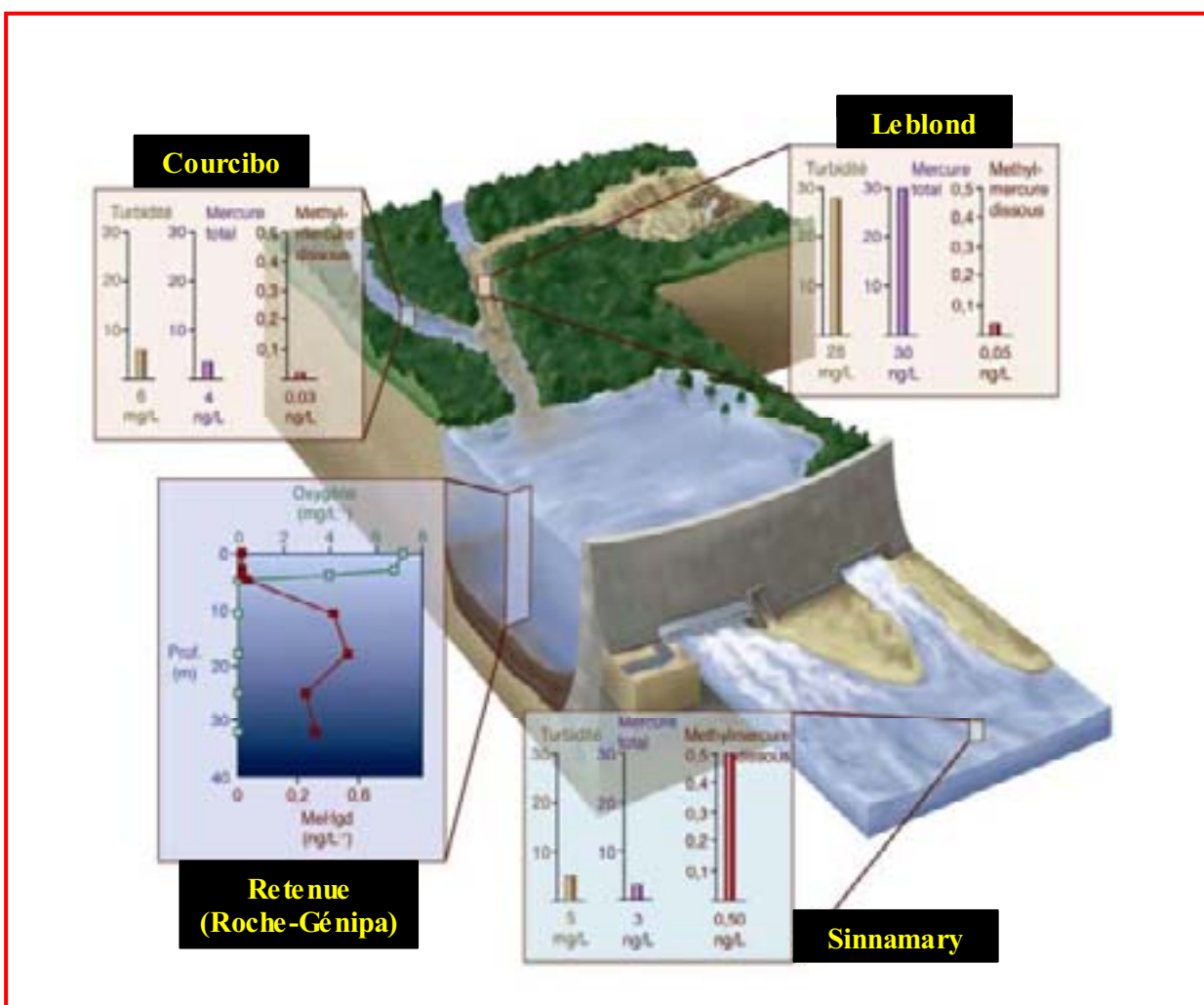


Figure 21 : Turbidité de la colonne d'eau et distribution des concentrations des différentes formes chimiques du mercure (HgT et MeHgD), le long du *continuum* : Courcibo/Leblond-Retenue de Petit Saut-Sinnamary – Profil vertical de l'oxygène et du MeHgD au niveau de la retenue (d'après Charlet et Boudou, 2002 ; modifié).

D'autre part, cette étude a mis en évidence l'importance des niveaux de contamination des biotopes par le MeHg par rapport aux teneurs en Hg mesurées dans le tissu musculaire des poissons : les concentrations du MeHg dans la fraction dissoute ($< 0,45 \mu\text{m}$) étaient du même ordre de grandeur dans les deux sites orpaillé et non orpaillé. Par contre, à l'aval du barrage de Petit-Saut, où les concentrations du MeHg dans l'eau étaient environ 10 fois supérieures, les niveaux de contamination des espèces communes de poissons étaient significativement supérieurs par rapport aux deux sites en amont de la retenue, atteignant un facteur proche de 10 pour l'espèce benthivore *Curimata cyprinoides*. Il faut toutefois rappeler que cette concordance entre les concentrations du MeHg dans l'eau et celles mesurées dans le muscle des poissons ne repose pas directement et uniquement sur des transferts *via* la seule voie directe d'exposition : de nombreuses publications indiquent que la contamination des poissons est principalement basée sur l'ingestion de proies contaminées (voie trophique) (Boudou et Ribeyre, 1997a ; Hall et al., 1997 ; Jackson, 1998 ; Simon et Boudou, 2001 ; Wiener et Spry, 1996).

Plusieurs mécanismes de transport du mercure au travers des membranes biologiques ont été mis en évidence : diffusion passive simple des espèces chimiques neutres du Hg inorganique et du MeHg (Boudou et al., 1991 ; Delnomdedieu et al., 1990, 1992 ; Girault et al., 1996a, 1996b et 1997) ; protéines de transport spécifique du HgII chez certaines bactéries qualifiées de "résistantes" à l'égard du métal (protéines MerT, MerC et MerF - Barkay et al., 2003 ; Hobman et Brown, 1997 ; Wilson et al., 2000) ; co-transport du MeHg fixé par liaison covalente sur la cystéine en utilisant des transporteurs d'acides aminés présents au niveau de la barrière hémato-céphalée, *via* une analogie structurale entre le complexe MeHg-cystéine et la méthionine (Clarkson, 1994) ; endocytose, notamment au niveau des entérocytes de la barrière intestinale. Il est important de souligner que le modèle de l'ion libre (FIAM – Morel, 1983) ne s'applique pas au mercure : l'espèce chimique Hg^{2+} n'existe pas dans des conditions représentatives de celles rencontrées en milieu naturel, à la différence du cadmium par exemple. Les études menées sur les mécanismes impliqués dans le transport du Hg(II) et du MeHg au travers des membranes épithéliales des branchies et de l'intestin (Andres et al., 2002 ; Laporte et al., 2002), ont montré l'implication simultanée de plusieurs processus de transport nécessitant directement ou indirectement de l'énergie. Parmi ceux-ci, les transporteurs d'acides aminés apparaissent comme les principaux mécanismes impliqués dans les flux trans-membranaires du MeHg ; pour le Hg inorganique, l'absorption reposerait principalement sur les mécanismes de transport des anions halogénés.

Les études expérimentales menées sur des membranes artificielles (Bienvenue et al., 1984 ; Delnomdedieu et al., 1990, 1991 ; Girault et al., 1995, 1996, 1997 ; Gutknecht, 1981) ont démontré les capacités des espèces chimiques neutres du mercure - HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{SH})_2$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$, CH_3HgCl , CH_3HgOH , CH_3HgCl , ... - à diffuser passivement au travers de la bicouche phospholipidique des enveloppes cellulaires. Toutefois, les flux diffusifs sont extrêmement variables entre ces différentes espèces, les chlorocomplexes possédant les plus fortes aptitudes à franchir la barrière hydrophobe. A ce niveau, la liposolubilité des espèces chimiques, estimée par la détermination du coefficient de partage octanol/eau ($K_{O/W}$), met en évidence de très fortes différences : HgCl_2 : 3.3 ; $\text{Hg}(\text{OH})_2$: 0.05 ; HgOHCl : 1.2 ; CH_3HgCl : 1.7 ; CH_3HgOH : 0.07 (Boudou et Ribeyre, 1997a ; Benoit et al., 2001 ; Delnomdedieu et al., 1989 ; Girault et al., 1997 ; Mason et al., 1995, 1996 ; Tessier et al., 1994). Notons que la liposolubilité du chlorure de méthylmercure est faible, voire très faible, surtout si la comparaison est établie avec des composés de synthèse comme les insecticides organochlorés ($K_{O/W}$ du DDT $> 0,9.10^6$) ; le complexe hydroxylé est par contre nettement hydrosoluble. L'interprétation des fortes capacités de bioaccumulation du MeHg à partir de sa liposolubilité, très souvent mentionnée dans la littérature scientifique, est donc erronée. L'organotropisme de cette forme chimique chez les poissons et les mammifères est en accord avec cette affirmation : le MeHg ne s'accumule pas préférentiellement dans les tissus graisseux. Par contre, comme l'ont montré des mesures de flux au travers de bicouches phospholipidiques artificielles, la diffusion passive des espèces HgCl_2 et surtout CH_3HgCl est nettement favorisée par rapport aux complexes hydroxylés (Delnomdedieu et al., 1989 ; Girault et al., 1997). La très rapide complexation du MeHg dans les compartiments intracellulaires (propriété thioloprive¹³ par exemple) permet le maintien d'un gradient de concentration de part et d'autre de la membrane plasmique et, conjointement, un flux diffusif vers les compartiments cytoplasmiques, conduisant *in fine* à une bioaccumulation importante.

I-3.1.b : Séquestration et excrétion du mercure par les organismes aquatiques.

Une fois dans l'organisme, les caractéristiques physico-chimiques des formes et des espèces chimiques du mercure vont déterminer le devenir du métal. Dans le sang, le mercure inorganique HgII se retrouve principalement lié aux protéines du plasma alors que le MeHg est majoritairement fixé sur les groupements SH des molécules d'hémoglobine, à l'intérieur des globules rouges, chez les poissons et mammifères (Boudou et Ribeyre, 1983 ; Giblin et Massaro, 1973 ; Wiener et al., 2002), ou sur les molécules d'hémocyanine chez les

¹³ Thiolooprive : affinité pour les groupements thiols (SH).

invertébrés aquatiques (Bjerregaard et Christensen, 1993). Le compartiment sanguin, en plus de représenter un premier réservoir de stockage, assure le transport et la distribution du mercure au sein des différents tissus et organes, en relation avec de nombreux facteurs : importance de l'irrigation ("offre passive"), propriétés des barrières d'interface, abondance et accessibilité des sites de complexation, ... (Laporte, 1997).

L'organotropisme du Hg est, dans un premier temps, conditionné par la voie d'exposition de l'organisme. Chez les poissons par exemple, après contamination expérimentale *via* la voie directe, les branchies et le muscle présentent les plus fortes concentrations. Au contraire, après contamination par la voie trophique, la bioaccumulation dans les branchies est faible, alors que le foie, le cerveau et le tissu musculaire présentent des concentrations élevées et similaires (Gonzalez et al., 2005 ; Simon et Boudou, 2001). Conjointement, la forme chimique du métal influence fortement la distribution de ce dernier dans l'organisme : le MeHg est principalement stocké dans le tissu musculaire et le cerveau, le mercure inorganique se retrouvant dans les organes "épurateurs" : foie et reins (Boudou et Ribeyre, 1997a). Selon le critère de bioaccumulation pris en compte, l'importance des compartiments tissulaires varie fortement : par exemple, compte-tenu de sa biomasse relative, le muscle squelettique (en moyenne 60 % du poids des poissons) représente le réservoir de stockage privilégié du MeHg, avec des teneurs relatives ($Q_{\text{Hg-muscle}}/Q_{\text{Hg-organisme entier}}$) pouvant atteindre 80 % (Boudou et Ribeyre, 1997a).

De manière générale, dans le cytosol, il existe un grand nombre de composés possédant des groupements thiols (métallothionéines, glutathion, acides aminés libres, ...), capables de fixer les composés mercuriels, ainsi que différents organites cellulaires capables de séquestrer le métal (granules, lysosomes, ...). Au niveau de ces différents mécanismes de séquestration, la forme inorganique du mercure apparaît plus apte à être prise en charge. Citons pour exemple le cas des métallothionéines (MTs), petites protéines hydrosolubles de 4 à 7 kDa, riches en cystéine (30 % des acides aminés), responsables de la séquestration d'environ 20 % du mercure présent dans la fraction cytosolique, après exposition à du mercure inorganique (Baudrimont et al., 1997). Plusieurs auteurs considèrent que les MTs sont incapables de fixer la forme méthylée du mercure, l'encombrement stérique conféré par le groupement CH_3 gênant la fixation de ce composé au niveau des clusters α et β de la protéine (Chen et al., 1973). Toutefois, les travaux récents de Leiva-Presa et al. (2004) ont démontré *in vitro* la fixation du MeHg sur différentes isoformes de MT de mammifères, avec un déplacement total ou partiel du zinc.

La forme organique du mercure apparaît le plus souvent liée à des molécules de transport, ne retirant rien à sa toxicité et permettant sa redistribution au niveau de l'organisme. Le MeHg est principalement transféré vers le tissu musculaire, comme cela a été démontré lors d'études expérimentales de décontamination après exposition de poissons par la voie directe ou trophique au MeHg : après suppression des apports exogènes, plusieurs organes comme les branchies ou le foie éliminent rapidement le métal accumulé (organes "donneurs"), mais ce dernier se retrouve majoritairement dans le muscle, qui se comporte comme un organe "receveur", avec de ce fait de fortes potentialités de transfert vers les organismes prédateurs, homme y compris (Boudou et Ribeyre, 1985, 1997a). Notons que cette capacité du muscle à stocker le MeHg est considérée par plusieurs auteurs comme un processus de défense à l'égard des risques toxicologiques qui pourraient se manifester dans d'autres organes, comme le cerveau par exemple (Wiener et Spry, 1996). Nos travaux menés sur le poisson-zèbre (*Danio rerio*) après contamination trophique par le MeHg et en utilisant les outils de la Biologie moléculaire pour analyser les effets sur l'expression d'un ensemble de gènes dans trois organes (foie, cerveau, muscle), tendent à nuancer, voire contredire, cette interprétation (voir Chap. V).

Il existe dans l'organisme une voie de dégradation du MeHg. De nombreuses études ont démontré la capacité du foie à déméthyliser le mercure organique (Jackson, 1998 ; Komsta-Szumaska et al., 1983 ; Wiener et al., 2002). Une fois sous sa forme inorganique, le métal peut être pris en charge au niveau des différents mécanismes de séquestration et/ou d'excrétion cités ci-dessus (MTs, lysosomes, ...), auxquels il faut ajouter dans cet organe, un mécanisme lié à la présence d'un autre élément : le sélénium. La formation de complexes séléno-mercures dans les cellules hépatiques, ainsi que leur participation à la séquestration et à l'élimination du métal par la voie biliaire, ont été démontrées chez plusieurs espèces (Jackson 1998 ; Loumbourdis et Danscher, 2004). Par exemple, plus de 85 % du mercure présent dans le foie de mammifères marins est sous forme de mercure inorganique, associé à du sélénium (Dietz et al., 1990 ; Scheuhammer et al., 1998 ; Wiener et al., 2002).

Outre la forme chimique du métal, une multitude de facteurs biologiques peuvent influencer les niveaux et les cinétiques d'accumulation du Hg par les organismes aquatiques : la reproduction, le sexe, la taille et l'âge des individus, le régime alimentaire, ... Si on se réfère aux études menées sur des populations de poissons amazoniens, l'accumulation du Hg en fonction de la taille des individus est rarement linéaire (Durrieu et al., 2005 ; Roulet et al., 1999 ; Roulet et Maury-Brachet, 2001). Les nombreux changements de régimes alimentaires et d'habitats qui peuvent survenir au cours des différents stades de développement du poisson

entraînent des modifications des conditions d'exposition au Hg (Junk, 1997 ; Roulet et al., 1999). De plus, dans cette région, la détermination de l'âge des poissons est rendue difficile par l'absence de saisons marquées et la taille permet une estimation indirecte de la durée de vie. Rappelons que les variations de température sont à l'origine de marques nettes et régulières de lecture ou marques de croissance sur les structures dures des poissons : otolithes, écailles, opercules, ... (Meunier et al., 1994). Toutefois, l'utilisation des critères biométriques (longueur standard/poids), en absence de la détermination de l'âge lors de la comparaison des niveaux de contamination des poissons entre différents sites, doit être effectuée avec précaution. En effet, le taux de croissance peut fluctuer en fonction des conditions environnementales d'un site à un autre, conduisant par exemple à des populations de même taille, mais d'âge et donc de durée d'exposition au Hg différents (Simoneau et al., 2005). Il faut également noter que cette différence de croissance peut générer des phénomènes de biodilution du mercure.

Bien que la bioaccumulation préférentielle du MeHg et les conditions environnementales régnant en Guyane et en Amazonie brésilienne (fond géochimique important, présence de zones favorables à la méthylation, ...) soient susceptibles d'expliquer l'accumulation de quantités importantes de MeHg dans les organismes aquatiques, les facteurs de bioconcentration ($[\text{MeHg}]_{\text{poisson}}/[\text{MeHg}]_{\text{eau, phase dissoute}}$) déterminés pour plusieurs espèces carnivores peuvent atteindre plusieurs dizaines de millions (Boudou et al., 2005) et ne peuvent être expliqués par une approche limitée à l'échelle de l'organisme. Il faut intégrer les processus de transferts trophiques du mercure le long des chaînes alimentaires aquatiques, désignés sous le nom de bioamplification.

I-3.2 : LA BIOAMPLIFICATION DU MERCURE LE LONG DES RESEAUX TROPHIQUES AQUATIQUES GUYANAIS ET AMAZONIENS.

Le processus de bioamplification concerne quasi-exclusivement la forme méthylée du mercure (Boudou et Ribeyre, 1997a ; Jackson, 1998 ; Meili, 1991 ; Morel et al., 1998 ; Wiener et al., 2002). On peut considérer qu'il a été mis en évidence pour la première fois lors de l'intoxication au MeHg des habitants de la baie de Minamata au Japon (1953-1960). Les rejets industriels de mercure dans cet écosystème marin côtier entraînent l'intoxication de plus de 5000 personnes, *via* la consommation des produits de la pêche. Le mercure a été rejeté avec les eaux résiduelles de l'usine de la compagnie Chisso, fabricant différents composés organiques de synthèse, notamment de l'acétaldéhyde et du chlorure de vinyle, en utilisant du mercure comme catalyseur. Ces rejets ont conduit, par le phénomène de dilution, à des

concentrations relativement faibles dans la colonne d'eau de la baie réceptrice et à des accumulations beaucoup plus importantes dans les strates superficielles des sédiments, après complexation par les matières en suspension et dépôts des particules sur le fond. Une partie de ce mercure a été transformée en MeHg *via* les bactéries sédimentaires et cette forme chimique s'est ensuite accumulée dans les organismes situés à la base des réseaux trophiques et transférée, par le biais des relations "proies-prédateurs", vers les espèces situées au sommet des chaînes alimentaires (poissons, crustacés, mammifères marins). Les analyses réalisées sur de nombreuses espèces de poissons carnivores ont révélé des niveaux de bioaccumulation extrêmement élevés, dépassant dans certains échantillons 200 mg/kg (poids frais), soit environ 400 fois la norme de consommation actuellement définie par l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S. : 0,5 mg/kg, pf) (Ellis, 1989 ; Takizawa, 1979). Cet exemple japonais, renforcé par d'autres études menées sur d'autres contaminants organiques rémanents (insecticides organochlorés par exemple), a révélé les conséquences tout à fait spectaculaires que pouvait générer la bioamplification et les risques encourus par les populations humaines lorsqu'elles se nourrissent à partir de poissons situés au sommet des réseaux trophiques. Il s'agissait là de processus totalement inconnus à l'époque, résultant de mécanismes complexes mis en jeu à l'échelle globale des systèmes écologiques. Par la suite, de nombreux autres cas de bioamplification ont été mis en évidence pour le mercure : citons les exemples des lacs du Wisconsin et du Nord-Québec soumis à des dépôts atmosphériques de HgII (Lucotte et al., 1999 ; Watras et al., 1994) et de la région côtière Est de l'Australie, soumise à des rejets anthropiques de mercure (Francesconi et Lenanton, 1992). Dans tous les cas, plus de 70 % du mercure accumulé dans le tissu musculaire des poissons situés en fin de réseau trophique est sous forme méthylée (Bloom, 1992 ; Boudou et Ribeyre, 1997a).

Le phénomène de bioamplification s'explique par les propriétés physico-chimiques du MeHg. Comme nous l'avons vu précédemment, sa biodisponibilité, sa rémanence et ses capacités d'absorption au travers des barrières biologiques, notamment la paroi du tractus digestif, conduisent à une accumulation importante du métal au sein des organismes situés à la base des chaînes alimentaires (organismes autotrophes unicellulaires). Par la suite, l'efficacité des transferts cumulatifs entre les proies et les prédateurs (85 % du MeHg ingéré traverse la paroi intestinale des poissons - Boudou et Ribeyre, 1997a ; Hall et al., 1997), le stockage de cet organomercuriel dans les compartiments musculaires avec une très faible efficacité d'élimination, conduisent à des concentrations croissantes au fur et à mesure que l'on progresse le long des réseaux trophiques (Fig. 22).

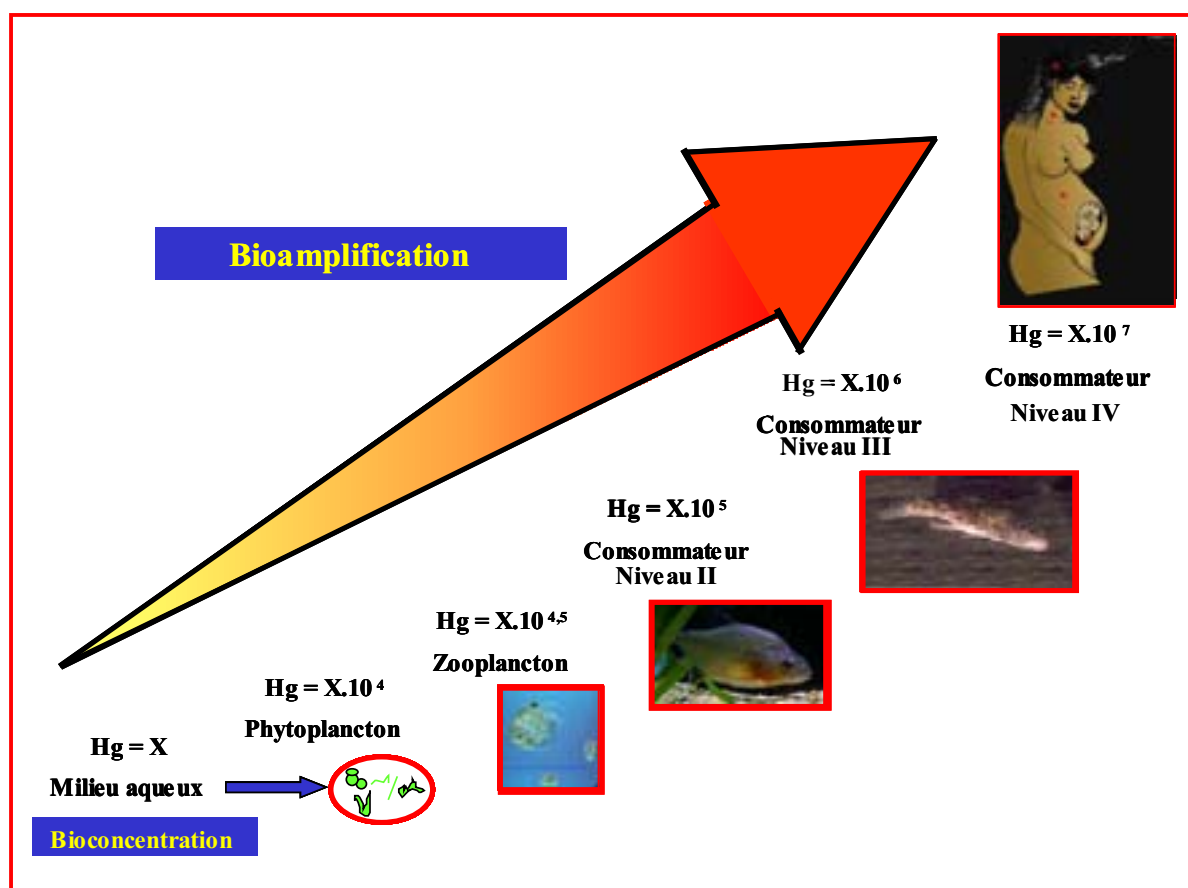


Figure 22 : Schéma de la bioamplification du méthylmercure le long des réseaux trophiques aquatiques et potentialités de transfert vers les populations humaines, représentées par la femme enceinte eu égard aux risques de contamination du fœtus (adapté de Laurier, 2001 et Roulet, 2004).

En règle générale, dans les biocénoses aquatiques, le seston (particules et phytoplancton de petite taille) est le maillon qui présente le coefficient de bioconcentration le plus important par la voie directe, le rapport de concentration entre ce maillon et la colonne d'eau étant de l'ordre de $10^4/10^5$ (Bowles et al., 2001 ; Watras et al., 1998). Une part importante du mercure est adsorbée à la surface des organismes, le MeHg étant majoritairement accumulé dans le compartiment cytoplasmique (Mason et al., 1996). Ensuite, comme l'ont montré plusieurs études expérimentales (Boudou et Ribeyre, 1985 ; Mason et al., 2002), les transferts cumulatifs vers les niveaux trophiques supérieurs reposent sur l'absorption du MeHg, dont les teneurs relatives par rapport au Hgtotal (Hg inorganique + organique) augmentent au fur et à mesure que le niveau trophique des espèces s'accroît : 15% pour le phytoplancton, 30% pour le zooplancton et 95% pour les poissons (Watras et Bloom, 1992). Cette prépondérance croissante du MeHg le long des réseaux trophiques est illustrée sur la Fig. 23, à partir des données recueillies dans un lac suédois (Meili, 1997) : dans le

compartiment sédimentaire et dans la colonne d'eau, le mercure est majoritairement sous forme inorganique ; à la base des réseaux trophiques (bactério et phytoplancton), l'accumulation du MeHg devient prépondérante, *via* la voie directe d'exposition ; ensuite, au fur et à mesure que l'on se rapproche du sommet des chaînes alimentaires, le MeHg représente la quasi-totalité du métal stocké dans les organismes, avec une très forte prépondérance des apports par la voie trophique.

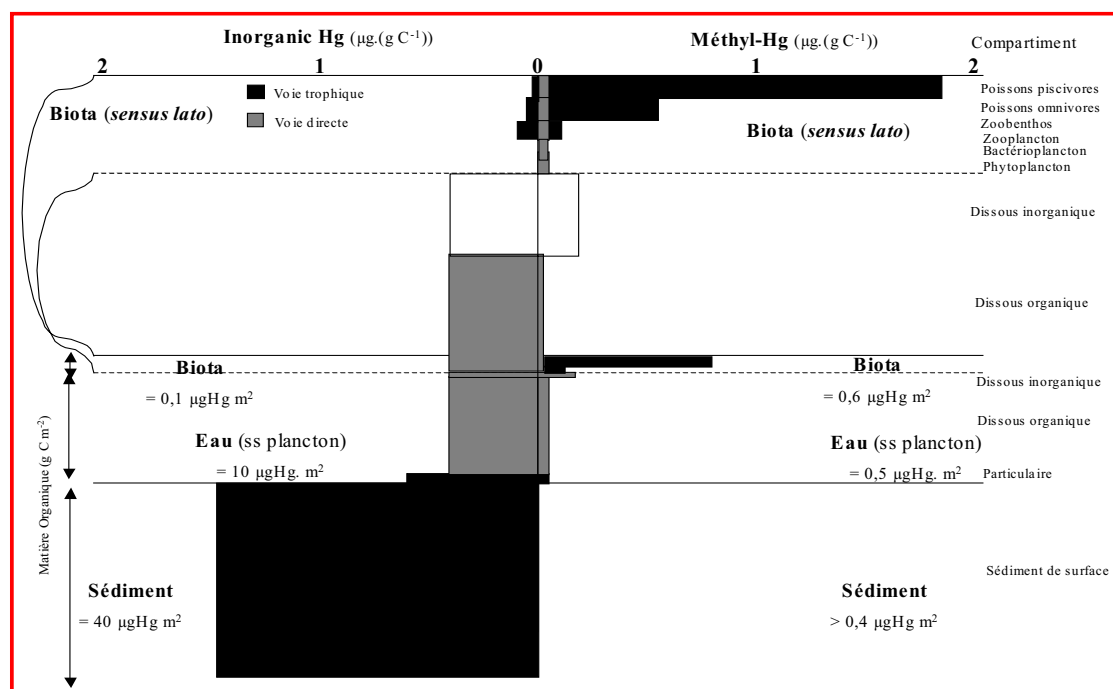


Figure 23 : Bilan de masse teneurs relatives en mercure inorganique et méthylmercure des différents compartiments abiotiques (eau, sédiment) et des réseaux trophiques d'un lac suédois (d'après Meili et al., 1997, modifié).

De même, le bilan de masse établi par Watras et al. (1994) à l'échelle du lac "Little Rock", dans l'Etat du Wisconsin (USA), indique que la teneur du mercure total accumulé dans le compartiment "poissons" (0,2 g) représente environ 70 % de la quantité totale estimée dans l'ensemble de la colonne d'eau de l'écosystème (0,3 g) ; pour le MeHg, la teneur dans les poissons est environ 50 fois plus grande que celle estimée dans la colonne d'eau (0,19 g et 0,04 g, respectivement), cette forme chimique représentant plus de 95 % du métal bioaccumulé (Fig. 24).

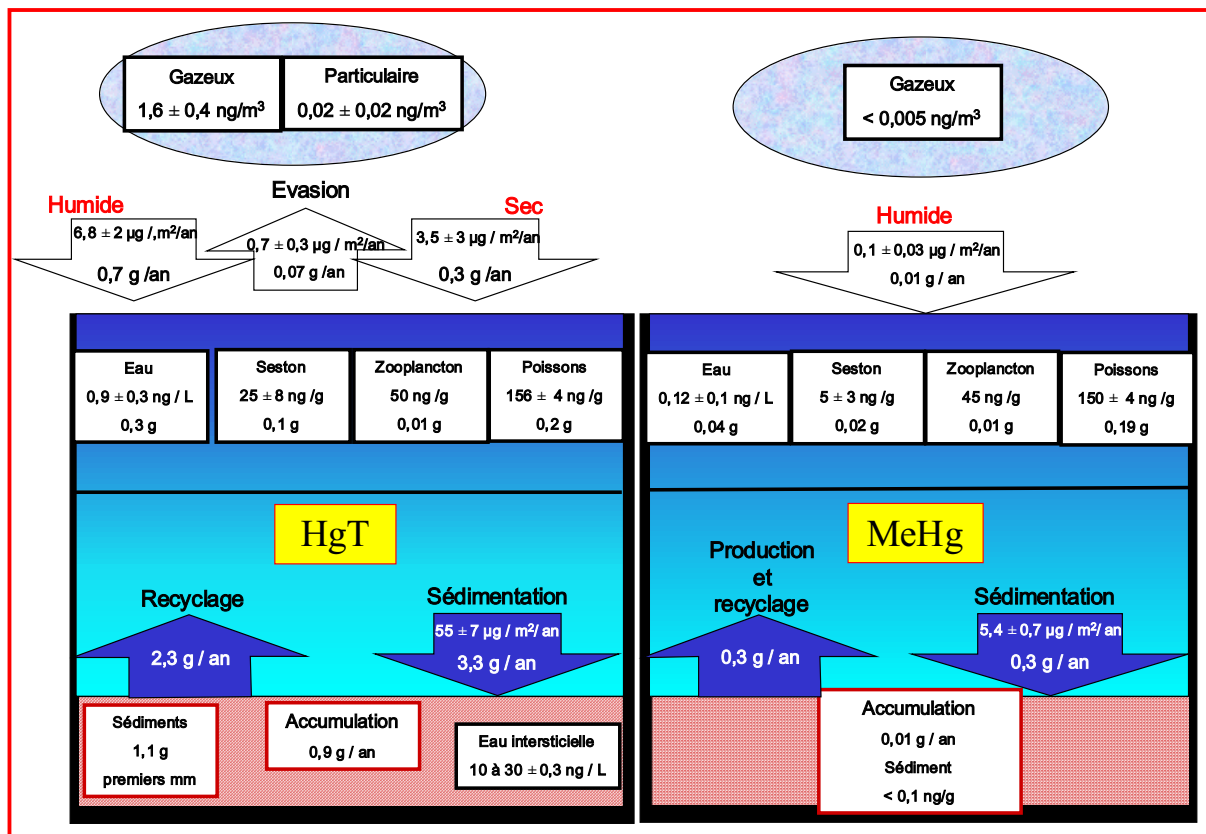


Figure 24 : Bilan de masse du mercure total (HgT) et du méthylmercure (MeHg) au sein des différents compartiments biotiques et abiotiques du Lac de Little Rock (Wisconsin, USA) (d’après Watras et al., 1994, modifié).

En Guyane, aucune étude approfondie n’a été menée sur la bioamplification du MeHg le long des réseaux trophiques aquatiques. Le manque de connaissances et la complexité des biocénoses guyanaises rendent difficile l’étude de ce processus. En effet, les données disponibles sur les habitudes alimentaires des différentes espèces sont peu précises, voire inexistantes (notamment pour les invertébrées benthiques peu étudiés en Amazonie). De plus, la majorité de ces espèces sont opportunistes et voient leur régime alimentaire varier en fonction de la disponibilité des aliments (Roulet et Maury-Brachet, 2001 ; Winemiller et al., 2005), modifiant ainsi la structure verticale (longueur) et/ou horizontale (changement de proies pour un même niveau trophique) des chaînes alimentaires. Or, au regard des nombreuses études menées en milieu tempéré ou boréal, toute modification de la structure des réseaux trophiques est susceptible d’engendrer une modification du processus de bioamplification et *in fine* des concentrations mesurées dans les organismes situés en fin de chaîne alimentaire (Cabana et al., 1994 ; Meili, 1991).

D’autre part, peu de mesures visant à déterminer la fraction méthylée du métal ont été effectuées sur les différents organismes composant les premiers maillons des réseaux

trophiques guyanais et amazoniens. A notre connaissance, les seules données disponibles concernent le périphyton et zooplancton qui se développent dans les plaines inondées de la région du Tapajós, en Amazonie brésilienne : le MeHg représente en moyenne 1.5 à 8 % et 15 à 70 % du HgT accumulé dans ces deux niveaux trophiques, respectivement (Roulet et al., 2000).

Toutefois, en se basant sur les données relatives aux niveaux de contamination par le HgT de plusieurs compartiments des biocénoses aquatiques de la rivière Leblond, en amont du barrage de Petit-Saut, une augmentation des concentrations le long des différents maillons, laissant supposer une bioamplification du MeHg, a été observée lors de la Phase I du Programme "Mercure en Guyane". Les concentrations en HgT mesurées dans les poissons herbivores sont jusqu'à 500 fois inférieures à celles observées dans les poissons piscivores (Durrieu et al., 2005 ; Fréry et al., 2001 ; Roulet et Maury-Brachet, 2001).

Au stade actuel des données disponibles, les processus de bioaccumulation et de bioamplification de la forme méthylée du mercure en Guyane française conduisent à des concentrations en MeHg élevées dans le tissu musculaire des espèces piscivores, très souvent supérieures à la norme de consommation établie par l'O.M.S. : 0.5 mg.kg⁻¹ sur la base du poids frais du muscle, ou 2.5 mg.kg⁻¹, sur la base du poids sec. Les poissons piscivores occupent une place importante dans l'alimentation des populations amérindiennes qui vivent le long des fleuves (Fréry et al, 2001) et ils représentent ainsi une source importante de MeHg pour ces communautés (Boudou et al., 2005).

I-4 : IMPREGNATION ET CONTAMINATION DES POPULATIONS HUMAINES DE GUYANE FRANÇAISE.

Dans le contexte guyanais, deux types d'exposition des populations humaines existent actuellement : celle des travailleurs sur les sites d'orpaillage et dans les comptoirs d'or, par inhalation de vapeur de mercure élémentaire (Hg⁰), et celle des populations qui se nourrissent essentiellement des produits de la pêche, source de MeHg.

I-4.1 : EXPOSITION AUX VAPEURS DE MERCURE.

Sur les chantiers d'orpaillage, l'amalgame "or-mercure" est chauffé afin de séparer les deux métaux. Sur la totalité des sites clandestins, aucune précaution n'est prise quant à la protection et à l'exposition des garimpeiros aux vapeurs de mercure générées par ce procédé : rappelons que 87 % du mercure présent dans l'amalgame est volatilisé et donc susceptible d'être inhalé (Pfeiffer et Lacerda, 1988). Les orpailleurs ne sont pas les seuls travailleurs

exposés à ces vapeurs toxiques ; les ouvriers dans les comptoirs d'or, où s'effectue le raffinage du métal précieux par un deuxième traitement thermique, sont également exposés à des concentrations élevées de mercure gazeux élémentaire (Hg°), mais aussi réactif (Hg^{2+}) et particulaire (HgP) (Hall et al., 1991 ; Mason et Morel, 1993). Par exemple, les concentrations en Hg dans l'air, mesurées dans des comptoirs d'or brésiliens, sont généralement supérieures à $50 \mu\text{gHg.m}^{-3}$ (W.H.O., 1976), maximum autorisé par la norme internationale d'exposition pour les travailleurs (Lacerda et Salomons, 1998). En Guyane, le constat récent d'une intoxication professionnelle mercurielle dans un comptoir d'or, à Cayenne, a conduit à une fermeture par arrêté préfectoral de la quasi-totalité des sites (4 comptoirs sur 5). Une évaluation métrologique réalisée par l'Institut National d'Etude des Risques (INERIS) à l'intérieur des comptoirs a révélé des concentrations de Hg plus de 40 fois supérieures à la norme de $50 \mu\text{g.Hg.m}^{-3}$. Aucune campagne de mesures (air, poussières, cheveux) n'a été réalisée à ce jour dans les zones situées à la périphérie de ces comptoirs ; des analyses vont être menées par la Direction de la Santé et du Développement Social de la Guyane (DSDS).

L'intoxication des garimpeiros sur les sites d'orpaillage *via* les vapeurs de Hg° peut se manifester par des troubles respiratoires et de fortes fièvres (pneumonie chimique), pouvant être accompagnés de manifestations gastro-intestinales, de douleurs musculaires et d'atteintes rénales lors d'une exposition aiguë. Dans le cas d'une exposition chronique (cas les plus fréquents), les systèmes nerveux central et périphérique sont les principales cibles du métal, entraînant des tremblements, une irritabilité accrue, une constriction du champ visuel et la sensation d'un goût métallique dans la bouche. Des lésions rénales, des gingivites et stomatites peuvent également être observées (Boudou et al., 2006 ; Lauwerys, 2000 ; Santos, 2001). En Guyane, du fait de la clandestinité de la quasi-totalité des exploitations aurifères utilisant la procédure d'amalgamation sans recyclage du Hg° , aucune évaluation du taux d'imprégnation des populations d'orpailleurs et raffineurs n'a été conduite à ce jour. Toutefois, si on se réfère aux études menées au Surinam et au Brésil (Cleary et al., 1994 ; de Kom, 2001 ; Malm et al., 1991), l'exposition de ces populations en Amazonie est importante, les taux d'excrétion urinaire de mercure étant proches ou supérieurs à la norme biologique définie pour les travailleurs de $35 \mu\text{gHg/g}$ de créatinine (ACGIH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists) : $27,5 \mu\text{g/g}$ chez des orpailleurs surinamiens et jusqu'à $79 \mu\text{g/g}$ chez des raffineurs brésiliens. Toutefois, les symptômes de l'intoxication mercurielle sont souvent confondus avec ceux provenant du paludisme ou d'autres maladies tropicales, voire de l'alcoolisme (Veiga, 1997).

I-4.2 : EXPOSITION AU MEHG DES POPULATIONS VIA LA CONSOMMATION DE POISSONS.

Les différentes études menées sur la population guyanaise (Cordier et al., 1998 ; Cordier et al., 2001 ; Fréry et al., 2001 ; Quenel et al., 2004) ont montré que les communautés amérindiennes Wayana et Wayampi, vivant dans les zones amont des fleuves Maroni et Oyapock, présentent les taux d'imprégnation les plus élevés (Fig. 25). Selon les mesures de HgT effectuées dans les cheveux sur un échantillon important de la population de trois villages du Haut-Maroni (Twenké, Kayodé et Antécume-Pata) (Fréry et al., 2001), plus de 64 % des adultes et 47 % des enfants se situent au-dessus de la norme de 10 µgHg/g définie par l'O.M.S au delà de laquelle peut exister un risque d'atteinte neurologique chez l'enfant ; au-delà de 50 µgHg/g, 5 % de la population peut présenter des signes cliniques d'intoxication (Fig. 26). Pour des niveaux d'imprégnation compris entre 10 et 20 µgHg/g chez la mère, des effets toxiques peuvent être observés sur le fœtus au cours des 2^{ème} et 3^{ème} trimestres de gestation, avec des risques d'atteinte neurologique couplés avec des retards de croissance et de développement. Les enquêtes nutritionnelles menées en parallèle ont montré le maintien dans ces populations des habitudes alimentaires traditionnelles, basées sur la pêche et la chasse. Ces habitudes sont responsables d'une consommation quotidienne importante de poissons (300 g de chair de poisson par individu et par jour en moyenne), constituant le principal apport de MeHg mais aussi, et ce point est extrêmement important en terme de santé publique, de protéines, d'acides gras essentiels et de vitamines. Les analyses effectuées sur les différentes espèces de poissons consommées par ces populations amérindiennes du Haut-Maroni indiquent que 75 % des apports en MeHg seraient assurés par seulement quatre espèces piscivores (Fréry et al., 2001). Ces résultats conduisent actuellement à la mise en place en Guyane, à l'initiative de la DSDES, de campagnes d'information/recommandation auprès des communautés amérindiennes, afin de limiter la consommation des espèces de poissons carnivores/piscivores par les individus les plus sensibles, notamment les femmes enceintes et allaitantes et les jeunes enfants.

La Figure 27 résume les principales étapes du transfert du mercure depuis les sources jusqu'aux populations humaines en Guyane, avec les deux processus clefs que sont la méthylation du HgII et la bioamplification le long des chaînes alimentaires aquatiques.

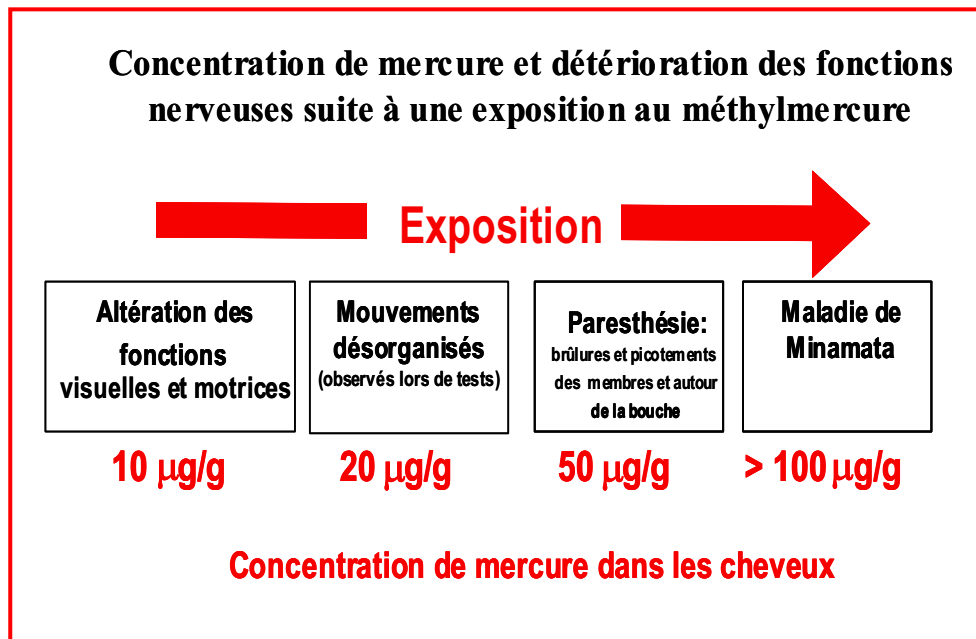
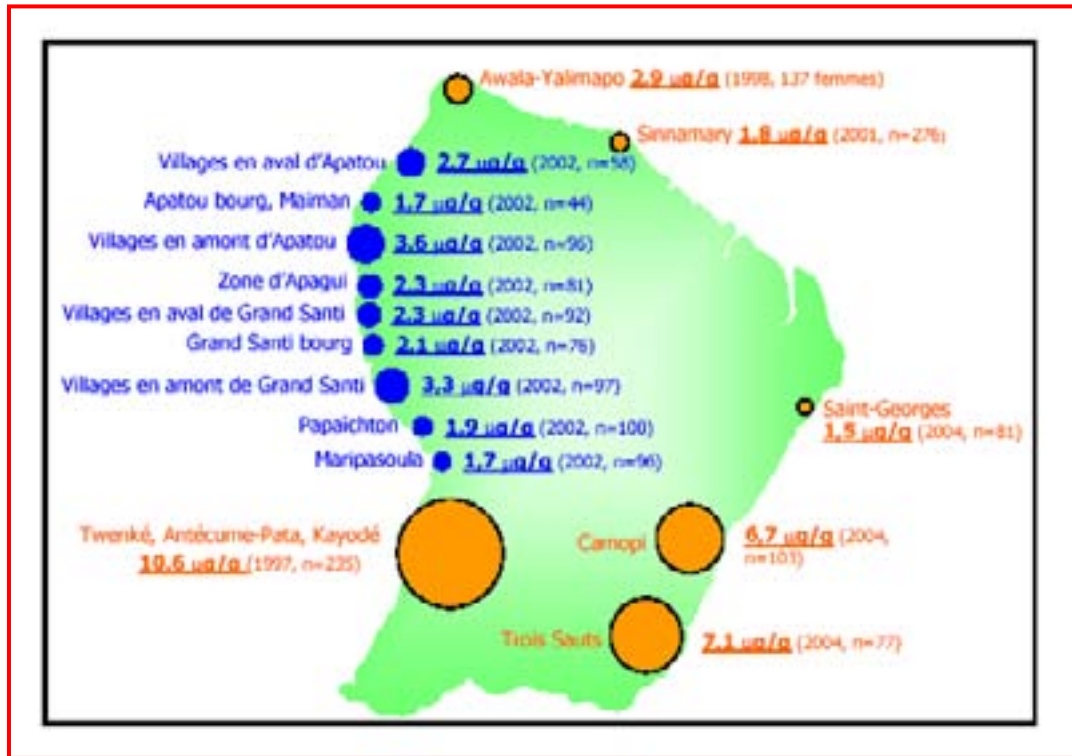


Figure 26 : Schéma illustratif des effets doses-dépendants du méthylmercure sur l'organisme humain (d'après Megler et Lebel, 2001 ; modifié).

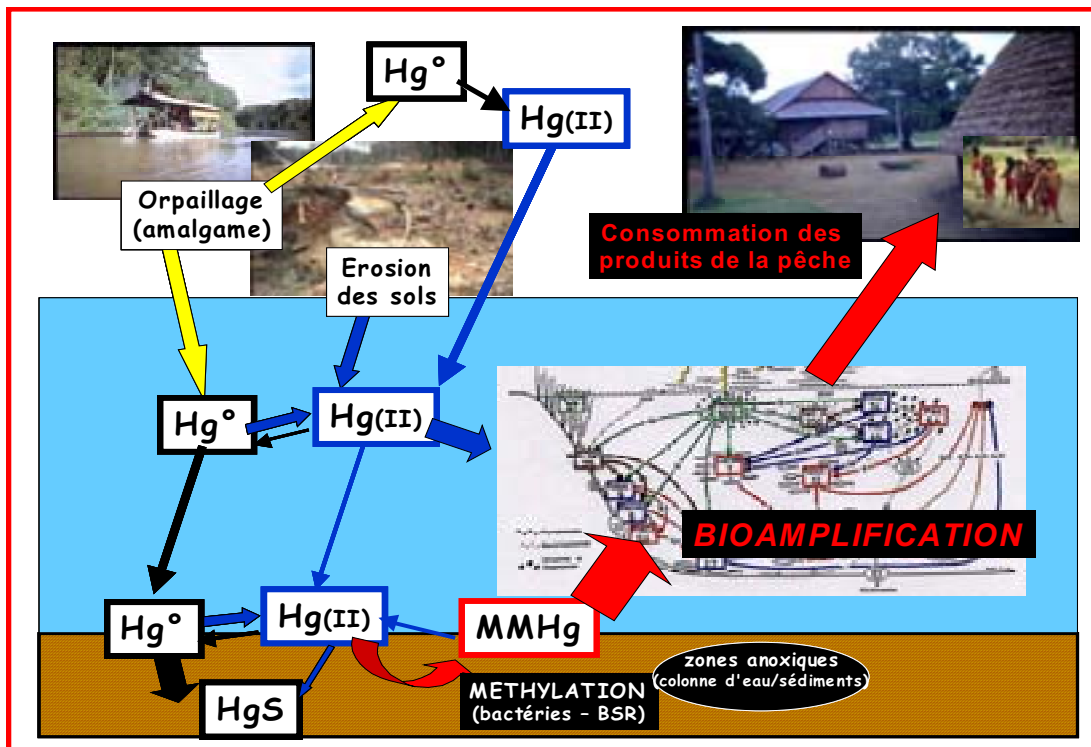


Figure 27 : Cycle biogéochimique du mercure dans les écosystèmes guyanais, aboutissant à l'exposition des populations humaines (d'après Boudou et al., 2006).

L'intoxication au MeHg chez l'adulte se traduit par des troubles du système nerveux central, entraînant des baisses de performance sur des tests mesurant la coordination et la rapidité des mouvements fins, ainsi que la perte de sensibilité aux contrastes visuels (Silva et al., 2004). Ces effets sont détectés dès que les taux d'imprégnation atteignent des valeurs de l'ordre de $6 \mu\text{g/g}$ de mercure dans les cheveux et suivent une relation dose-effet, aboutissant à des signes cliniques graves pour de fortes valeurs d'imprégnation (paresthésie, troubles de l'équilibre et de la marche, réduction du champ visuel, ...) (Boudou et al., 2006 ; Cordier et al., 2001 ; Counter et al., 1998). Rappelons que le MeHg franchit aisément les barrières biologiques, rendant l'intoxication de la mère dangereuse pour le fœtus lors de la grossesse, ainsi que pour le nouveau-né durant la phase d'allaitement (Davidson et al., 1998 ; Grandjean et al., 1997 ; Kjellstöm et al., 1989 ; Mergler et Lebel, 2001).

Chez l'enfant, l'exposition prénatale et/ou postnatale au MeHg se traduit également par des effets dose-dépendants, pouvant aller de simples retards de langage et de marche (Cox et al., 1989 ; Marsh et al., 1987) à des cas de malformations et de sévères retards mentaux, tels que ceux décrits lors de l'intoxication de Minamata au Japon (cf. Cordier, 2001). Les études menées sur de grandes cohortes d'enfants exposés lors de la grossesse à des concentrations maternelles en MeHg dans les cheveux avoisinant les $6 \mu\text{g/g}$, en Nouvelle-Zélande (Kjellstöm

et al., 1989), aux îles Féroé (Grandjean et al., 1997 ; Murata et al., 2004) et aux Seychelles (Myers et al., 2003), afin d'évaluer les effets de faibles niveaux d'exposition, ont montré dans deux cas sur trois (Nouvelle-Zélande et Féroé), des baisses significatives de performances dans le langage, l'attention, la mémoire verbale et, dans une moindre mesure, le temps de réaction et l'organisation visuospatiale.

Les études réalisées sur des enfants amérindiens d'Amazonie (Guyane et Brésil), *via* des tests adaptés au contexte culturel de ces populations (les tests n'ont concerné que les performances motrices, les capacités de mémoire, d'attention et d'organisation visuospatiale), ont donné des résultats semblables à ceux obtenus aux Iles Féroé (Cordier et al., 2002 ; Grandjean et al., 1999). De légers déficits de l'organisation visuospatiale et de la motricité, augmentant avec l'exposition au MeHg, ont été observés. Il est important de signaler que ces résultats ne mettent en évidence aucune relation entre les taux de MeHg de la mère et d'éventuelles malformations du nouveau-né, similaires à celles reportées lors de l'intoxication de Minamata, où, il faut le rappeler, les concentrations mesurées dans les cheveux de la mère pouvaient atteindre 700 µgHg/g (Ui, 1971).

Mentionnons enfin que la problématique du mercure et des risques que ce métal peut engendrer au niveau des populations humaines, principalement à partir de la consommation d'espèces aquatiques carnivores (marines et d'eau douce), revêt une importance croissante dans de nombreux pays, notamment aux Etats-Unis. Dans ce contexte, une étude a été récemment publiée dans "Environmental Health Perspectives" (Trasande et al., 2005), indiquant que, sur la base des dosages de Hg effectués sur des échantillons de sang, entre 316 000 et 637 000 nouveaux nés auraient une concentration de Hg dans leur cordon ombilical supérieure à 5,8 µgHg/L, niveau d'accumulation associé à une diminution significative du niveau d'intelligence (QI). Les auteurs considèrent que cette incidence conduirait à une diminution très significative de la productivité économique à l'échelle de la nation américaine, qui se traduirait par une perte moyenne de ressources estimée à 8,7 milliards de dollars par an !!!

Chapitre II

Bases méthodologiques pour l'étude intégrée de l'exposition au mercure des réseaux trophiques du *continuum* de Petit-Saut

II- 1 : PRESENTATION DES DIFFERENTS SITES D'ETUDE.

II- 1.1 : HISTORIQUE DE LA CONSTRUCTION DU BARRAGE.

Depuis 1975 et la nationalisation de l'électricité en Guyane, la demande énergétique de ce département français n'a cessé de croître (Horeau, 1996 ; Richard, 1996). Jusqu'au début des années 1990, l'essentiel de la production électrique était assuré par des centrales thermiques et des turbines à combustion, fonctionnant respectivement au fioul lourd et au gasoil. Notons que seules les villes du littoral guyanais étaient desservies par ces centrales, les quelques villages situés à l'intérieur des terres assurant leur propre production *via* des microcentrales hydroélectriques ou des panneaux solaires (Horeau, 1996). L'important accroissement de la population (25 000 habitants en 1946 ; 180 000 en 2000), l'augmentation du taux d'équipement des foyers, auxquels il faut ajouter la demande élevée et constante en électricité du Centre Spatial Guyanais (C.S.G.) de Kourou (20 % de la consommation totale), ont généré une envolée de la demande énergétique, qui obligea les élus locaux et la direction d'Electricité de France (E.D.F.) à envisager une augmentation de la capacité de production. L'énergie hydroélectrique apparut alors comme la solution la plus adaptée au contexte économique guyanais, notamment de par sa souplesse et sa garantie de production. En effet, malgré la demande énergétique croissante, les besoins en électricité de la Guyane restaient relativement faibles, la consommation annuelle moyenne individuelle étant de 2888 kWh contre 6926 kWh en métropole (Richard, 1996). De plus, la situation géographique de ce département français interdisait toute exportation des surplus de production : la Guyane est entourée par deux pays, le Surinam et le Brésil, possédant leurs propres moyens de production électrique (barrage de Brokopongo au Surinam et barrages de Balbina et Tucurú au Brésil). Notons également la prise en compte dans cette décision des faibles coûts de production de l'énergie hydroélectrique à moyen/long terme, permettant l'abaissement de 30 % du prix de revient du kWh, auquel il faut ajouter l'économie de 120 000 tonnes de fioul par an (Horeau, 1996).

Le site de Petit-Saut, sur le fleuve Sinnamary, un des plus importants fleuves de Guyane avec le Maroni et l'Oyapock, a été retenu pour l'installation de l'ouvrage hydroélectrique. Le fleuve Sinnamary prend sa source dans la partie centrale de la Guyane et s'écoule sur 245 km, en direction du nord vers l'océan Atlantique (Fig. 28). Son bassin-

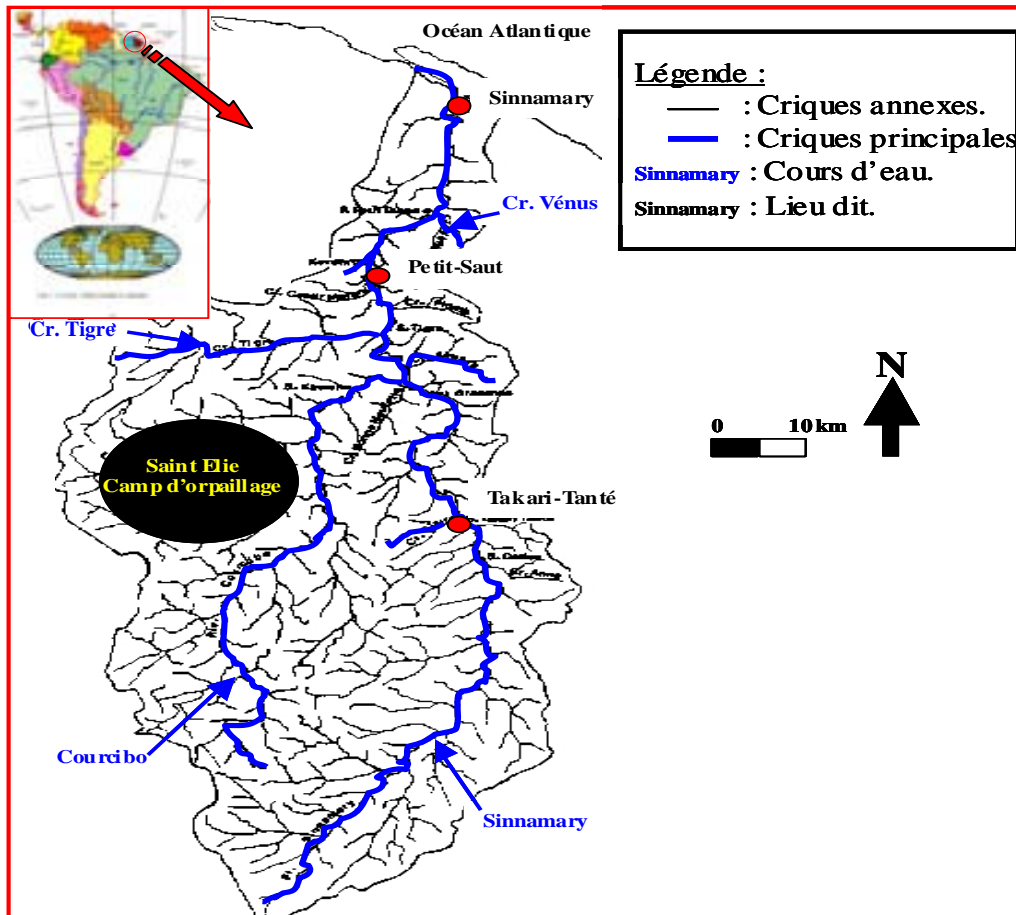


Figure 28 : Réseau hydrographique du bassin-versant du fleuve Sinnamary (d'après Richard, 1996 ; modifié).

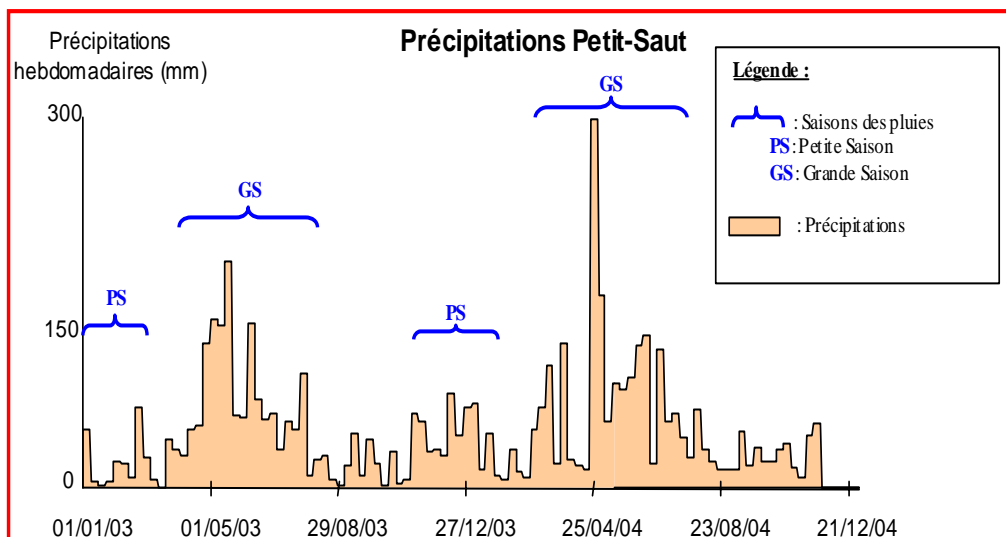


Figure 29 : Pluviométrie hebdomadaire cumulée à Petit-Saut de janvier 2003 à décembre 2004 (données Hydreco).

versant couvre approximativement 7000 km² et est constitué d'un ensemble de collines en forme de demi-oranges, recouvertes par une épaisse forêt équatoriale primaire de basse altitude (Granville de, 1994). L'ensemble du bassin-versant reçoit en moyenne 2750 mm de pluie par an (données ORSTOM, 1995), concentrés principalement lors des deux saisons humides (Fig. 29) : mi-décembre à mi-février (petite saison des pluies) et mi-mars à mi-juillet (grande saison des pluies).

Outre les critères géologiques (socle granitique sain), la proximité des deux plus gros pôles de consommation d'énergie – Kourou, où est situé le CSG et Cayenne, où sont regroupés environ 60 % de la population - ont justifié ce choix (Horeau, 1996 ; Richard, 1996). Signalons toutefois que le site retenu pour la construction du barrage possède un lourd passif à l'égard de la contamination anthropique par le mercure. En effet, à partir des années 1850, une intense activité d'orpaillage se développa sur le bassin-versant du Sinnamary et perdure encore de nos jours, notamment au niveau du site de Saint Elie (Fig. 28). Les quantités d'or extraites entre 1850 et 1990 sur ce fleuve, sont estimées à 27 tonnes, soit 13,5 % de la production totale guyanaise pendant cette période (B.R.G.M., 1993). Parallèlement, les pertes de mercure associées à cette activité ont été estimées à 37 tonnes : 23 sous forme élémentaire Hg⁰ liquide et 14 sous forme gazeuse (B.R.G.M., 1993). Rappelons que ces chiffres traduisent une forte sous-estimation de la production d'or et conjointement des rejets de mercure, compte-tenu de l'abondance des sites clandestins (cf. chapitre I, § I.1.2).

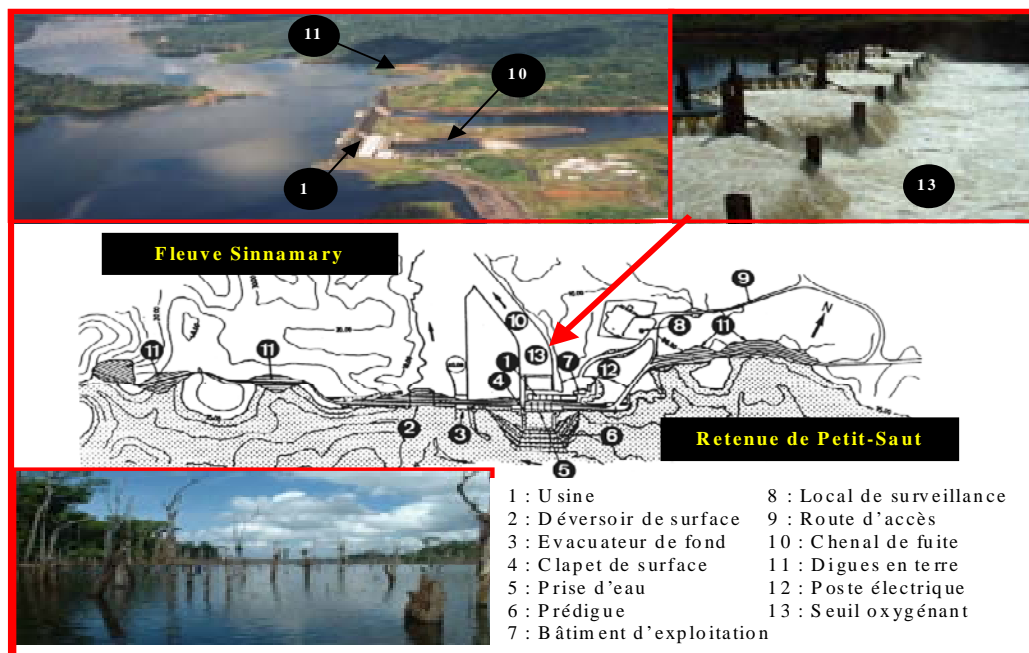


Figure 30 : Plan général de l'aménagement du barrage hydroélectrique de Petit-Saut (d'après Sissakian et Demoulin, 1991 ; modifié).

La construction de l'ouvrage s'acheva en janvier 1994, date du début de la mise en eau du réservoir. Le barrage, d'une longueur de 740 m (Fig. 30), est constitué d'un déversoir, d'un clapet de surface, ainsi que d'un évacuateur de fond et d'un ouvrage conduisant l'eau par gravité jusqu'aux 4 turbines Kaplan dans l'usine située au pied du barrage. En plus de la digue principale, des constructions secondaires ont été mises en place, afin d'assurer la fermeture du réservoir (2 digues situées rive droite et 4 sur la rive gauche). Notons la présence d'une pré-digue en arc de cercle, d'une hauteur de 20 m, localisée en amont des prises d'eau et permettant d'éviter le passage exclusif au travers des turbines des eaux anoxiques et fortement minéralisées du fond de la retenue (Richard, 1996).

La mise en eau du réservoir hydroélectrique nécessita plus d'une année (de janvier 1994 à juin 1995) ; en raison de contraintes techniques, elle se déroula en 3 phases successives :

- 01/94 à 07/94 : montée rapide des eaux jusqu'à la côte de 31 m ;
- 07/94 à 12/94 : période de stabilisation du plan d'eau et construction d'un seuil oxygénant à l'aval du barrage ;
- 12/94 à 06/95 : reprise de la montée des eaux pour atteindre la côte de 35 m le 14 juin 95, date de la mise en route des turbines.

In fine, la mise en place du barrage créa une retenue de 365 km² (Fig. 31), parsemée d'îles dont la surface totale est de 105 km². Le temps de rétention moyen, définissant le temps de séjour des masses d'eau dans le réservoir, a été estimé à 6 mois. Toutefois, certaines zones peuvent présenter des temps de rétention plus élevés (forêt inondée). Ce paramètre est important, car il conditionne la cinétique d'enrichissement des eaux, notamment par accumulation des produits de dégradation de la matière organique et donc indirectement, la productivité de la retenue (Dumestre, 2000). Il peut également exercer une action directe et indirecte sur la biogéochimie du mercure. En effet, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent (cf. chapitre I, § I-2.2.b), l'intensité de l'activité bactérienne, à l'origine de la méthylation biologique du métal, est conditionnée par les concentrations en ressources du milieu. Signalons également que la forêt primaire équatoriale qui recouvrait l'ensemble du site, a été ennoyée en l'état, aucune opération de déforestation n'ayant précédé la mise en eau du réservoir. Cette importante biomasse végétale, en se dégradant, contribua à l'enrichissement des eaux de la retenue en éléments réduits. Cette contribution est encore notable de nos jours, certains composés réfractaires, tel la lignine, se dégradant lentement en conditions anaérobies (Dumestre, 2000a). Nous verrons plus loin dans ce chapitre, que malgré ces apports importants de minéraux dissous, aucune eutrophisation du lac de barrage n'a été observée.

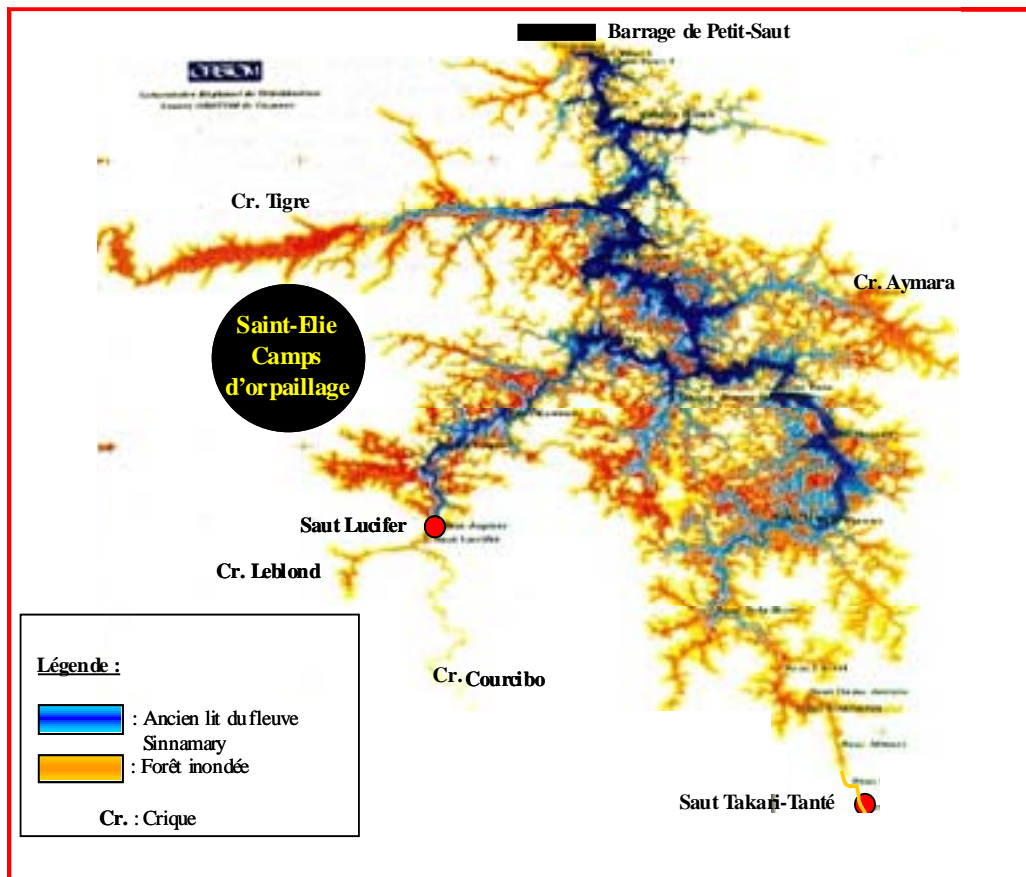


Figure 31 : Modèle numérique de la retenue de Petit-Saut (données IRD, Cayenne).

La retenue de Petit-Saut est alimentée par deux fleuves : le Sinnamary, dont les eaux pénètrent dans le réservoir au niveau du Saut Takari-Tanté et le Courcibo, qui entre dans le lac au niveau du Saut Lucifer (Fig. 31). Notons que ce dernier, avant son entrée dans la retenue, reçoit les eaux de la crique Leblond, qui draine le site orpaillé de Saint Elie. Les mesures effectuées dans cette crique, lors de la première phase du Programme "Mercure en Guyane", ont révélé des concentrations en HgT élevées (30 ng.L^{-1}), constituant un important flux entrant de mercure (cf Fig. 21). Outre ces deux fleuves, un ensemble de criques plus modestes, viennent alimenter le réservoir (crique Tigre, crique Plomb, crique Aymara, ...).

En aval de l'ouvrage, après leur passage au travers des turbines, les eaux de la retenue alimentent l'estuaire dynamique du fleuve Sinnamary, l'onde de marée étant perceptible jusqu'au pied du barrage. Le fleuve débouche sur l'océan Atlantique, 100 km en aval de l'ouvrage. En plus des eaux de la retenue, l'estuaire du Sinnamary reçoit les apports de quelques petites criques forestières (crique Grégoire, crique Vénus, crique Saulnier, ...). Notons toutefois que la contribution des ces apports secondaires dans la composition des eaux du fleuve, reste faible.

La mise en place de ce nouvel écosystème aquatique, dont une partie prépondérante de la colonne d'eau est anoxique depuis sa mise en eau, dans une région présentant un fond géochimique naturel de mercure élevé, auquel il faut ajouter d'importants apports anthropiques de métal passés et actuels, *via* les activités d'orpaillage, représente un site potentiellement favorable à la production de méthylmercure. Rappelons les processus bactériens mentionnés dans le premier chapitre de ce mémoire, les réactions de méthylation du HgII étant principalement générées par les bactéries sulfato-réductrices. Notons également que plusieurs études réalisées sur différents réservoirs hydroélectriques en régions tempérées, boréales (Jackson, 1998 ; Lindqvist, 1991 ; Lucotte et al., 1998 ; Watras et al., 1994) et tropicales (Guimarães et al., 1995), ont mis en évidence un accroissement de la production de MeHg liée à la mise en eau des barrages. Si on se réfère aux mesures effectuées lors des premières campagnes du Programme "Mercure en Guyane" (1999), le long du *continuum* "zone amont-retendue-zone aval" du barrage de Petit-Saut, une importante production de méthylmercure a été observée dans la partie anoxique du réservoir, conduisant à des concentrations de MeHg dans la fraction dissoute de la colonne d'eau proches de 0.6 ng.L^{-1} , soit environ 10 fois supérieures à celles mesurées sur le fleuve en amont de la retenue (cf Fig. 21). Le MeHg néoformé dans l'hypolimnion est exporté vers la zone aval du barrage, où les concentrations sont du même ordre de grandeur (Coquery et al., 2003). Parallèlement, l'étude comparative menée sur différentes espèces de poissons communes et comparables d'un point de vue biométrique, a montré que les concentrations en HgT mesurées dans le tissu musculaire des individus capturés dans la zone aval étaient en moyenne 2,1 fois supérieures à celles des individus pêchés en amont de la retenue, l'écart pouvant atteindre un facteur 10 pour certaines espèces (Boudou et al., 2005).

Afin d'étudier de manière approfondie les impacts de la mise en eau de l'ouvrage hydroélectrique sur le processus de bioamplification de la forme méthylée du mercure le long des réseaux trophiques, les principaux compartiments des biocénoses aquatiques présentes dans les différents biotopes du *continuum* "zone amont/retendue/zone aval du fleuve Sinnamary", ont été collectés.

II-1.2 : LE FLEUVE SINNAMARY EN AMONT DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT, CONSIDERE COMME SITE DE REFERENCE.

Le fleuve Sinnamary, en amont de la retenue, est constitué d'une succession de zones de rapides ou sauts, présentant parfois un dénivelé important (plus de 4 m entre la partie

amont et aval du fleuve au niveau du Saut Takari-Tanté), et de zones plus calmes ou entre-sauts (Figs. 32 et 33). En Guyane, cette succession de zones lotiques et lentiques est observée sur la totalité des fleuves, depuis leurs sources jusqu'aux systèmes estuariens, constituant l'unique zonation de ces cours d'eau équatoriaux (Horeau, 1996). En effet, aucune zonation chimique ou biologique, basée sur le modèle "crénon, épirhitron, pothamon" classiquement décrit pour les rivières tempérées, n'a été mise en évidence à ce jour.

En amont de la retenue, le régime hydrologique du fleuve Sinnamary est directement lié aux précipitations et se caractérise par deux phases distinctes : une période de hautes eaux, généralement entre les mois de janvier et juillet, et une période de basses eaux, entre les mois d'août et décembre (Richard, 1996). La saison des pluies ou période de hautes eaux, est caractérisée par d'importants apports de matière organique provenant des processus d'érosion et de ruissellement au niveau de l'épaisse forêt équatoriale humide rivulaire (Horeau, 1996 ; Richard, 1996). Durant cette période, de nombreuses zones sont immergées sur le bord des rivières (zones inondables) et constituent un site favorable pour les besoins nutritionnels des espèces aquatiques, mais également pour leur reproduction. Rappelons que les plaines d'inondation, particulièrement importantes au niveau de l'Amazonie brésilienne, constituent un site de méthylation privilégié du mercure (Guimarães et al., 2000 ; Roulet et al., 2000).

Malgré la différence de débit entre ces deux périodes de l'année, et contrairement aux régions tempérées et boréales, où rappelons-le d'importantes variations liées aux facteurs abiotiques du milieu (température, débit, ...) sont observées dans la composition faunistique (Cellot, 1996 ; Resh et Rosenberg, 1989), peu de différences ont été reportées dans les biocénoses du Sinnamary entre la saison sèche et la saison des pluies (Horeau, 1996 ; Mérona et al., 2003). Il semblerait toutefois que les communautés d'invertébrés benthiques soient plus denses en saison sèche (Horeau, 1996), mais la période de basses eaux est beaucoup plus favorable à l'échantillonnage des fleuves guyanais, *via* les différentes techniques utilisées (collecte à vue et filet dérivant), l'accessibilité à certaines niches écologiques (blocs rocheux, fond des cours d'eau, herbiers de macrophytes, ...), étant rendue difficile par le régime des hautes eaux. Signalons également que les études que nous avons menées sur les communautés d'éphéméroptères (insectes possédant un stade larvaire aquatique) des fleuves guyanais,



Figure 32 : Deux principaux biotopes rencontrés sur les fleuves de la Guyane française :
 A : Entre-Saut (faciès lentique).
 B : Saut (faciès lotique).

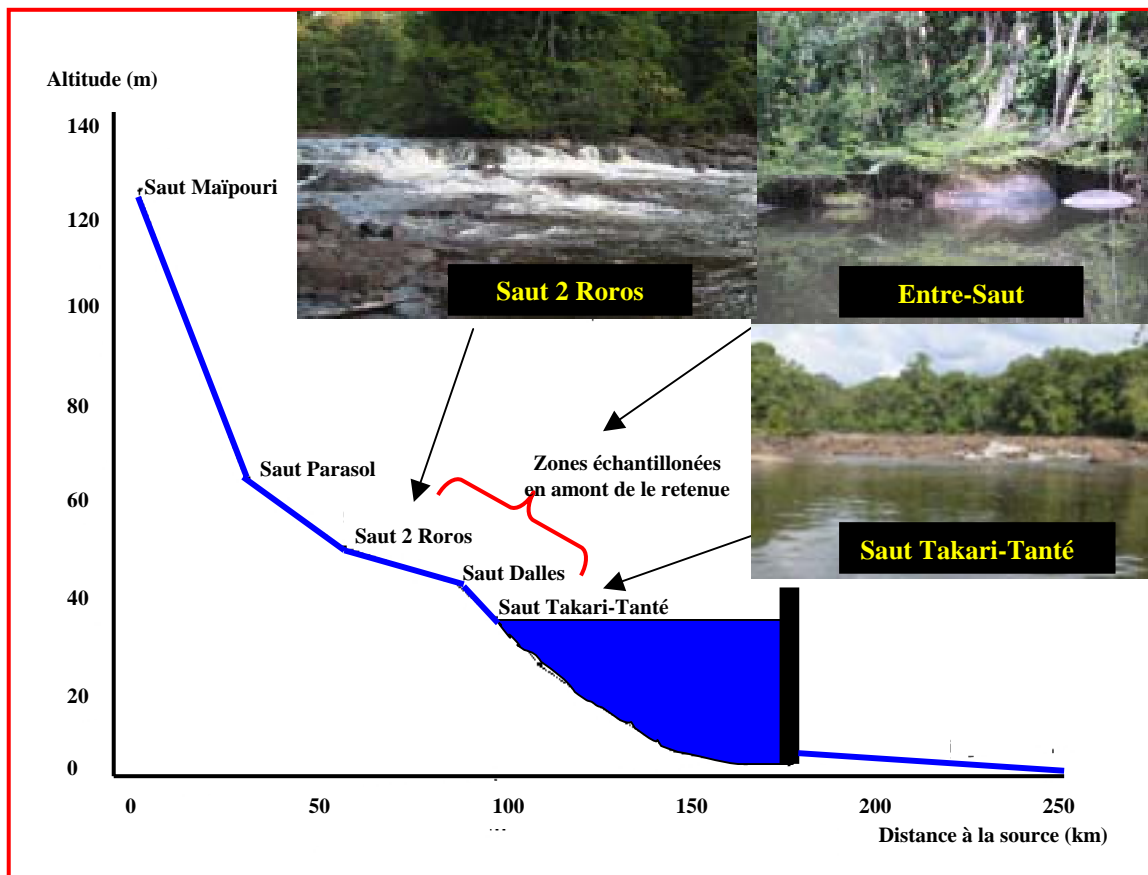


Figure 33 : Localisation de la zone échantillonnée sur le fleuve Sinnamary en amont de la retenue de Petit-Saut.

montrent peu de différences d'effectifs entre les deux saisons, le nombre d'individus étant légèrement plus important en saison humide (Dominique et al., 2000b).

La principale campagne de collecte des échantillons biologiques que nous avons réalisée sur la partie "amont" du fleuve Sinnamary s'est déroulée en période de basses eaux (décembre 2004), afin d'optimiser la récolte des organismes. Une zone de 50 km, située entre les sauts "2 Roros" et "Takari-Tanté" (Fig. 33), a été prospectée. En amont immédiat de la retenue, ce tronçon de fleuve est constitué de trois Sauts (2 Roros, Dalles et Takari-Tanté) et deux entre-sauts, avec un dénivelé moyen proche de 10 m.

La quasi-totalité des composantes biocénotiques a été échantillonnée (flore terrestre et aquatique, invertébrés aquatiques, poissons) et les liens trophiques ont été investigués par le dosage des isotopes stables du carbone et de l'azote. La caractérisation des réseaux trophiques de cette zone, couplée à une quantification des niveaux d'accumulation des différentes formes chimiques du mercure dans les espèces, avait pour objectif principal de dresser un état des lieux de l'exposition "naturelle" au mercure des biocénoses du fleuve Sinnamary, ce site pouvant être considéré comme un site de référence par rapport à la retenue artificielle et à la zone en aval du barrage, toutes deux sous l'influence de l'ouvrage hydroélectrique. Il faut toutefois rappeler que l'ensemble du bassin-versant du Sinnamary a été affecté par des activités d'orpaillage anciennes, lors de la première ruée vers l'or en Guyane française (cf. chapitre I, §I-1.2).

II-1.3 : LA RETENUE DE PETIT-SAUT :

La mise en eau du barrage de Petit-Saut transforma le fleuve Sinnamary sur environ 80 km (entre Takari-Tanté et Petit-Saut), en milieu lacustre. Ce passage d'un écosystème d'eau courante à un système quasi-stagnant, entraîna de nombreuses modifications, tant au niveau des conditions physico-chimiques des eaux (Cerdan et al., 2004 ; Richard, 1996) que dans la composition taxonomique des biocénoses aquatiques (Horeau, 1996 ; Mérona et al., 2003).

A la fin de la phase de remplissage du réservoir (1995), une stratification thermique a été très rapidement observée, 2 mois après la fin de la mise en eau (Horeau, 1996 ; Richard, 1996), conduisant à la mise en place d'un mince épilimnion en surface (2 m d'épaisseur), surmontant un important hypolimnion (> 30 m – Fig. 34). La consommation de l'oxygène, principalement liée aux processus de minéralisation de la biomasse organique végétale envoyée la plus disponible à la biodégradation, qui représentait environ 12 millions de tonnes (Richard, 1996), contribua à la mise en place d'une anoxie totale des eaux de l'hypolimnion avec en parallèle, un enrichissement

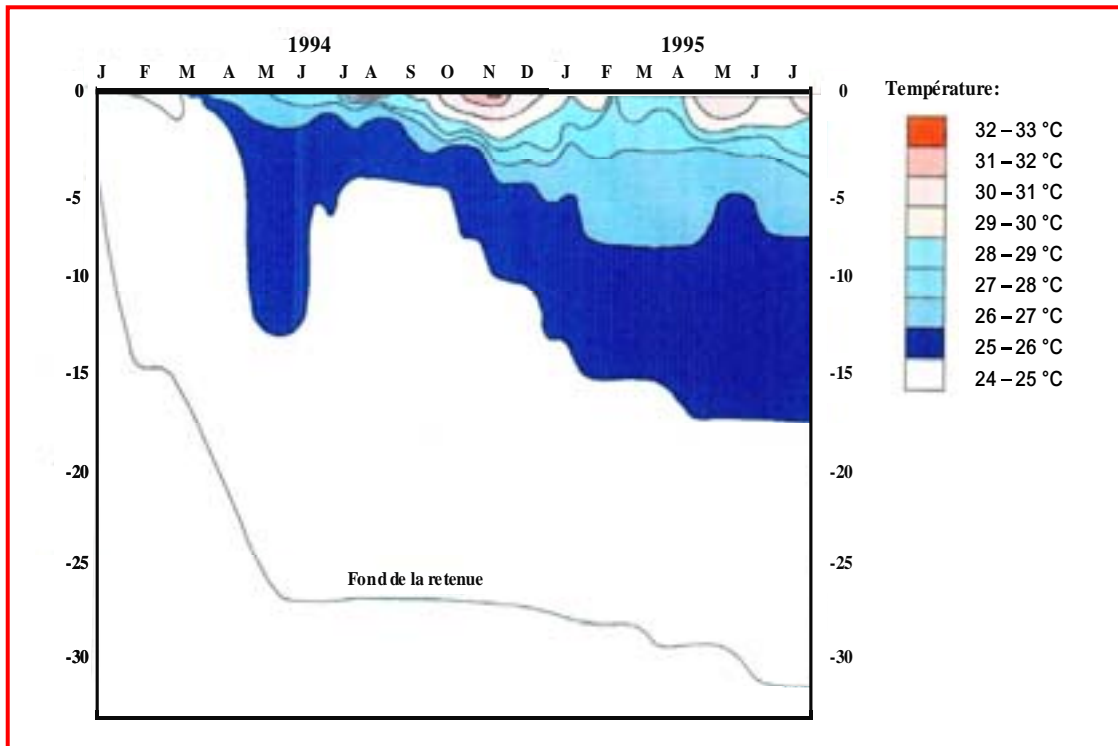


Figure 34 : Stratification thermique de la retenue de Petit-Saut (d'après Richard, 1996).

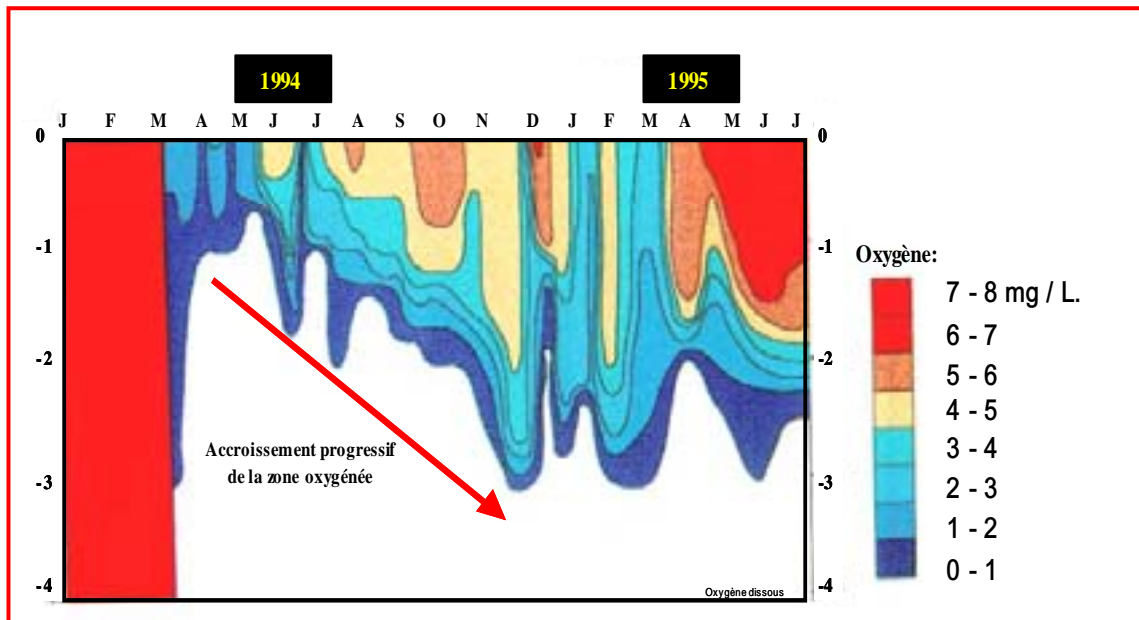


Figure 35 : Accroissement progressif de l'épaisseur de l'épilimnion oxygéné de la retenue de Petit-Saut (d'après Richard, 1996, modifié).

en éléments réduits. Les conditions réductrices des couches profondes contribuèrent également à la remobilisation des éléments contenus dans les sols recouverts par la retenue, tels la silice, le fer et le mercure (Muresan, 2005 ; Richard, 1996). Cette stratification nette est observée en saison sèche ; elle peut être cependant fragilisée en saison des pluies, du fait de l'homogénéisation et de la dilution des eaux par différents apports verticaux et latéraux (Horeau, 1996).

Durant les premiers mois consécutifs à la mise en eau de la retenue, l'épilimnion oxygéné resta limité aux 2 premiers mètres sous la surface. Par la suite, un accroissement progressif et lent de la couche superficielle oxygénée a été observé, l'oxycline étant localisé à l'heure actuelle entre - 5m et - 7m (Fig. 35 : Cerdan, 2004 ; Muresan, 2005). Il est important de signaler que l'enfoncement progressif de l'épilimnion oxygéné s'est effectué en étroite relation avec l'accroissement de la zone euphotique et le développement des communautés phytoplanctoniques (Vaquer, 2002). Mentionnons que cette zone correspond à la strate écologique où une production nette d'oxygène est observée *via* la réaction de photosynthèse pendant les phases éclairées.

Outre les organismes phytoplanctoniques, un nombre important de bactéries se sont développées dans la colonne d'eau de la retenue, la zone située à proximité de l'oxycline présentant les maxima de production bactérienne (Dumestre, 2001). La prise en compte de cette composante "microorganismes" est capitale pour la compréhension du fonctionnement écologique de la retenue. En effet, l'importante communauté bactérienne développée autour de l'oxycline agit comme une barrière à la diffusion vers l'épilimnion oxygéné, des éléments réduits provenant du fond. En consommant les composés réduits nécessaires à leur croissance, les microorganismes bactériens maintiennent de faibles concentrations en éléments nutritifs dans la zone oxygénée, limitant ainsi le développement phytoplanctonique. Notons qu'une limitation par l'azote de la productivité phytoplanctonique de l'épilimnion a été mise en évidence (Vaquer, 1997 et 2002). Signalons également la présence des bactéries méthanotrophes aérobies qui, dans le contexte de Petit-Saut où d'importantes quantités de méthane sont produites au fond de la retenue, ont permis de limiter la diffusion de ce gaz à effet de serre vers l'atmosphère (Dumestre et al., 1999 ; Abril et al., 2004). Enfin, citons la présence des bactéries sulfo-oxydantes vertes (*Chlorobium limnicola* et *Chlorobium phaeobacteroides*) et surtout des bactéries sulfato-réductrices (Dumestre, 2000b et 2001), qui, compte-tenu de leur rôle dans la méthylation du mercure inorganique (Rudd et al., 1995 ; King et al., 2001 ; Park et Bartha, 1998), participent activement au cycle biogéochimique du métal dans la retenue et ensuite, dans la zone aval.

Conjointement au développement de l'ensemble de ces organismes autotrophes et hétérotrophes bactériens et phytoplanctoniques depuis le début de la mise en eau du réservoir, il faut ajouter la colonisation des couches superficielles par une importante faune zooplanctonique. Notons que cette mésofaune pélagique fait l'objet d'un suivi régulier par le Laboratoire Hydreco. Généralement, le zooplancton constitue un maillon important dans le fonctionnement écologique des systèmes lacustres : d'une part, l'impact trophique sur le phytoplancton conduit à une régulation de la production primaire, cette régulation étant surtout réalisée dans le cas de Petit-Saut par les faibles concentrations en éléments nutritifs qui agissent comme facteurs limitants (Vaquer 2002) ; d'autre part, ces organismes servent de ressources nutritives aux poissons planctonophages. Dans la retenue de Petit-Saut, les études menées après la mise en eau tendent à montrer qu'une importante partie de l'ichthyofaune se nourrit à partir des communautés zooplanctoniques (Horeau et al., 1997 ; Horeau, 2004).

L'essentiel de la superficie du réservoir de Petit-Saut est constitué par des zones de forêt inondée, les parties d'eau libre étant limitées au tracé de l'ancien lit du fleuve (Fig. 36). L'enneigement de 365 km² de forêt primaire donna naissance à des étendues d'eau stagnante clairsemées par les cimes des arbres morts (Fig. 36). Ces zones sont très productives, tant en pleine eau où se développent les nombreux organismes pélagiques décrits brièvement ci-dessus, que sur les troncs immergés, colonisés par une importante flore et faune épigées (périphyton et invertébrés aquatiques). Signalons que la faune épigée ou périzoon de la retenue, étudiée lors de la mise en eau (Horeau, 1996), n'a pas fait l'objet d'un suivi, et ce malgré sa participation croissante dans le régime alimentaire des poissons (Horeau, 2004). De même, aucune étude n'a été menée sur les biofilms colonisant les différents substrats de la retenue et de la zone aval du barrage.

Afin de caractériser les réseaux trophiques au sein du barrage, deux zones ont été prospectées : un site de pleine eau, la station "Roche-Génipa" ; une zone de forêt inondée, désignée "point 2" (Fig. 36).

La station Roche-Génipa se situe à l'aplomb de l'ancien lit du fleuve Sinnamary, dans la partie centrale de la retenue. Elle présente des caractéristiques physico-chimiques représentatives de l'ensemble du réservoir et fait l'objet d'un suivi mensuel depuis la mise en eau du barrage (Cerdan, 2004). La profondeur maximale est de 35 m et l'oxycline est localisée entre -5 m en saison sèche et -8 m en saison humide (Fig. 35). Un important

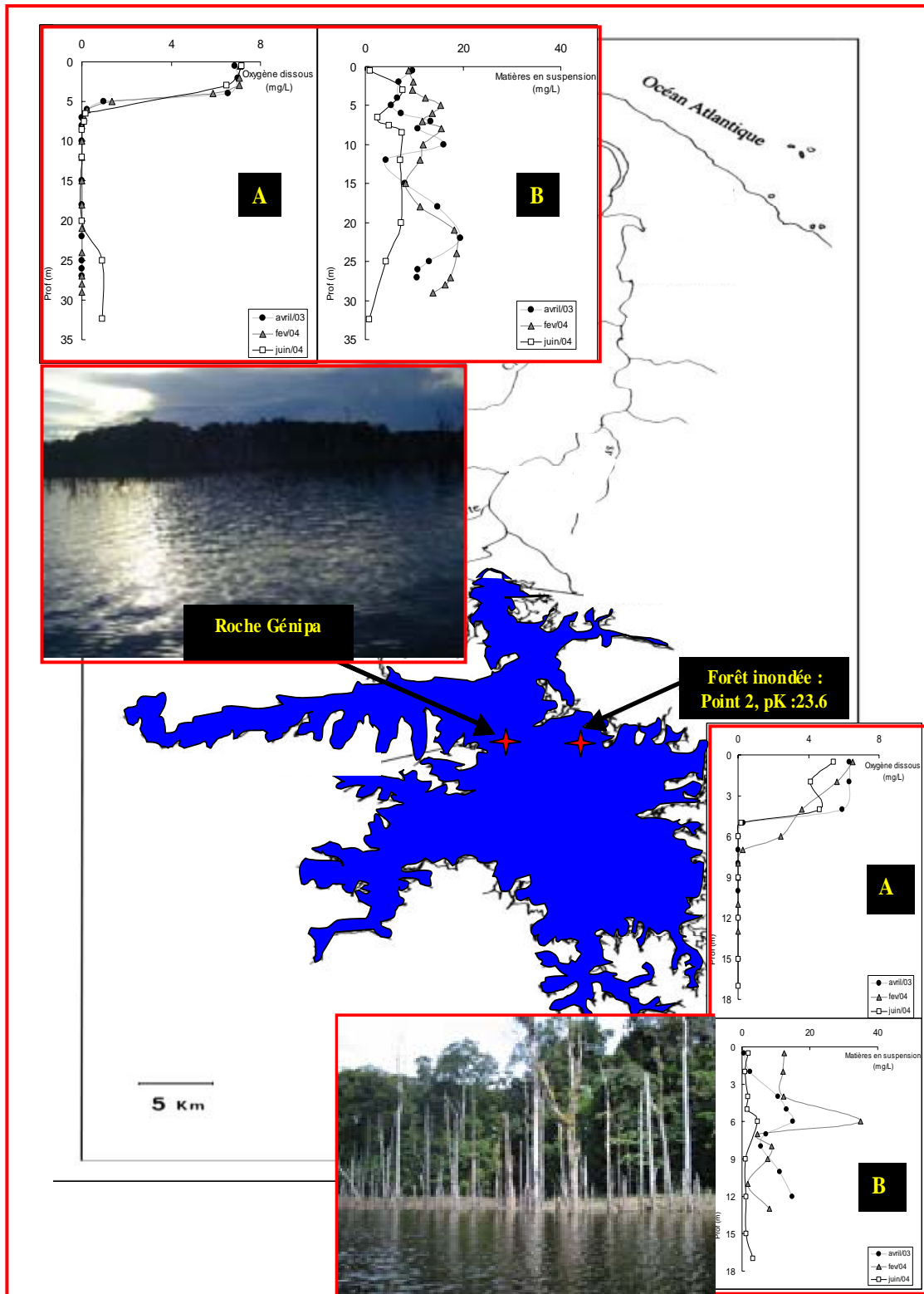


Figure 36 : Localisation géographique des deux stations prospectées dans la retenue de Petit-Saut : Roche-Génipa et Point 2 dans la forêt inondée (**A** : profil vertical des concentrations en oxygène dissous ; **B** : profil vertical des concentrations en matières en suspension ; données Muresan et Dominique, 2005).

développement bactérien est observé à proximité de l'oxycline et une abondante faune méso-zooplanctonique colonise la partie superficielle de la colonne d'eau. La station "point 2" en forêt inondée, est un des quatre points échantillonnés mensuellement par le Laboratoire Hydreco, le long d'un transect "axe-berge", localisé au point kilométrique (pK) 23.6 du réservoir. Cette station, positionnée à environ 500 m de l'ancien lit du fleuve, présente une profondeur maximale de 20 m. Au niveau de la colonne d'eau, l'oxycline fluctue entre - 4 et - 7m de profondeur, suivant la saison (Fig. 36) ; un pic de matières en suspension (MES), traduisant un développement important de microorganismes, est observé à proximité de cette zone (Fig. 36). Les nombreux arbres morts qui se dressent au niveau de ce site, servent de support de colonisation à une importante flore périphytique et faune épigée. Notons également que cette zone sert de refuge et de zone de nourriture pour de nombreuses espèces de poissons (Mérona et al., 2003).

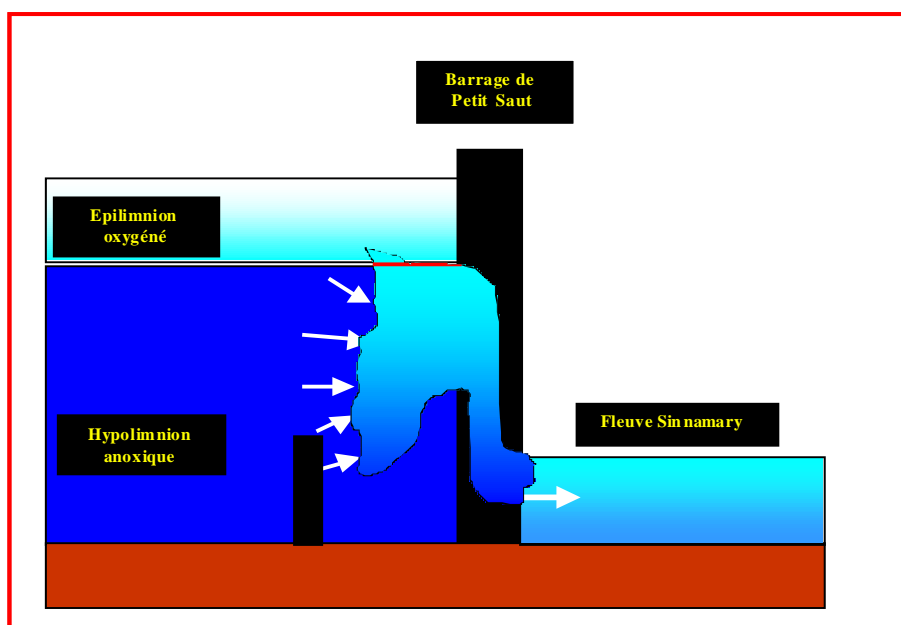


Figure 37 : Panache d'eau oxygénée et anoxique passant au travers des turbines de la retenue vers la zone aval.

II-1.4 : LE FLEUVE SINNAMARY A L'AVAL DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT.

Dans la zone aval, la mise en place du barrage a modifié profondément les conditions environnementales du fleuve Sinnamary. Suite à la mise en eau, l'hydrologie du fleuve a été soumise à la gestion de l'ouvrage (débit fonction de la demande électrique ; débit réservé de 80 m³/s) et la qualité chimique des eaux de cette zone a été étroitement liée aux conditions régnant dans l'épilimnion et l'hypolimnion de la retenue. Ce dernier point est extrêmement important : en effet, le passage au travers des turbines d'une eau issue de l'hypolimnion anoxique, fortement minéralisée, mélangée partiellement avec des apports en provenance de l'épilimnion oxygéné (Fig. 37), est à l'origine des conséquences observées sur la qualité physico-chimique du fleuve en aval de l'ouvrage. L'oxydation biologique par les

microorganismes issus de l'épilimnion, ajoutée à l'oxydation chimique des éléments réduits en provenance de l'hypolimnion, a provoqué dans cette partie du fleuve une chute du taux d'oxygène dissous, nécessitant dès 1995 la mise en place d'un seuil oxygénateur (Fig. 38). Ce seuil, en permettant le dégazage du méthane, principal substrat des réactions d'oxydation à l'aval, et la dissolution d'oxygène atmosphérique dans le milieu aquatique, assure le maintien des concentrations en oxygène dissous à des valeurs supérieures à 2 mg.L^{-1} , sur la totalité du tronçon aval. Rappelons que 2 mg.L^{-1} est considéré comme le niveau d'oxygénation acceptable pour le maintien des biocénoses aquatiques (Richard, 1996).



Figure 38 : Barre d'oxygénateurs à l'aval du barrage de Petit-Saut (photo Y. Dominique).

Afin d'étudier les différents réseaux trophiques de cette zone "aval", plusieurs stations ont été choisies le long du fleuve (Fig. 39) :

- Station A, en amont des oxygénateurs, correspondant à la sortie des eaux anoxiques au travers des turbines ;
- Station B, à environ 100 m en aval des oxygénateurs ;
- Station C, sur le site "Kerenrock", saut de taille réduite, à environ 10 km en aval du barrage ;
- Station D, sur le site "Vénus", correspondant à la confluence entre le fleuve Sinnamary et la crique Vénus, à environ 40 km en aval du barrage ;

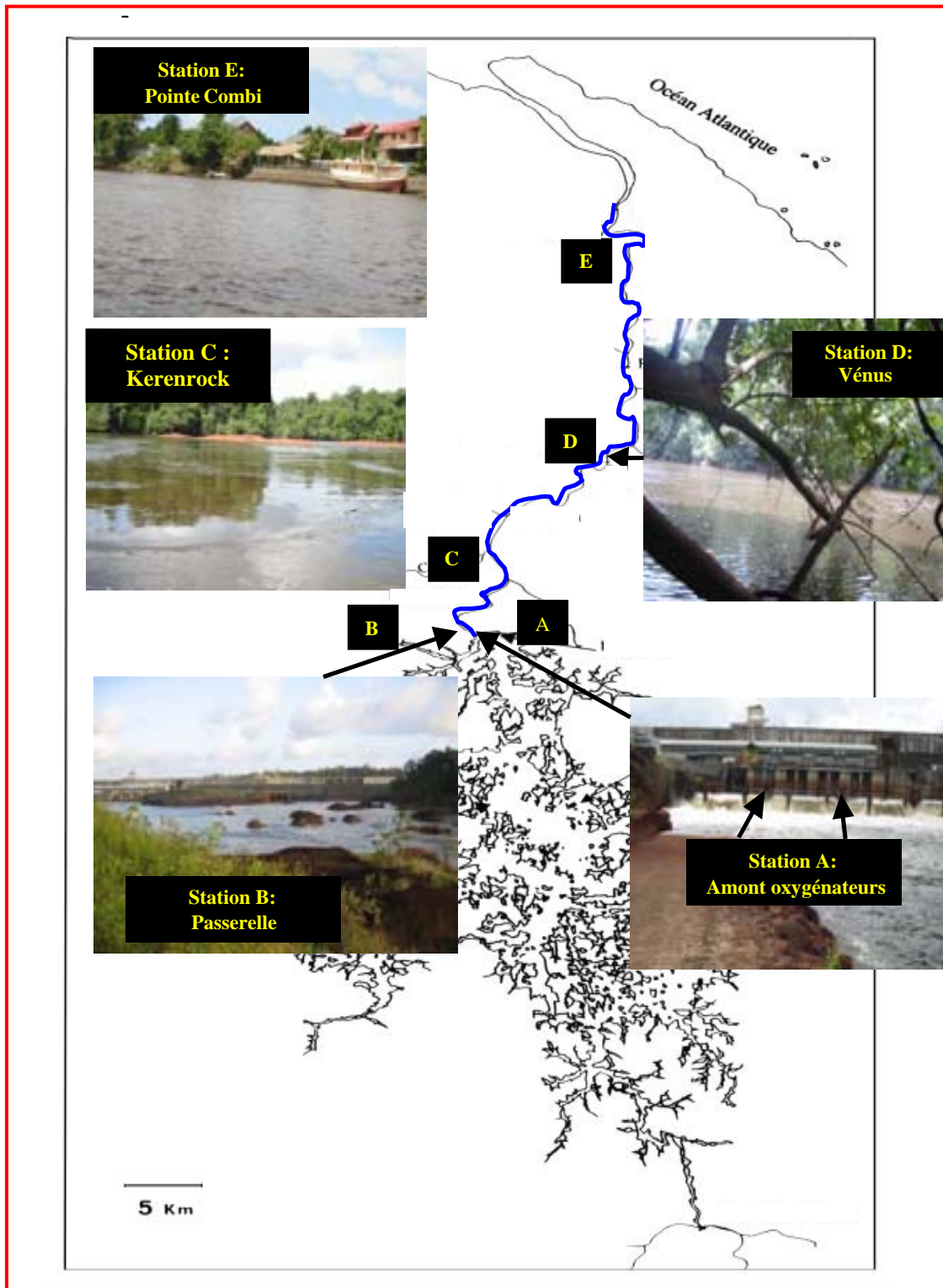


Figure 39 : Localisation géographique des différentes stations étudiées le long du fleuve Sinnamary en aval de la retenue de Petit-Saut (photos Y. Dominique).

Station E, sur le site "Pointe-Combi", à 60 km en aval du barrage et à proximité du village de Sinnamary.

L'étude de l'ensemble de ces stations a permis de dresser un profil longitudinal des niveaux de contamination de la composante biologique de l'hydrosystème par les différentes formes chimiques du Hg, du barrage à l'embouchure du Sinnamary.

II- 2 : MATERIELS ET METHODES.

Au niveau des différents sites étudiés, un ensemble de techniques a été utilisé afin d'échantillonner de manière exhaustive les organismes présents ; de quantifier leurs niveaux d'accumulation en HgT et MeHg ; d'établir les relations trophiques entre les différentes espèces aquatiques.

Il est important de rappeler que pour l'ensemble des stations étudiées, nous disposons à la fois de données physico-chimiques pour la colonne d'eau, *via* des mesures réalisées sur le terrain ou en laboratoire par nous-même, par B. Muresan ou par le personnel du Laboratoire Hydreco ; et de la détermination des concentrations des principales formes chimiques du mercure au sein des fractions dissoute et particulaire de la colonne d'eau, ces mesures ayant été effectuées par B. Muresan dans le cadre de sa thèse de Doctorat (Muresan, 2005 et 2006).

II-2.1 : METHODES D'ECHANTILLONNAGE.

II-2.1.a : Biofilms.

Afin d'échantillonner les différents biofilms développés dans la retenue et dans le fleuve en amont et en aval de celle-ci, deux techniques ont été utilisées : la collecte à vue sur les substrats naturels accessibles et l'immersion de substrats artificiels. Notons que ces deux méthodes sont les plus couramment utilisées pour l'étude des communautés périphytiques (Azim et al., 2004 ; Chen et Stewart, 2000 ; Desrosier et al., 2006).

Collecte à vue sur les substrats naturels :

Cette procédure a été essentiellement utilisée dans les zones du fleuve situées en amont et en aval de la retenue. Les biofilms présents à la surface des différents substrats (troncs, blocs rocheux, ...) ont été grattés à l'aide d'une lame de scalpel et récupérés dans des tubes téflon¹⁴. Une fois au laboratoire, l'ensemble des échantillons a été congelé à - 20°C.

¹⁴ La totalité du matériel utilisé pour la collecte des échantillons a été au préalable précautionneusement nettoyée. Le recours à du matériel jetable a été favorisé, notamment pour les flacons de stockage.

En amont de la retenue, les biofilms ont été échantillonnés en divers points des entresauts de la zone étudiée. Dans la zone aval, ils ont été récoltés au niveau des 5 stations étudiées (Fig. 39).

Technique des substrats artificiels :

Au niveau de la retenue de Petit-Saut, dans la zone de la forêt inondée, d'importants biofilms se sont développés à la surface des nombreux arbres morts. Une estimation très grossière, sur la base de 25 arbres immergés pour une surface de 100 m², avec une hauteur colonisée moyenne de 10 m et un diamètre moyen de 50 cm, conduit à une surface colonisée supérieure à 1 milliard de m² !!! Afin de caractériser les communautés périphytiques aux différentes profondeurs de la retenue et de quantifier leurs concentrations en HgT et MeHg, des substrats artificiels ont été immergés. Cette technique est couramment utilisée lors des recherches écologiques et écotoxicologiques sur les communautés périphytiques. Citons à titre d'exemple, l'étude pluridisciplinaire menée sur la contamination polymétallique des biofilms du *continuum* Lot-Garonne (Dong, 2005 ; Gold, 2002), ou les travaux menés par Schorer et Eisele (1997) en Allemagne.

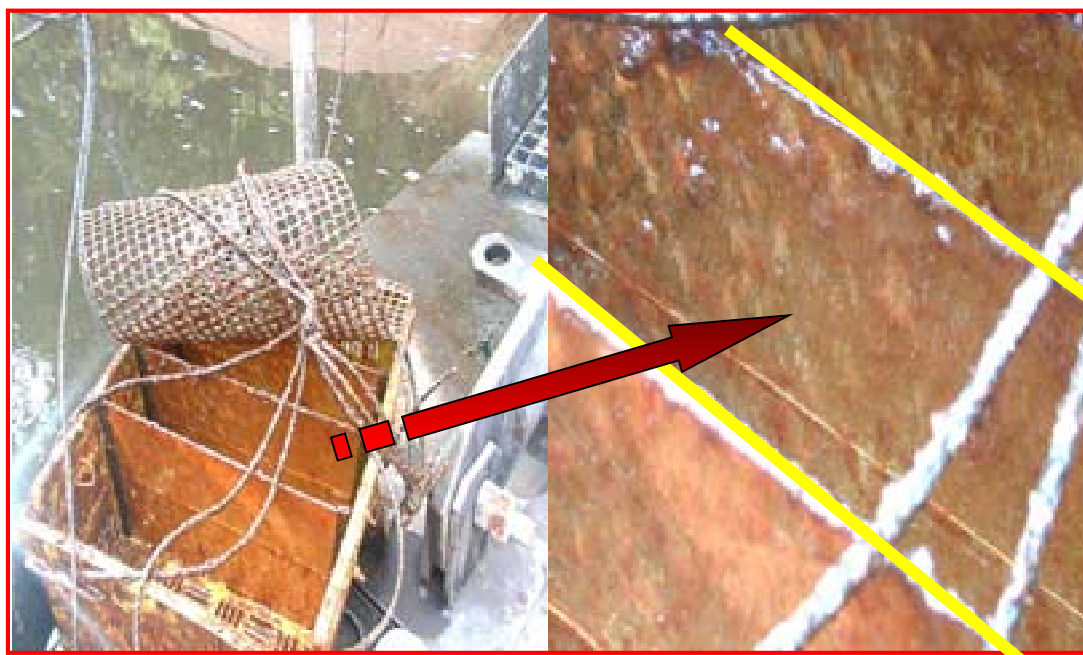


Figure 40 : Substrats artificiels utilisés pour la collecte de périphyton (photo Y. Dominique).

Dans la retenue de Petit-Saut, les substrats utilisés étaient constitués de lames de verre rectangulaires (26 x 6 cm), disposées verticalement à l'intérieur de cages en plastique ajourées (Fig. 40). La cage protège les lames de chocs éventuels et empêche les poissons ou autres organismes prédateurs de venir brouter les biofilms néoformés. Une série de cagettes a été immergée à différentes profondeurs (- 0.5, - 5, - 6, - 8 et - 20 m), au point 2 du pK 23.6, en

forêt inondée (Fig. 36). L'expérience de colonisation a été menée en saison sèche et en saison des pluies, sur des périodes de 6 mois (mars-août 2003 et septembre 2003-février 2004). Notons que lors de la seconde période, au vu des résultats obtenus après la première phase de colonisation, deux profondeurs supplémentaires ont été échantillonnées : - 10 et - 15 m.

Lors de la relève des substrats, les biofilms développés à la surface des lames de verre ont été grattés à l'aide d'une lame de scalpel. Le matériel récupéré a été immédiatement conditionné dans des tubes téflon (un tube par lame) et placé à + 4°C et à l'obscurité à l'intérieur d'une glacière. Une fois au laboratoire, l'ensemble des échantillons, maintenus à l'abri de la lumière, ont été congelés à - 20°C.

II-2.1.b : Le seston : phytoplancton et particules en suspension.

Dans notre étude, le terme "seston", issu de la langue anglaise, sera utilisé pour désigner l'ensemble des matières en suspension collectées à l'aide d'un filtre de vide de maille de 0,45 µm, composées principalement de phytoplancton, bactérioplancton, matière organique morte et matière minérale.

Afin d'échantillonner cette composante, des volumes d'eau de 1 L ont été collectés, en remplissant une bouteille téflon immergée à 50 cm sous la surface, dans le fleuve Sinnamary en amont et en aval de la retenue. Les prélèvements à plus grande profondeur dans la retenue (- 2, - 4, - 6, - 7, - 8, - 10, - 15 et - 20m, fond) ont été réalisés à l'aide d'une pompe péristaltique.

Au laboratoire, un volume d'eau de 500 ml a été filtré pour chaque échantillon, à l'aide de filtres téflon de vide de maille 0,45 µm (LCR, Millipore), pré-pesés. Les filtres ont été ensuite conditionnés dans des boîtes de Petri stériles (Millipore) et congelés à - 20°C, jusqu'à l'étape de digestion et d'analyse.

II-2.1.c : Le zooplancton.

La faune pélagique a été étudiée uniquement dans la retenue de Petit-Saut, la zone amont du fleuve présentant une communauté zooplanctonique très peu développée, n'entrant pas dans le régime alimentaire des poissons (Mérona et al., 2003). Dans la zone aval, on observe la présence de zooplancton originaire de la retenue et, du fait du fort courant, dérivant jusqu'à l'embouchure du fleuve (Horeau, 2004). La collecte et l'isolement de ce dernier dans l'optique d'une quantification des niveaux d'accumulation de HgT et MeHg, sont rendus très difficiles du fait de la floculation avec les nombreuses M.E.S. présentes dans cette partie du fleuve.

Dans la retenue, les techniques utilisées pour la collecte du zooplancton ont été inspirées des méthodes mises en oeuvre par le Laboratoire Hydreco, qui effectue un suivi régulier de cette faune depuis la mise en eau de la retenue (Horeau, 1996, 2004). Des filets à plancton (30 cm Ø x 50 cm), de vide de maille allant de 50 à 100 µm, ont été utilisés (Fig. 41), afin d'effectuer des traits verticaux du fond vers la surface de la colonne d'eau. Ces traits de filet ont été réalisés à la station de pleine eau "Roche-Génipa" (Fig. 36). Sur la pirogue, le plancton ainsi récolté a été conditionné dans des sacs en plastique "norme alimentaire". Une fois au laboratoire, les sacs ont été placés quelques heures dans un frigo à + 4°C, afin de supprimer l'activité motrice des différents organismes. Par la suite, des sous-échantillons ont été placés dans des coupelles en verre, sous une loupe binoculaire, afin de trier les différents taxons (individu par individu) qui ont été *in fine* conditionnés manuellement dans des flacons en téflon pour être congelés à - 20°C.



Figure 41 : Filet à plancton utilisé pour la collecte des organismes pélagiques dans la retenue de Petit-Saut.

II-2.1.d : Les invertébrés benthiques.

Les méthodes couramment utilisées pour la collecte de la faune benthique aquatique en métropole et, plus généralement, dans les régions tempérées, s'avèrent peu adaptées à la

mésologie des cours d'eau guyanais (Horeau, 1996). La granulométrie dans les sauts (énormes blocs de granite) et la profondeur élevée dans les entres-sauts et surtout dans la zone lacustre, interdisent l'utilisation du Surber (Fig. 42), principal outil utilisé pour la collecte des faunes benthiques (Verneaux, 1984). Au regard de la physionomie particulière des cours d'eau guyanais, deux techniques ont été retenues : la collecte à vue et la technique des substrats artificiels.

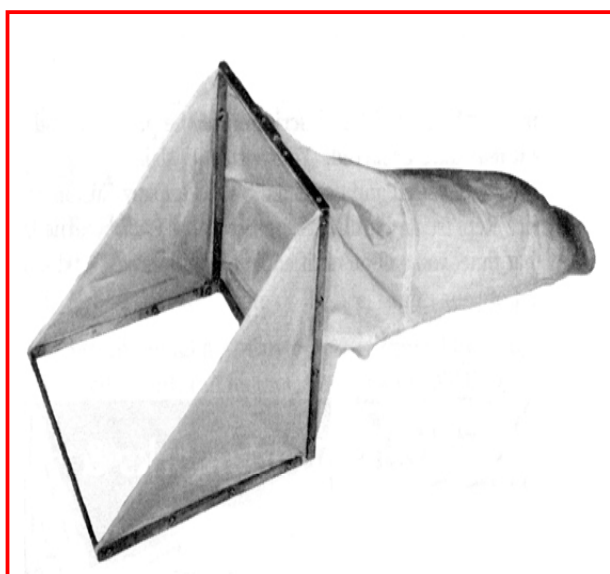


Figure 42 : Filet Surber utilisé pour la collecte des organismes benthiques dans les cours d'eau tempérés.

Collecte à vue :

Cette procédure a été utilisée au niveau des sauts, sur la partie amont du Sinnamary (saut "2 Roros" et saut "Takari-Tanté"). Les invertébrés ont été récoltés par prélèvement direct au pinceau. L'utilisation du pinceau permet de ne pas abîmer les organismes, plusieurs appendices fragiles (cerques, branchies, pattes, ...) étant indispensables pour la détermination taxonomique. Les différentes niches écologiques des sauts ont été prospectées : blocs, feuilles mortes et végétaux aquatiques. Les herbiers, composés principalement par des macrophytes fixées, désignés en Guyane par le qualificatif "salades à coumarou" (Podostomaceae, Fig. 43), constituent un biotope important pour les invertébrés aquatiques au niveau des sauts (Tavares et al., 1996 ; Motta et Uieda, 2004).

Un premier tri des invertébrés benthiques ainsi récoltés a été effectué sur le terrain, les individus étant conditionnés dans des tubes en téflon.



Figure 43 : Macrophytes aquatiques (*Podostomaceae*), fixées sur des rochers dans un saut (photo Y. Dominique).

Figure 44 : Substrat artificiel utilisé pour la collecte des invertébrés benthiques (photo Y. Dominique).

Substrats artificiels :

Dans les entres-sauts et au niveau de la retenue, la profondeur importante de la colonne d'eau empêche toute collecte à vue. De ce fait, l'utilisation de substrats artificiels s'est avérée nécessaire. Cette technique, classiquement utilisée pour échantillonner les eaux stagnantes des régions tempérées, consiste à immerger, durant une période déterminée, un substrat imitant l'habitat naturel des invertébrés. La durée de collecte dépend de la cinétique de colonisation au niveau de la zone étudiée. Généralement, les substrats sont colonisés en premier lieu par des taxons détritivores et brouteurs, les taxons prédateurs arrivant une fois la population de proies bien développée. Les études de cinétiques de colonisation des substrats menée en Guyane française (Glemet et al., 2003), ont montré qu'un temps de colonisation de l'ordre de quinze jours est nécessaire pour permettre la collecte de l'ensemble des taxons présents dans le milieu.

Afin de récolter un nombre suffisant d'invertébrés, cinq substrats artificiels ont été immergés dans chaque site d'étude : forêt inondée du lac et entre-sauts du Sinnamary en amont et en aval de la retenue. Ces substrats ont été confectionnés à l'aide de litière récupérée dans la forêt avoisinante (Fig. 44). La litière, essentiellement composée de feuilles mortes, a été placée à l'intérieur d'un filet de vide de mailles important (20 x 20 mm), permettant le passage des invertébrés les plus gros (Décapodes). Des pierres placées au fond du filet ont servi de lest. Les substrats ont été immergés durant une période de quinze jours dans chaque site. Dans le fleuve Sinnamary, en amont de la retenue, une série de 5 pièges a été placée à proximité du fond du cours d'eau, dans la zone localisée entre les sauts "2 Roros" et "Takari-

Tanté". En aval du réservoir, une série de 5 pièges a été mise en place au niveau des 5 stations étudiées (Fig. 40). Dans la retenue, trois zones différentes ont été prospectées : la zone située à proximité des berges ; la forêt inondée ; la zone de pleine eau à l'aplomb de l'ancien lit du fleuve (Fig. 37). Dans chacune de ces zones, 5 substrats ont été immergés à différentes profondeurs (- 2 m, - 6 m et - 10 m), afin d'étudier la répartition verticale des invertébrés benthiques (Fig. 45).

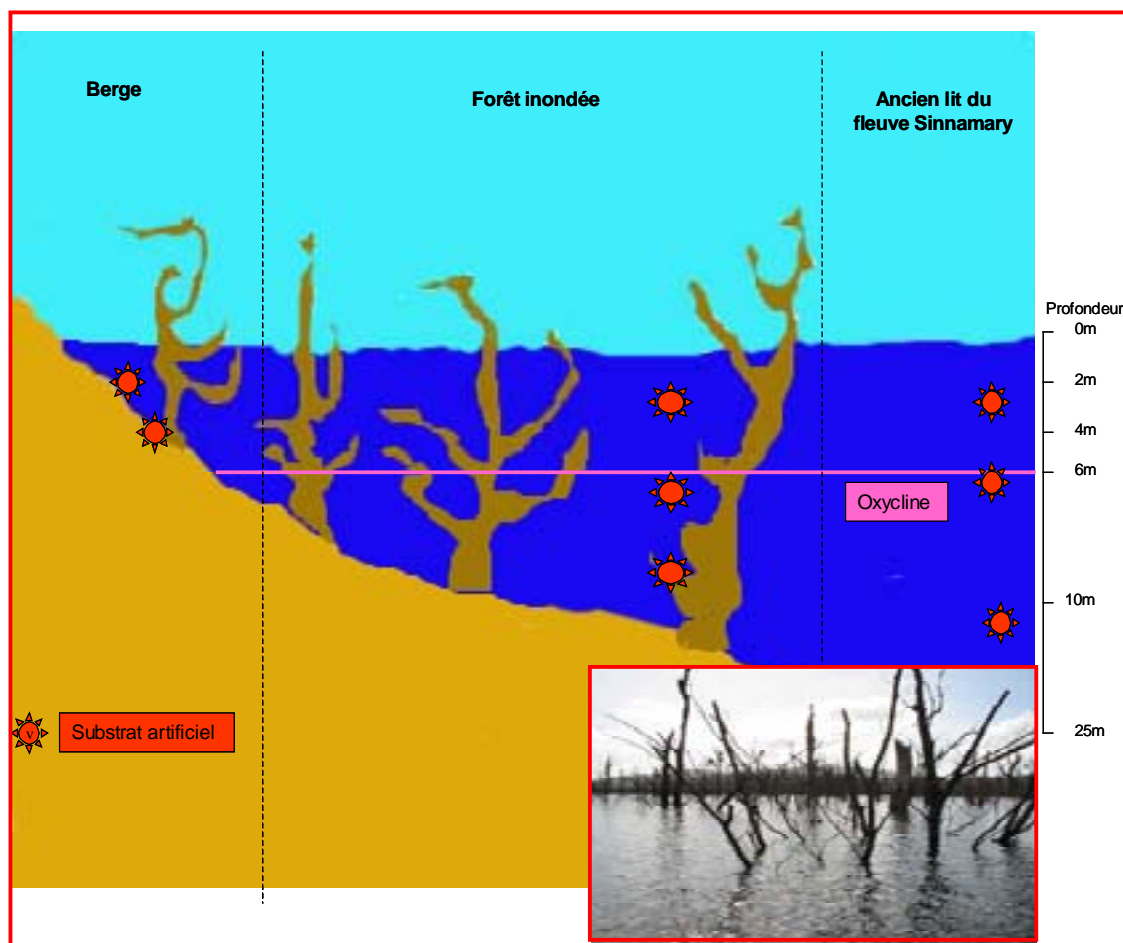


Figure 45 : Etude des communautés d'invertébrés benthiques dans la forêt inondée de la retenue de Petit-Saut, *via* l'immersion de substrats artificiels pendant deux semaines.

Lors de la relève des pièges, une époussette à mailles fines (50 μm) a été placée sous le filet, afin de limiter la perte d'organismes dès la remontée du substrat. Les pièges ont alors été conditionnés individuellement dans un sac en polyéthylène et ramenés au laboratoire, où chaque échantillon a été trié manuellement. Le tri a été effectué après rinçage. Chaque substrat a été placé au sommet d'une colonne de trois tamis de vide de mailles différents (500 μm , 100 μm et 50 μm) et rincé abondamment 3 fois, des études préliminaires ayant démontré

que 3 rinçages successifs permettaient de récupérer 95 % des organismes. Une fois identifiés, les invertébrés ont été conditionnés par taxon dans des tubes en téflon et congelés à -20°C .

II-2.1.e : Les poissons.

La faible conductivité des eaux de cette région ne permet pas l'utilisation de la technique de pêche électrique, couramment employée pour l'étude des populations piscicoles des cours d'eau de métropole. La capture des poissons a donc été effectuée à l'aide de filets et, pour certains sites, en ayant parallèlement recours à une capture après traitement à la roténone.

Pêche aux filets :

Dans les différents sites étudiés, une batterie de filets (25 x 2m) de vides de mailles différents (10 mm à 70 mm) a été déployée. Les filets étaient posés le soir et relevés le matin suivant, les poissons se déplaçant principalement à la tombée du jour, pour se nourrir. Un premier tri des captures a été effectué sur la pirogue, lors de la relève des filets. Les poissons, placés à l'intérieur d'une glacière, ont été ramenés au laboratoire où la longueur standard (du museau à la base de la nageoire caudale) et le poids des individus ont été mesurés. Après ouverture de la cavité abdominale, chaque poisson est sexé. Quelques grammes (5 à 10 g, poids frais), de muscle squelettique dorsal ont été prélevés sur chaque poisson et conditionnés dans un sac en polyéthylène, avant d'être congelés à -20°C . Rappelons que des études menées au sein du LEESA ont démontré la répartition homogène du HgT/MeHg dans l'ensemble du tissu musculaire du poisson, l'échantillon prélevé sur la partie dorsale étant représentatif de la teneur en métal de l'ensemble du tissu (Maury-Brachet, com. pers.). Sur certaines populations de poissons, les branchies, le foie, le cerveau et les reins ont été disséqués et prélevés, afin d'étudier l'organotropisme du mercure. De même, les opercules ont été récupérés et nettoyés, afin d'estimer l'âge de certains lots.

Pêche à la roténone :

La roténone que nous avons utilisée est une molécule de synthèse dont l'homologue naturel est présent dans certaines espèces végétales amazoniennes (*Derris elliptica*, *Lonchocarpus nicou*, *Tephrosia vogelii*, ...). Signalons que les Amérindiens guyanais utilisent couramment cette substance qu'ils extraient de lianes, lors de leurs campagnes de pêche en saison sèche (nivrées). Cette molécule est un puissant anti-mitotique, qui, à dosage normal, n'agit que sur les animaux poïkilothermes (poissons, invertébrés, ...). Toutefois, il a été démontré que la roténone agit aussi bien sur les animaux à sang chaud que sur les poissons, les animaux à sang froid et à respiration branchiale étant seulement plus sensibles à son effet. Elle agit au niveau mitochondrial, en bloquant la cytochrome-b oxydase et en inhibant la

production d'ATP dans le tissu branchial. Les poissons présentent un symptôme d'asphyxie, remontant à la surface avec un arrêt de leur activité de nage, facilitant ainsi leur capture.

Ce type de pêche a été utilisé au niveau de zones géographiquement restreintes (sauts, petites criques, ...). Chaque zone a été, dans un premier temps, isolée du reste du cours d'eau à l'aide de filets de petites mailles (10 mm). La roténone a été ensuite répandue sous forme de solution liquide sur toute la surface prospectée. Après quelques minutes, les poissons sont collectés en surface, à l'aide d'épuisettes. Cette technique de pêche permet de compléter, par rapport aux filets, la représentativité des captures, notamment vis-à-vis des espèces de petite taille ou dont l'habitat est difficilement accessible.

II-2.2 : DETERMINATION TAXONOMIQUE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS.

La détermination taxonomique des différents échantillons collectés a été effectuée à l'aide de plusieurs méthodes, chacune étant adaptée à la composante biologique étudiée.

II-2.2.a : La flore pélagique et périphytique.

Observations microscopiques :

Les différents taxons présents au niveau du phytoplancton pélagique et de la flore périphytique, ont été identifiés à l'aide d'observations microscopiques. Un sous-échantillon contenant du phytoplancton ou du biofilm, a été placé sur une lame de verre et recouvert d'une fine lamelle de plastique. La préparation a ensuite été observée sous un microscope optique (Olympus BX 50) à différents grossissements. Les taxons présents ont été identifiés à l'aide des planches de détermination élaborées lors des différentes études du phytoplancton de Petit-Saut (Vaquer, 1997 ; Vaquer et al., 1997).

Analyse des pigments chlorophylliens et bactériochlorophylliens :

Les végétaux aquatiques, comme les végétaux terrestres, possèdent des pigments photosynthétiques qui leur permettent d'utiliser les rayonnements lumineux, dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 400 et 700 nm (radiations actives ou PAR), en tant que source d'énergie exogène (Brönmark et Hansson, 1998 ; Dauta et Feuillade, 1995). Parmi les pigments synthétisés par les organismes autotrophes, on distingue la chlorophylle a, pigment ubiquiste du règne végétal, et les pigments accessoires, qui permettent d'absorber des longueurs d'ondes supplémentaires, augmentant ainsi la capacité d'exploitation de l'énergie lumineuse (Dauta et Feuillade, 1995). La totalité de l'énergie captée par les différents pigments est néanmoins dirigée *in fine* vers la chlorophylle a P700 et P680, qui assure la photosynthèse au niveau des deux centres réactionnels (photosystèmes I et II, respectivement).

Les pigments accessoires sont, au contraire, spécifiques d'un ou plusieurs groupes taxonomiques (Capblancq, 1995 ; Stoń et al., 2002). Citons, par exemple, le cas de la fucoxanthine, utilisée par les algues de la famille des *Diatomeae* et des *Prymnesiophytes* ; ou de la la phycocyanine, utilisée par les *Cyanophyceae* (Vaquer, 1997). De même, les bactéries autotrophes possèdent un autre type de pigments : les pigments bactériochlorophylliens, qui permettent de les distinguer des algues phytoplanctoniques. Rappelons que dans la colonne d'eau de la retenue de Petit-Saut, le bactérioplancton est fortement représenté (Dumestre, 2000a et 2001 ; Vaquer et al., 1997).

Afin de caractériser les communautés autotrophes au sein des différents biofilms collectés le long du *continuum* de Petit-Saut, les pigments ont été extraits, séparés par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et identifiés¹⁵.

Extraction et quantification des pigments par HPLC :

Un aliquote de biofilm congelé a été lyophilisé pendant 48 h à -40°C et à 10^{-1} Torr. Les pigments de l'échantillon sec ont été extraits dans l'acétone, avec une étape de traitement aux ultra-sons (2 x 15 s), suivi d'un temps de repos à l'obscurité et à 4°C pendant 1 h, puis d'une centrifugation à $4500 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 5 min, afin de faciliter la récupération du surnageant. L'opération a été répétée trois fois. L'extrait a été ensuite méthylyé à l'aide d'une goutte de diazométhane (N_2CH_3) et passé au Speedvac, afin d'évaporer l'acétone. Les extraits pigmentaires secs ont été conservés à l'obscurité et à -80°C jusqu'à l'analyse chromatographique.

Les extraits secs ont été re-solubilisés à l'aide d'un mélange d'acétonitrile-méthanol-acétate d'ammonium (9/10/9) ; $50 \mu\text{l}$ ont été préfiltrés à $0,2 \mu\text{m}$, afin d'être analysés par HPLC. Les échantillons, mélangés à une solution de méthanol et un mélange éthanol-acétate (V/V), selon la méthode de Barlow (1997), passent au travers d'une colonne de chromatographie séparant les différents pigments en fonction de leur polarité. Les pigments sont ensuite détectés à l'aide d'un détecteur à barrettes de diodes à trois longueurs d'ondes différentes (440, 664 et 760 nm). L'identification est réalisée en fonction de la longueur d'onde et des temps de rétention.

L'abondance relative des organismes a été quantifiée en intégrant l'aire des deux principaux pigments chlorophylliens (chlorophylle a pour les végétaux et bactériochlorophylle d, pour les *Chlorobiaceae*) ; à partir de ces aires, la masse de chaque

¹⁵ Cette étude des pigments a été menée en étroite collaboration avec R. de Wit, ancien chercheur CNRS de l'UMR EPOC et actuellement rattaché à l'UMR 5119 (Université de Montpellier), et G. Abril, géochimiste de l'UMR EPOC, impliqué dans les recherches sur le cycle de la matière et la production des gaz à effet de serre par le barrage de Petit-Saut.

pigment a été calculée à l'aide d'un facteur de conversion, selon la formule :

$$P_{\text{pigment}} (\mu\text{g}) = \text{aire} / F$$

le facteur de conversion (F) correspond à l'aire d'un échantillon standard.

Les facteurs de conversion utilisés dans nos analyses ont été repris des travaux de Junet (2004), effectués dans le cadre d'une analyse qualitative de la matière organique présente dans la retenue de Petit-Saut (cf. Annexe IV). La concentration de chaque pigment a été calculée en ramenant la masse de chacun au poids initial du biofilm analysé, selon la formule :

$$C = (P_{\text{pigment}} \times V_{\text{redissolution}}) / (V_{\text{injection}} \times P_{\text{biofilm}})$$

L'abondance de la bactériochlorophylle d et/ou de ses formes dégradées, présentes dans certains de nos échantillons, a induit une coélution de ces derniers avec d'autres pigments caroténoïdes. Les aires de ces pigments apparaissent alors confondues. Contrairement aux chlorophylles qui absorbent dans le bleu (440 nm) et le rouge (664 nm), les caroténoïdes n'absorbent que dans le bleu. La contribution des bactériochlorophylles a donc pu être quantifiée dans un premier temps à 664 nm, puis *via* les différents facteurs de conversion, déduite à 440 nm. L'aire des caroténoïdes a été subséquentement inférée en enlevant à l'aire totale celle des bactériochlorophylles.

Nous présentons dans le document « Annexe IV » quelques chromatogrammes, en guise d'illustration.

II-2.2.b : La faune pélagique et benthique et/ou épigée.

Les organismes ont été identifiés à l'aide de différents ouvrages de détermination faunistique et, pour certains d'entre eux, l'avis de spécialistes. Le zooplancton de la retenue a été déterminé par des observations sous loupe binoculaire, en se rapportant aux ouvrages de détermination réalisés par le laboratoire Hydreco (Horeau, 2004).

Les macroinvertébrés ont été observés séparément sous une loupe binoculaire, certains taxons ayant nécessité le montage de pièces anatomiques spécifiques (labium, maxille, mandibules, pattes, griffes tarsales, ...), sur des lames de microscopie optique. La totalité des montages a été effectuée avec du baume du Canada, qui permet une conservation à long terme des échantillons. La détermination a été réalisée à l'aide d'ouvrages spécialisés sur la faune des macroinvertébrés d'Amérique du Nord et Centrale (McCafferty, 1981 ; Merritt et Cummins, 1988). Notons que certains taxons, tel les Ephéméroptères, ont fait l'objet d'études taxonomiques récentes en Guyane, nos travaux dans ce domaine, en étroite collaboration avec le Dr. Alain Thomas (Laboratoire Dynamique de la Biodiversité, UMR 5172, Université

Toulouse III), ayant abouti à l'élaboration de clés de détermination générique (Dominique et al., 2000b ; Orth et al., 2000).

La totalité des poissons pêchés ont été identifiés par un spécialiste en Ichtyologie du laboratoire Hydreco (Régis Vigouroux), sur la base des travaux antérieurs ayant conduit à la publication de l'Atlas des poissons de Guyane (Keith et al., 2000 ; Le Bail et al., 2000 ; Planquette et al., 1996).

II-2.3 : METHODES D'ANALYSE DES DIFFERENTES FORMES CHIMIQUES DU MERCURE.

II-2.3.a : Préparation des échantillons.

Avant d'être analysés, les différents échantillons biologiques ont nécessité une étape préalable de digestion.

Les invertébrés benthiques ont été regroupés manuellement en lots de 10 à 50 individus et séchés à l'étuve 48 h à 40 °C. Les micro-invertébrés pélagiques ont été répartis en lots de 50 à 1000 individus, directement dans les supports pré-pesés servant soit au dosage du HgT (nacelles AMA 254, Leco France), soit à l'extraction des différentes formes du mercure (flacons en téflon de 1 ml, Savilex), afin de ne pas perdre et/ou contaminer le matériel. Les échantillons ainsi conditionnés ont été ensuite mis à sécher pendant 48 h à 40 °C (étuve), la détermination des concentrations du mercure étant réalisée sur la base du poids sec.

Les échantillons ont été réduits en poudre homogène et pesés à l'aide d'une balance Sartorius (limite de détection : 0,1 mg) pour ceux ayant un poids supérieur à 1 mg, et d'une microbalance Sartorius (limite de détection : 1 µg), pour ceux dont le poids n'excédait pas 1 mg.

Pour les biofilms et le tissu musculaire des poissons, des aliquots compris entre 0.5 et 1.5 g, ont été prélevés et mis à sécher 48 h à 40 °C. Une fois secs, ils ont été réduits en poudre homogène fine, permettant ainsi l'analyse des différentes formes du mercure (HgT et MeHg) sur le même aliquot. Notons que seules les concentrations en HgT ont été analysées sur la majorité des poissons, l'essentiel des concentrations en mercure dans le tissu musculaire étant représentées par la forme méthylée du métal (Bloom, 1989 ; Boudou et Ribeyre, 1997 ; Hall et al., 1997 ; Roulet et Maury-Brachet, 2001 ; Wiener et al., 2002).

II-2.3.b : Analyse des différentes formes chimiques du mercure :

Analyse des concentrations en mercure total (HgT) :

Dans les matrices biologiques, le HgT a été déterminé par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme, avec un équipement analytique spécialement dévolu au

dosage de ce métal (AMA 254, Leco France). Les échantillons ont été introduits dans l'appareil à l'aide d'un passeur automatique (ASS, 254). Une fois dans le tube catalytique, ils sont séchés, puis chauffés à 950°C, sous un flux permanent d'oxygène (Fig. 46). A cette température, l'ensemble des formes chimiques du mercure sont atomisées et volatilisées. Sous forme élémentaire gazeuse, le Hg° est pré-concentré sur un piège d'or et, après chauffage de l'amalgame, entraîné par le flux d'oxygène vers une cellule de lecture, où l'absorbance du Hg est détectée à 253.65 nm. Précisons qu'avant d'arriver dans la cellule de lecture, les composés volatiles issus de l'échantillon passent au travers d'un tube catalytique, retenant les composés halogénés qui pourraient interférer avec le métal, lors de la phase de lecture. La validité des mesures est régulièrement contrôlée à l'aide de standards biologiques certifiés (Tort 2, Dolt 2 et 3, National Research Council of Canada, Ottawa). La limite de détection de l'appareil est de 0.01 ng de mercure/échantillon, avec une variabilité analytique moyenne de 5 %.

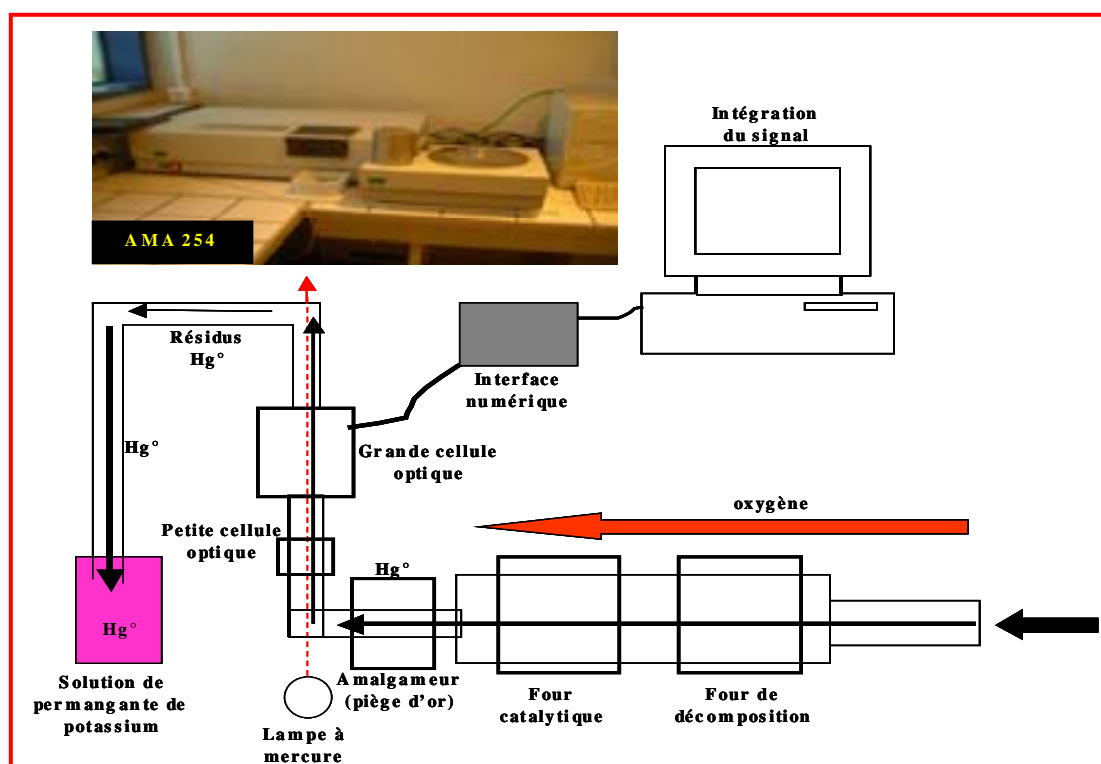


Figure 46 : Schéma de fonctionnement de l'analyseur de mercure total AMA 254 (Cossa et al., 2002 ; modifié)

Analyse des concentrations en MeHg :

Les différentes formes du mercure sont extraites des matrices biologiques à l'aide d'une solution de KOH/méthanol (v/v), durant 12 h à l'obscurité et à température ambiante, puis 3h à 75 °C (Bloom, 1989 ; Horvat et al., 1993). La phase d'extraction est réalisée dans

des vials en téflon (2ml et 1ml, Savilex), afin d'éviter toute contamination. Elle repose ensuite sur la transformation des deux formes non-volatiles du mercure – HgII et MeHg – en composés volatils de structure différente, grâce à l'utilisation d'un agent chimique d'éthylation : le tétra-éthylborate de sodium (NaBET₄) :

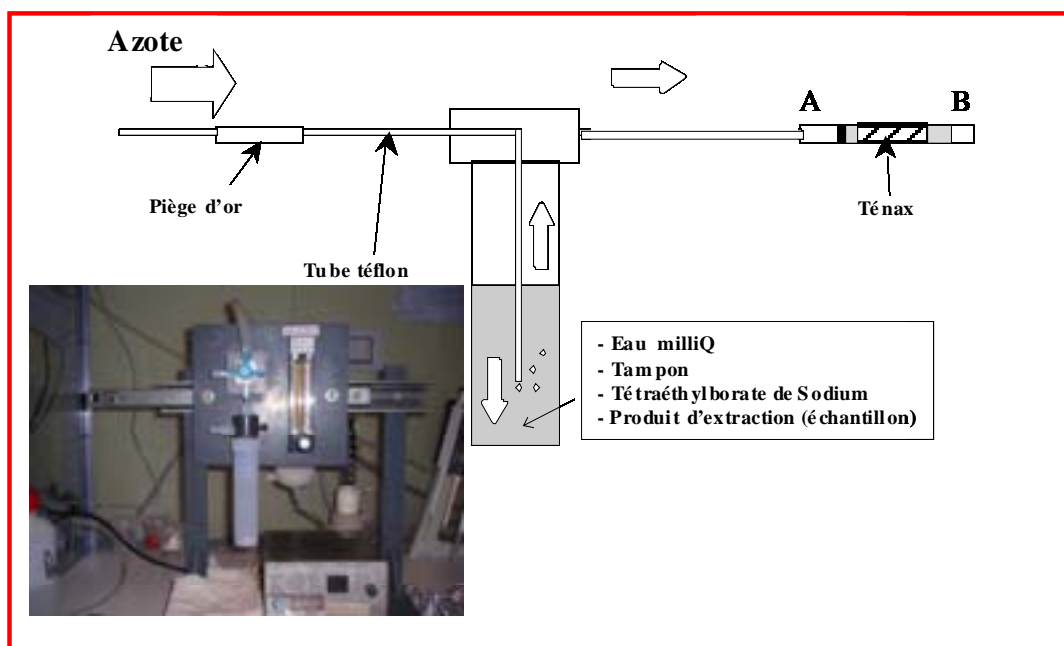
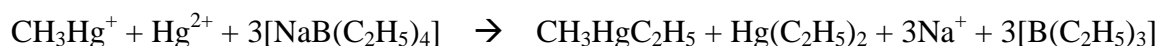


Figure 47 : Ethylation et piégeage des différentes formes chimiques du mercure présentes dans le produit d'extraction (Cossa et al., 2002 ; modifié).

L'analyse du MeHg extrait est réalisée après séparation des composés volatils par chromatographie en phase gazeuse. Un aliquot de 60 µl du produit d'extraction est éthylé à l'intérieur d'un réacteur téflon, dans 40 ml d'eau milliQ (Fig. 47). L'éthylation est réalisée à l'aide de 150 µl de tétraéthylborate de sodium (Strem Chemicals, 98%), le pH de la solution étant maintenu à 4,9 à l'aide d'une solution d'acétate de sodium (2M). Afin d'optimiser la réaction d'éthylation, la solution est agitée durant 15 mn, puis les espèces éthylées sont volatilisées vers un piège de Tenax (Supelco), par bullage sous flux d'azote durant 10 mn. Le Tenax est séché pendant 5 mn, afin d'éliminer toutes traces d'eau. Il est ensuite chauffé pour libérer les différentes formes volatiles du mercure qui sont transférées sur une chaîne d'analyse, composée d'une colonne de chromatographie en phase gazeuse dont la température est maintenue à 60 °C, d'un four à pyrolyse réglé à 900 °C et d'un détecteur à fluorescence atomique (Tekran) (Fig. 48). Le Tenax est chauffé à 230 °C durant 7 s, afin de libérer les différentes espèces éthylées du mercure. Ces dernières, entraînées par un flux d'argon, sont séparées sous l'effet de leur poids moléculaire, au travers de la colonne chromatographique et

atomisées dans le four à pyrolyse. Les groupes d'atomes de Hg élémentaire, correspondant aux différentes formes chimiques initiales du métal dans l'échantillon, arrivent séparément dans la cellule de mesure du spectrophotomètre à fluorescence atomique. Les différents pics sont intégrés numériquement à l'aide du logiciel "Peak Sample Chromatography Data System"¹⁶.

L'étalonnage de l'appareil est effectué *via* des injections de Hg⁰ gazeux, à température connue. La validité des mesures est régulièrement vérifiée à l'aide d'un standard biologique certifié (IAEA 142). La limite de détection est de 2 ng.g⁻¹ (poids sec) et la reproductibilité est de 10 %.

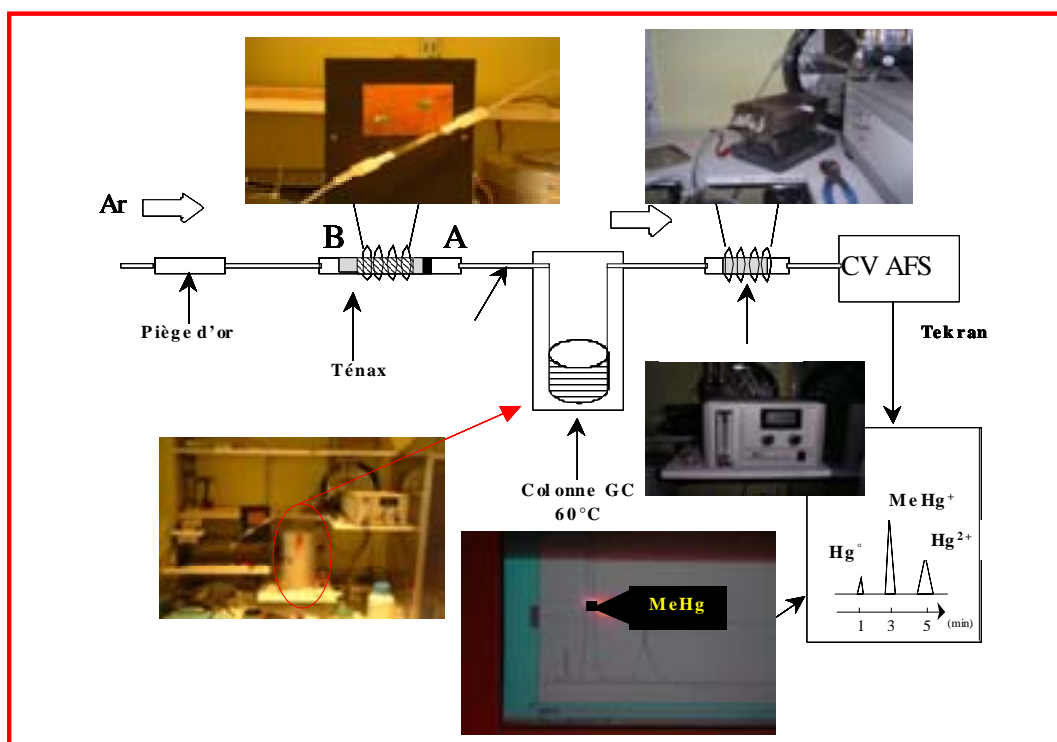


Figure 48 : Chaîne de spéciation et de mesure des différentes formes chimiques du mercure (Hg⁰, Me₂Hg, MeHg et Hg(II)), par spectrophotométrie de fluorescence atomique (Cossa et al., 2002 ; modifié).

¹⁶ Cet équipement de dosage du MeHg a été mis en place au LEESA sur des bases strictement similaires à celles mises au point par D. Cossa (Ifremer Nantes). Le montage des différents équipements a été effectué en collaboration avec P.Ciret et H. Bouillard (LEESA, Arcachon).

II-2.4 : ANALYSE DES ISOTOPES STABLES DE L'AZOTE ET DU CARBONE.

Beaucoup d'éléments sont présents dans la nature sous différentes formes isotopiques, chimiquement indiscernables. C'est le cas de l'azote et du carbone. La spectrométrie de masse isotopique permet de mesurer un rapport isotopique, R, qui exprime, pour un composé donné, la proportion d'isotope lourd par rapport à l'isotope léger, le plus abondant :

$$R = [^{15}\text{N} \cdot ^{14}\text{N}] / [^{14}\text{N} \cdot ^{14}\text{N}] \text{ pour l'azote}$$

$$\text{et } R = [^{13}\text{C} \cdot ^{12}\text{C}] / [^{12}\text{C} \cdot ^{12}\text{C}] \text{ pour le carbone}$$

La composition isotopique, notée δ [‰], est définie comme la différence relative, exprimée en pour mille, du rapport isotopique d'un échantillon par rapport à celui d'un étalon :

$$\delta_{\text{échantillon}} (\text{‰}) = (R_{\text{échantillon}} - R_{\text{étalon}}) / R_{\text{étalon}} \times 1000$$

R est le rapport isotopique de $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ou $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de l'échantillon et de l'étalon.

L'étalon de référence international pour les mesures de $\delta^{15}\text{N}$ est l'azote atmosphérique (Mariotti, 1982). Le standard utilisé pour le carbone est le PeeDee Belemite, carbonate de calcium d'un fossile calcaire de la formation créacée de Pee Dee en Caroline du Sud. Ce fossile est très riche en ^{13}C . Par conséquent, le $\delta^{13}\text{C}$ des autres échantillons est négatif.

La validité des mesures est régulièrement vérifiée par le passage de répliquats de référence (acide glutamique et urée pour le carbone, atropine et tyrosine pour l'azote). Les marges d'erreurs calculées sont de 0,2 ‰ pour le carbone et 0,3 ‰ pour l'azote.

Afin de caractériser la nature du régime alimentaire des différents organismes collectés et d'inférer les divers réseaux trophiques présents dans les écosystèmes prospectés, nous avons utilisé la technique des isotopes stables qui consiste en une mesure du ^{14}N et ^{15}N pour l'azote et du ^{12}C et ^{13}C pour le carbone, dans les organismes (Peršic, 2004). La signature isotopique de tout composé dépend de la composition isotopique des éléments à partir desquels il est synthétisé, et des fractionnements isotopiques se produisant au cours de la synthèse du composé (Dufour et Gerdeaux, 2001 ; Mariotti, 1982 ; Sebiló, 2003).

Le carbone et l'azote assimilés par un organisme proviennent essentiellement de l'alimentation. Le $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ reflètent donc la composition isotopique de la nourriture ingérée et assimilée (De Niro et Epstein, 1978 ; Heisslen et al., 1993). Signalons également que l'enrichissement naturel observé entre les tissus des prédateurs et ceux de leurs proies, se traduit par un enrichissement isotopique relativement constant (3 à 5 ‰ pour l'azote et 1 à 2 ‰ pour le carbone), entre deux niveaux trophiques successifs (Dufour et Gerdeaux, 2001 ; Minagawa et Wada, 1984 ; Peršic, 2004 ; Vander Zanden et Rasmussen, 1996).

L'enrichissement important et quasi-constant du $\delta^{15}\text{N}$ observé entre chaque saut trophique, permet donc d'inférer la position d'un organisme au sein d'un réseau trophique (Vandern Zanden et Rasmussen, 1996). Au contraire, le faible enrichissement isotopique du carbone permet de relier les différents consommateurs aux différents producteurs primaires situés à la base des chaînes alimentaires et de localiser le point d'entrée de la matière et des xénobiotiques dans les réseaux trophiques (Cabana et al., 1994; Vizzini et al., 2002). Il faut indiquer que les $\delta^{13}\text{C}$ des organismes autotrophes pélagiques et benthiques des milieux aquatiques continentaux diffèrent (France, 1995) : les algues benthiques, qui ont un taux de fractionnement en $\delta^{13}\text{C}$ réduit pendant la fixation du carbone, présentent un enrichissement en $\delta^{13}\text{C}$ par rapport aux algues pélagiques (Peršić, 2004). Ces variations isotopiques observées au niveau des producteurs primaires et reflétées chez les consommateurs, permettent *in fine* de distinguer les réseaux trophiques pélagiques et benthiques au sein d'un même écosystème aquatique (Bode et al., 2003 ; Hecky et Hesslein, 1995). Malgré ces différences, il apparaît toutefois difficile de donner une valeur unique caractérisant les ressources pélagiques et benthiques de l'ensemble des milieux dulçaquicoles. En effet, la répartition des isotopes du carbone lors de leur incorporation par les organismes autotrophes, est conditionnée par un grand nombre de variables abiotiques, comme par exemple l'hydrodynamisme des masses d'eau (Dufour et Gerdeaux, 2001). De même, dans le cas des isotopes de l'azote, un enrichissement important peut être observé entre la matière organique située à la base du réseau trophique et les consommateurs secondaires. Par exemple, un enrichissement de 15 ‰ a été observé entre des larves de *Chironomidae* et leur alimentation dans des lacs tempérés, sièges d'une importante méthanogénèse (Grey et al., 2004). Il apparaît donc important de travailler à l'échelle locale, en mesurant les paramètres de l'écosystème avant chaque étude sur les compartiments biologiques, afin de déterminer les différents réseaux trophiques et la position des organismes au sein de ces réseaux.

II-2.4.a : Préparation des échantillons.

L'ensemble des échantillons de végétaux aquatiques et terrestres, ainsi que d'invertébrés aquatiques destinés aux analyses des isotopes du carbone et de l'azote, ont été séchés 48 h dans une étuve à 60°C et broyés afin d'obtenir un échantillon homogène.

Du fait des faibles concentrations en carbonates du *continuum* de Petit-Saut, aucune décarbonatation des échantillons de biofilms n'a été effectuée. Précisons également que les analyses des isotopes stables ont été réalisées sur des lots de plusieurs organismes entiers pour les invertébrés pélagiques et benthiques. Pour les poissons, elles ont été menées sur un échantillon de tissu musculaire prélevé sur plusieurs individus de la même espèce, eux-mêmes

ayant été utilisés pour les dosages du HgT et du MeHg. En l'état actuel des connaissances, les valeurs isotopiques déterminées dans le tissu musculaire sont considérées comme représentatives de la signature isotopique de l'individu entier (Peršic, 2004). Signalons également que le tissu musculaire intègre le message alimentaire à long terme ; les variations observées dans la signature isotopique ne peuvent donc pas s'expliquer par des aléas et reflètent bien des différences de comportement alimentaire (Beaudoin *et al.*, 1995).

II-2.4.b : Délipidification des échantillons.

Les concentrations en lipides mesurées dans le tissu musculaire des poissons présentent des variations naturelles, selon l'âge, le sexe ou la saison, susceptibles d'influencer les signatures isotopiques (Dufour et Gerdeaux, 2001 ; Peršic, 2004). En effet, les lipides sont appauvris en $\delta^{13}\text{C}$ par rapport aux protéines. Afin d'éviter que l'hétérogénéité biochimique musculaire n'entraîne une variation inter-individuelle du $\delta^{13}\text{C}$, une délipidification des tissus a été systématiquement effectuée.

Pour cette procédure, 100 mg de tissu musculaire ont été prélevés sur chaque poisson et placés dans une solution de dichloro-méthane/Chloroforme (1:2). L'ensemble a été broyé 5 s à l'aide d'un ultra-Turax et traité aux ultrasons pendant 10 s. Le broyat ainsi obtenu a été centrifugé 5 s à 10 000 rpm et le surnageant contenant les lipides a été éliminé. La procédure a été répétée deux fois. *In fine*, le broyat obtenu a été rincé à l'acétone et mis à sécher à température ambiante durant 48 h. Avant analyse, les échantillons ont été broyés une dernière fois au mortier d'agate, afin d'être réduits en une fine poudre homogène.

II-2.4.c : Mesure des rapports isotopiques.

Les mesures isotopiques ont été effectuées par spectrométrie de masse isotopique (Elemental Analyser - Isotope Ratio Mass Spectrometry EA-IRMS - Fig. 49) au laboratoire BIOEMCo (UMR 7618, Université de Paris VI-CNRS-INRA), ainsi qu'au Département de Géologie et Océanographie (UMR 5805, Université Bordeaux 1)¹⁷. Les échantillons sont introduits dans des capsules d'étain, consommés sous un flux d'oxygène et transitent à travers le couplage, jusqu'au spectromètre de masse isotopique grâce un flux continu d'hélium. Le gaz produit à partir de la combustion de l'échantillon est ensuite réduit en CO₂ et N₂. Les gaz purs

¹⁷ Nous tenons à remercier : M. Sebilou et A. Mariotti (Laboratoire BIOEMCO) et G. Abril et I. Billy (DGO).

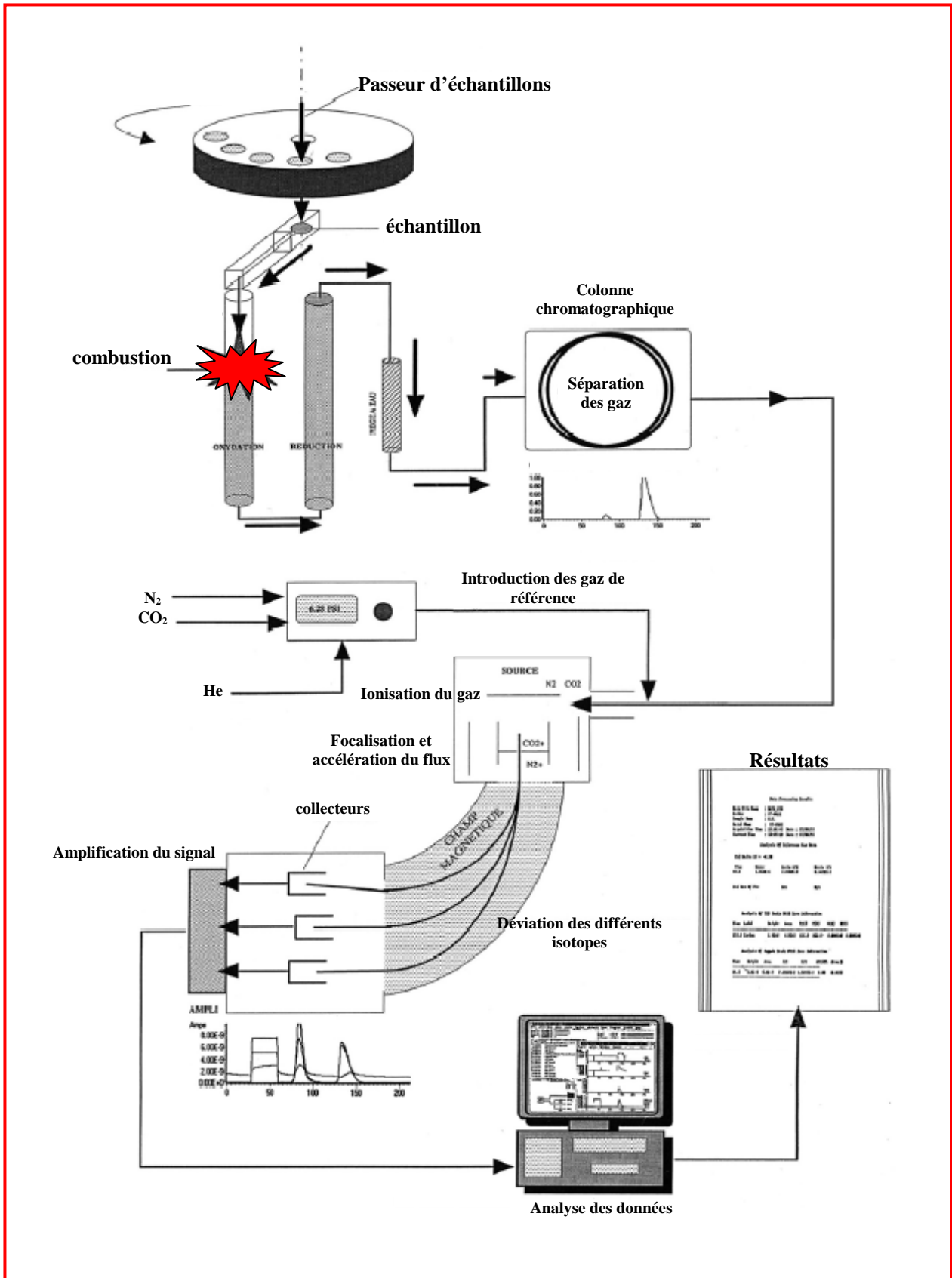


Figure 49 : Analyse des isotopes stables du carbone et de l'azote par spectrométrie de masse (EA-IRMS) (Peršick, 2004 ; modifié).

sont séparés sur une colonne chromatographique (3m PoropakQ), avant d'être injectés dans le spectromètre de masse isotopique (Isoprime).

II-2.5 : TRAITEMENT STATISTIQUE DES DONNEES.

L'ensemble de nos résultats est exprimé sous la forme de valeurs moyennes \pm erreurs standards (écart type de la moyenne = $\text{écart-type}/\sqrt{N}$). Afin de tester les effets/différences significatives, des méthodes paramétriques ou non paramétriques ont été utilisées, selon que l'hypothèse de distribution des données était vérifiée ou non (normalité). Dans un cadre paramétrique, une hypothèse d'homogénéité des variances et d'indépendance des données est classiquement admise. Afin de vérifier la normalité des distributions, les tests d'adéquation de Kolmorov-Smirnov et du chi 2 ont été utilisés. L'homogénéité des variances a été testée à l'aide du test de Levene.

Si les hypothèses paramétriques sont vérifiées, les moyennes de deux échantillons ont été comparées à l'aide d'un test t de Student (dans le cas de petits échantillons) ou du test Z (dans le cas de grands échantillons). Une analyse des variances/covariances à un ou plusieurs facteurs (ANOVA/ANCOVA) a été utilisée afin de tester l'effet d'une ou plusieurs variables qualitatives sur la variable quantitative étudiée.

Si, au contraire, les hypothèses paramétriques ne sont pas vérifiées, les moyennes de deux échantillons ont été comparées à l'aide du test U de Mann et Whitney, alternative non paramétrique la plus robuste par rapport au test t de Student. Une analyse des variances non paramétrique (Kruskall Wallis) a été utilisée afin de tester l'effet d'une variable qualitative sur la variable quantitative étudiée et de comparer les moyennes de plus de 2 échantillons.

Pour l'ensemble de ces tests, $p < 0.05$ a été considéré comme significatif. Ces analyses ont été réalisées avec le logiciel *STATISCA* version 6.1.

Pour les données relatives à l'étude des communautés (invertébrés, poissons, ...), des analyses multivariées ont été utilisées afin de représenter graphiquement, dans un espace de dimension faible (typiquement un plan à 2 dimensions), la structure des données (relations entre les variables et les individus), sur les axes factoriels estimés. Trois types d'analyses ont été utilisés en fonction de la nature des données :

- pour les données qualitatives (noms d'espèces, régimes alimentaires, ...), dans le cas de 2 variables qualitatives, la structure des relations existantes entre les différents individus et variables a été étudiée à l'aide d'une analyse factorielle des correspondances simples (AFC). Pour un nombre de variables qualitatives supérieur à 2, une analyse des correspondances multiples (ACM) a été utilisée ;

- pour les données quantitatives, une analyse factorielle en composantes principales (ACP) a été appliquée pour étudier la structure des relations entre les individus et les variables ;

- dans le cas d'une matrice comportant un mélange de variables quantitatives et qualitatives, une discrétisation des données quantitatives en classes d'effectifs égaux, a été effectuée, en utilisant la méthode des quantiles. A titre d'exemple, les quartiles permettent de décomposer la distribution en 4 classes contenant chacune 25 % des observations. Le nombre de classes a été déterminé en fonction de la variable étudiée, de manière à conserver une signification lors de l'analyse interprétative.

La qualité de la projection des observations (variables et individus) sur le plan principal (plan engendré par les deux premiers axes) a été vérifiée en utilisant différents critères statistiques : indicateurs de perspectives et de contribution d'erreurs (valeurs des \cos^2, \dots), pourcentage de variation expliqué.

Une classification hiérarchique de Ward a été effectuée sur les axes factoriels, afin de déterminer la disparité des observations et la répartition des individus dans les différentes classes. L'ensemble de ces analyses a été réalisé à l'aide du logiciel SPAD version 5.6¹⁸.

¹⁸ Le traitement de l'ensemble de nos données a été effectué après avoir consulté G. Durrieu, Maître de Conférences au LEESA et biomathématicien, afin d'effectuer les choix pertinents au niveau des méthodes statistiques et des différents logiciels pour leur application.

CHAPITRE III

Etude intégrée des niveaux de contamination par le mercure des biocénoses du *continuum* "Sinnamary amont – retenue de Petit-Saut – Sinnamary aval"

III- 1 : LE FLEUVE SINNAMARY A L'AMONT DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT : SITE DE REFERENCE.

La partie du fleuve Sinnamary localisée à l'amont de la retenue de Petit-Saut, a été choisie en tant que zone de référence à l'égard de la contamination par le mercure des biocénoses du *continuum* servant de support à nos études de terrain. Cette zone n'est pas soumise directement aux influences du barrage hydroélectrique ; elle n'est pas affectée depuis plusieurs décennies par des activités d'orpaillage sur le cours d'eau et sur son bassin-versant. Néanmoins, comme nous l'avons souligné dans le Chapitre II de ce mémoire, la quasi-totalité du bassin du Sinnamary a été affectée lors de la première ruée vers l'or en Guyane ; de ce fait, les niveaux de mercure dans les différents compartiments abiotiques et biotiques de cet hydrosystème ne peuvent être considérés comme de vrais référentiels par rapport au "bruit de fond" géochimique. Soulignons que de tels sites sont très rares en Guyane, hormis les zones situées à l'amont du fleuve Oyapock, à la frontière avec le Brésil¹⁹.

Notre objectif principal sera d'utiliser l'ensemble des résultats obtenus au niveau de cette zone afin de caractériser les différents impacts du barrage de Petit-Saut sur le cycle biogéochimique du mercure et sur les niveaux d'accumulation du métal dans les principales composantes biocénologiques.

Avant d'aborder la partie directement consacrée aux données "mercure", nous allons dresser un bilan de l'état des connaissances sur les caractéristiques écologiques du fleuve Sinnamary en amont du barrage de Petit-Saut, au niveau des différentes stations étudiées. Ce bilan repose sur nos propres travaux et sur ceux menés depuis une dizaine d'années par les chercheurs du Laboratoire Hydreco.

III- 1.1 : CARACTERISTIQUES ECOLOGIQUES DU BIOTOPE ET DES BIOCENOSSES DU FLEUVE SINNAMARY A L'AMONT DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT.

III-1.1.a : Caractéristiques physico-chimiques.

L'analyse comparative des paramètres physico-chimiques mesurés en décembre 2004, lors de la campagne d'échantillonnage menée sur le Sinnamary amont, avec ceux correspondant à la fin de l'année 1992, soit deux ans avant la mise en eau de la retenue, ne met pas en évidence de différences significatives (Tableau 1). Précisons également que les

¹⁹ Même dans ces zones dépourvues de terrains aurifères (cf Figure 9), des apports de mercure en provenance de sites d'orpaillage guyanais et/ou brésiliens ne peuvent être exclus, notamment *via* le transport atmosphérique du Hg⁰ et les dépôts de HgII par l'intermédiaire des précipitations.

mesures effectuées en 1992, sur l'ensemble du fleuve Sinnamary, traduisaient des conditions abiotiques homogènes sur la totalité du tronçon situé en amont de la station "Petit-Saut" (Richard, 1996). Il s'agit donc d'une zone de référence, permettant l'étude des processus écologiques représentatifs des portions du fleuve non soumises aux influences du barrage.

	T (°C)	pH	Cond ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	O ₂ (mg.L ⁻¹)	O ₂ (%)	Turb. (NTU)	COP (mg.L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ ($\mu\text{molN.L}^{-1}$)	NH ₄ ⁺ ($\mu\text{molN.L}^{-1}$)	PO ₄ ³⁻ ($\mu\text{molP.L}^{-1}$)	FeD ²⁺ (mg.L ⁻¹)
Décembre 1992	25.1	6.1	22.9	6.9	83.3	12.9	569	<L.D.	21.8	0.6	0.8
Décembre 2004	22.5	5.8	21.1	7.1	90.6	11.2	650	<L.D.	11.7	0.5	0.8

Tableau 1 : Principaux paramètres physico-chimiques du fleuve Sinnamary en amont de la retenue (valeurs moyennes), en décembre 1992, deux ans avant la mise en eau du barrage et en décembre 2004 (données Hydreco ; Muresan et Dominique, 2005).

L.D. : limite de détection.

C.O.P. : Carbone organique particulaire.

Les mesures réalisées en décembre 2004 montrent que les eaux sont caractérisées par une température moyenne de 22 °C. A l'image de la quasi-totalité des hydrosystèmes guyanais, elles sont peu minéralisées (conductivité : 21 $\mu\text{S.cm}^{-1}$) et présentent un pH légèrement acide (5,8). La concentration en oxygène dissous fluctue entre 6,8 et 8,2 mg.L⁻¹, les valeurs maximales étant mesurées à la sortie des sauts. En raison de la charge élevée en acides humiques et fulviques des eaux, la turbidité est supérieure à 10 NTU (Richard, 1996). Les faibles concentrations en espèces azotées (NH₄⁺ et NO₃⁻) et phosphatées, ainsi qu'en fer total dissous, sont caractéristiques des eaux de nappes (Humbel, 1989 ; Richard 1996).

III-1.1.b : Caractérisation des biocénoses.

La flore :

Les mesures d'abondance numérique effectuées dans cette partie du fleuve par Vaquer et coll. (1997), ont mis en évidence une faible abondance phytoplanctonique, les numérations étant inférieures à 10⁵ cellules/L. Les concentrations réduites en nutriments minéraux et l'important courant observé dans cette partie du fleuve (Mérona et al., 2003), sont à l'origine des limitations du développement phytoplanctonique. La contribution de cette composante dans le régime alimentaire des différentes espèces herbivores (invertébrés, poissons) apparaît donc très limitée. De ce fait, le phytoplancton n'a pas été échantillonné pour cette partie du fleuve et donc non pris en compte dans notre étude des niveaux de contamination par le mercure des réseaux trophiques.

Dans les milieux aquatiques, les algues sont également représentées par des organismes fixés, qui constituent le périphyton/biofilm, colonisant la surface des nombreux supports solides immergés. Dans la partie amont du fleuve Sinnamary, le périphyton collecté à la surface des troncs d'arbres et des blocs rocheux, est majoritairement constitué d'algues pluricellulaires filamenteuses de la famille des *Chlorophyceae* (pigments : chlorophylle b et lutéine). Les observations microscopiques que nous avons réalisées ont également révélé la présence de diatomées unicellulaires, confirmée par la détection de fucoxanthine (pigment caroténoïde caractéristique des ces algues), dans les analyses pigmentaires.

Outre le périphyton développé sur les différents substrats immergés, la flore du fleuve Sinnamary en amont de la retenue se compose également de macrophytes appartenant essentiellement à la famille des *Podostomaceae* (Fig. 43). Ces plantes aquatiques sont retrouvées dans les zones de rapides, où leurs puissantes racines adventives leur permettent de se fixer aux rochers et de résister à la force d'arrachement du courant, notamment en période de hautes eaux.

Enfin, il faut signaler la présence d'une importante flore terrestre rivulaire, de part et d'autre du fleuve, cette flore constituant une source potentielle de nourriture pour les différents consommateurs primaires aquatiques : apports de feuilles, fleurs, fruits/graines.

Les invertébrés aquatiques :

Dans le fleuve Sinnamary, en amont de la retenue, les invertébrés aquatiques sont majoritairement représentés par des taxons benthiques localisés dans la couche limite et les strates superficielles des sédiments. A l'image des algues pélagiques, le fort courant limite tout développement d'organismes zooplanctoniques de pleine eau.

Les invertébrés benthiques ont été échantillonnés dans la totalité des biotopes lentiques et lotiques, au niveau des différentes stations (cf Fig. 33). Lors de notre campagne de terrain en décembre 2004, près de 1000 individus ont été collectés, représentant 21 familles (Tableau 2).

De façon générale, cette zone présente une faune d'invertébrés benthiques assez bien diversifiée : l'indice moyen de Shannon (H') est proche de 4 (cf. encadré 1). Toutefois, le calcul de cet indice de diversité pour chacun des différents écotones prospectés (sauts et entre-sauts), met en évidence des valeurs plus faibles (H' minimal = 2,7), traduisant à la fois la domination des communautés par un ou plusieurs taxons et la présence de taxons rares. D'autre part, la faible similitude des biocénoses benthiques collectées dans chacun de ces biotopes (indice de similarité de Jaccard = 0,2 ; cf. encadré 1), traduit un endémisme important des différents taxons pour un écotone donné (saut ou entre-saut). Citons, par exemple, les populations de larves de *Cleodes sp.*, genre d'éphéméroptères, collectées en

abondance uniquement dans les biofilms développés sur les troncs immergés (>150 larves/m²), ou celles des larves du genre *Hydrosmilodon*, exclusivement cantonnées sur les feuilles de macrophytes fixées au niveau des sauts. Signalons également que certains taxons vivant dans les sauts sont emportés par le courant et se retrouvent en dérive dans les entre-sauts, où ils se raccrochent aux différents substrats (Horeau, 1996), expliquant ainsi leur présence dans les prélèvements effectués dans cet écotone.

Ordre	Famille	Genre	N	Lieu de capture	Groupe trophique fonctionnel	
Zygotères	<i>Chlorolestidae</i>		3	Saut ; Entre-Saut	Carnivore	
	<i>Hypolestidae</i>		2	Saut	Carnivore	
	<i>Protoneuridae</i>		1	Saut	Carnivore	
Anisoptères	<i>Cordullidae</i>		22	Saut ; Entre-Saut	Carnivore	
	<i>Libellulidae</i>		11	Saut ; Entre-Saut	Carnivore	
Coléoptères	<i>Ditycidae</i>		2	Saut	Carnivore	
	<i>Gyrinidae</i>		2	Saut	Carnivore	
	<i>Elmidae</i>		12	Saut	Carnivore	
Diptères	<i>Chironomidae</i>		96	Entre-Saut	Collecteur	
	<i>Simulidae</i>		71	Saut	Collecteur	
Ephéméroptères	<i>Baetidae</i>	<i>Americabaetis</i>	40	Saut ; Entre-Saut	Racleur	
		<i>Aturbina</i>	16	Saut ; Entre-Saut	Racleur	
		<i>Camelobaetidius</i>	31	Saut ; Entre-Saut	Racleur	
		<i>Cleodes</i>	151	Entre-Saut	Racleur	
		<i>Cryptonympha</i>	15	Entre-Saut	Racleur	
		<i>Harpagobaetis</i>	1	Entre-Saut	Carnivore	
		<i>Paracleodes</i>	6	Saut	Racleur	
		<i>Spiritiops</i>	12	Saut ; Entre-Saut	Racleur	
		<i>Zelusia</i>	6	Entre-Saut	Racleur	
		<i>Leptophlebiidae</i>	Genre U	2	Entre-Saut	Racleur
			<i>Hermanella</i>	201	Saut ; Entre-Saut	Racleur
			<i>Hydrosmilodon</i>	19	Saut	Racleur
			<i>Simothraulopsis</i>	22	Saut ; Entre-Saut	Racleur
		<i>Leptohyphiidae</i>	<i>Ulmetroides</i>	1	Entre-Saut	Racleur
			<i>Leptohyphes</i>	89	Saut ; Entre-Saut	Racleur
Hétéroptères	<i>Notonectidae</i>		2	Entre-Saut	Carnivore	
		<i>velliidae</i>	1	Entre-Saut	Carnivore	
Lépidoptères	<i>Pyralidae</i>	<i>Paraporynx</i>	29	Saut	Déchiqueteur	
		<i>Petrophylla</i>	25	Saut	Déchiqueteur	
Mégaloptères	<i>Sialidae</i>		7	Saut	Carnivore	
Plécoptères	<i>Perlidae</i>	<i>Anacroneuria</i>	17	Saut ; Entre-Saut	Carnivore	
		<i>Perlinella</i>	8	Entre-Saut	Carnivore	
Trichoptères	<i>Hydropsychidae</i>	<i>Leptonema</i>	8	Entre-Saut	Collecteur	
	<i>Philopotamidae</i>		6	Entre-Saut	Collecteur	
	<i>Rhyacophilidae</i>		6	Saut	Carnivore	
	<i>Scricostomatidae</i>	<i>Gumaga</i>	3	Entre-Saut	Collecteur	

Tableau 2 : Inventaire faunistique et habitudes alimentaires des différents taxons de macroinvertébrés benthiques collectés en décembre 2004, dans les différents biotopes (sauts : 2 Roros et Takari Tanté ; entre-sauts - cf. Fig. 32 et 33) du fleuve Sinnamary à l'amont de la retenue de Petit-Saut.

Complément méthodologique 1 :

1.1 : La diversité taxinomique.

La diversité des éléments d'une communauté est un concept qui recouvre deux aspects distincts :

- le nombre de taxons recensés (familles, genres ou espèces) ;
- la régularité de la répartition numérique des taxons dans l'inventaire : les différents taxons présentent-ils une fréquence d'occurrence voisine ou non ?

La diversité d'une population peut être caractérisée par un descripteur numérique : l'indice de diversité. Parmi les divers indices de diversité élaborés, l'indice de Shannon (Shannon et Weaver, 1963), qui n'est autre que l'entropie de l'échantillon et de ce fait possède qualitativement et quantitativement les propriétés requises pour traduire les différents aspects exposés ci-dessus, de la diversité d'une population, a été choisi. Cet indice noté H' , se calcule selon la formule :

$$H' = -\sum p_i \text{Log}_2 p_i$$

où p_i est la proportion d'individus de chaque taxon, soit sa fréquence d'occurrence dans la population.

H' prend sa valeur minimale pour un nombre donné d'espèces, lorsqu'une seule est représentée par plus d'un individu, toutes les autres étant présentes en un seul exemplaire ; et sa valeur maximale lorsque toutes les espèces sont équi-représentées.

En milieu naturel, les valeurs de diversité reportées sont comprises entre des maxima de l'ordre de 3,5 à 4,5 pour des communautés bien diversifiées et des minima proches de 1, pour des communautés faiblement diversifiées (Frontier et al., 2004).

1.2 : Similarité/dissimilarité des communautés.

Le degré de similitude de deux communautés de taxons peut être caractérisé par l'indice de Jaccard (Jaccard, 1912), calculé selon la formule :

$$\text{Indice de Jaccard} = \frac{S_{a-b}}{(S_a + S_b) - S_{a-b}}$$

où S est le nombre de taxons présents dans les différents sites (a et b) et S_{a-b} , le nombre de taxons communs aux deux sites.

Le degré de perte de taxon au sein d'une communauté, qui est en fait le degré de similitude d'une communauté à un temps t_0 , avec la même communauté au temps t , peut également être caractérisé *via* un coefficient de perte des communautés, calculé selon la formule :

$$I = (S_a - S_b) / S_{a-b}$$

Notre analyse des communautés d'invertébrés benthiques montre une composition faunistique dominée par la classe des insectes aquatiques (Coléoptères, Héteroptères, ...), ou du moins dont les larves sont aquatiques (Trichoptères, Plécoptères, Ephéméroptères, ...). L'ordre des Ephéméroptères représente à lui seul 65 % des larves collectées (Fig. 50). Ce résultat est en accord avec les observations effectuées dans cette zone par Horeau (1996). Signalons que des études menées sur le fleuve Maroni, au Nord de la Guyane, ont conduit à des résultats similaires (Fossati et al., 2003).

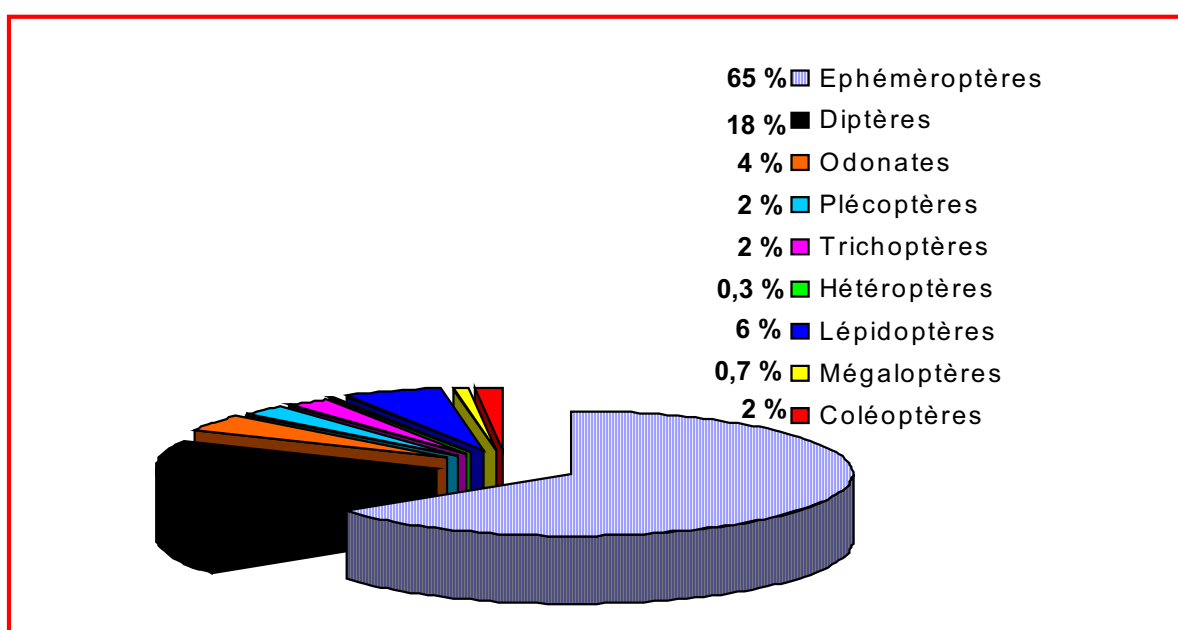


Figure 50 : Fréquences d'occurrence des différents taxons d'invertébrés benthiques collectés en 2004, dans le fleuve Sinnamary en amont de la retenue de Petit-Saut.

En amont de la retenue de Petit-Saut, les communautés d'éphémères sont composées de 15 genres, présentant chacun une fréquence d'occurrence variable. En effet, certains taxons, tels les genres *Zelus* ou *Ulmetroides*, sont très peu représentés dans les prélèvements (0,6 % et 0,1 % de l'effectif total, respectivement). Au contraire, les genres *Hermanella*, *Cleodes* et *Leptohyphes* présentent une fréquence d'occurrence élevée (21, 16 et 9,4 %, respectivement) et dominent les communautés des différents écotones prospectés.

L'autoécologie de ces organismes a été très peu étudiée en région amazonienne. Précisons qu'à l'heure actuelle, en Guyane française, l'analyse des communautés d'invertébrés benthiques en est encore au stade des inventaires taxonomiques (Dominique et al., 2000, 2002 ; Orth et al., 2000 ; Thomas et al., 2000), ces travaux étant nécessaires au préalable de toute étude écologique. Par exemple, pour le fleuve Sinnamary, deux nouveaux

genres ont été découverts en amont de notre zone d'étude : *Corina* (Dominique et al., 2005) et *Lisetta* (Thomas et al., 2005).

Outre les Ephéméroptères, les larves de Diptères présentent une fréquence d'occurrence élevée (18 %) et appartiennent à deux familles principales :

- les *Simuliidae*, avec d'importantes populations dans les sauts, certains blocs granitiques étant totalement recouverts de larves. Signalons que dans certains pays africains et amazoniens (Brésil, Guyana), ces organismes, principaux vecteurs de l'Onchocercose ou cécité des rivières, ont été particulièrement bien étudiés (Yamaéogo et al., 2003) ;

- les *Chironomidae*, qui, au contraire des simulies, vivent enfouis dans les sédiments et les biofilms au niveau des zones lenticques. La présence de molécules d'hémoglobine dans leur hémolymphe, ayant une très grande affinité pour l'oxygène chez certaines de ces larves, leur permet d'évoluer dans des environnements hypoxiques (Osmulski et Leyko, 1986).

Nous avons également collecté des larves d'Odonates au sein des communautés benthiques des sauts et entre-sauts. Ces organismes sont le plus souvent localisés sous les blocs pierreux ou dans les végétaux aquatiques.

Les larves de Lépidoptères présentent une fréquence d'occurrence similaire à celle des Odonates (6 et 4 %, respectivement). Enfin, un ensemble de taxons, plus rares, appartenant à l'ordre des Plécoptères (2 %), des Mégaloptères (0,7 %) et des Trichoptères (2 %), ainsi que des Coléoptères (2 %) et des Hétéroptères (0,3 %,) complètent les assemblages faunistiques benthiques de cette zone amont du fleuve Sinnamary.

Notons que peu de différences sont observées entre les assemblages reportés ci-dessus et ceux décrits par Horeau en 1992, deux ans avant la mise en eau de la retenue. De même, l'étude à un niveau taxonomique plus élevé des communautés d'Ephéméroptères, qui représentent plus de 60 % des invertébrés présents dans le fleuve Sinnamary, met en évidence une stabilité des populations depuis la mise en eau du barrage : le coefficient de perte des communautés entre 1992 et 2004 est faible pour la station du Saut Takari-Tanté ($I = 0,1$; cf. encadré 1 et Tableau 3).

Ces premiers résultats, obtenus à partir de l'étude des communautés d'invertébrés qui, rappelons-le, constituent d'excellents indicateurs des conditions abiotiques du milieu (Tachet et al., 2003), corroborent les observations effectuées à partir des paramètres physico-chimiques, qui indiquent que le fleuve Sinnamary en amont de la retenue n'a pas subi de modifications majeures depuis la mise en eau du barrage de Petit-Saut.

Famille	Genre	1992	2004
<i>Baetidae</i>	<i>Americabaetis</i>	P	P
	<i>Cleodes</i>	P	P
	<i>Camelobaetidius</i>	P	P
	<i>Paracleodes</i>	P	P
	<i>Spiritiops</i>	P	P
	<i>Aturbina</i>	P	A
	<i>Harpagobaetis</i>	P	P
	<i>Tomedontus</i>	P	A
	<i>Aturbina</i>	P	A
<i>Leptophlebiidae</i>	<i>Hydrosmilodon</i>	P	P
	<i>Hermanella</i>	P	P
	<i>Paramaka</i>	P	P
	<i>Simothraulopsis</i>	P	P
	<i>Miroculis</i>	P	P
<i>Leptohypiidae</i>	<i>Leptohyphes</i>	P	P
<i>Oligoneuridae</i>	<i>Oligoneuria</i>	P	P

Tableau 3 : Liste faunistique des différentes familles et différents genres d'Ephéméroptères collectés dans le saut Takari-Tanté, deux ans avant la mise en eau de la retenue de Petit-Saut (1992) et dix ans après (2004). En 1992, les larves ont été collectées par V. Horeau (Laboratoire Hydreco) ; la détermination de la totalité des spécimens a été effectuée en 2004-2005, par Thomas et Dominique.
P : présent – A : absent.

L'étude des niveaux de contamination des principales composantes biocénétiques par le mercure, nécessite de définir les habitudes alimentaires des différents taxons collectés. En effet, rappelons que la voie trophique constitue la principale voie d'entrée du métal dans les organismes aquatiques hétérotrophes (Boudou et Ribeyre, 1997 ; Hall et al., 1997). Dans le fleuve Sinnamary, un nombre très limité de données bibliographiques apporte des informations sur les régimes alimentaires de certains genres d'invertébrés (Merritts et Cummings, 1996 ; Motta et Ueida, 2004). Signalons également que la plupart des taxons sont polyphages (Giani et Laville, 1995). Toutefois, à l'instar de nombreux travaux menés sur les invertébrés benthiques des zones tempérées (cf. par exemple Giani et Laville, 1995 ou Heino, 2005), une classification fonctionnelle peut être établie. Ce type de classification permet de regrouper entre elles les entités taxonomiques utilisant des mécanismes de nutrition communs et généralement définis par la morphologie des pièces buccales (Giani et Laville, 1995). Les classes ainsi formées regroupent des organismes inféodés à un panel de ressources similaires ; elles constituent un compromis pour l'étude de l'exposition des invertébrés benthiques au mercure, *via* les transferts trophiques, et elles seront confrontées aux informations provenant des analyses des isotopes stables du carbone et de l'azote (cf Parag. III.1.1.3.a).

Selon cette classification, quatre grands groupes d'invertébrés peuvent être définis :

- **Déchiqueteurs** : ils possèdent des pièces buccales masticatrices et se nourrissent de particules organiques de grande taille, comme des fragments de tissus végétaux vivants ou morts avec les microorganismes associés (périphyton) ;

- **Collecteurs** : ils se nourrissent de particules organiques fines. On distingue, en fonction de la technique utilisée pour récupérer ces particules, les collecteurs filtreurs, qui

développent des filets ou des pièces anatomiques appropriées, et les collecteurs actifs, qui recueillent une par une les particules ingérées ;

- **Racleurs** : ils possèdent des pièces buccales leur permettant de se nourrir à partir de la fine couverture biologique (biofilms) et des débris fixés sur les différents substrats immergés ;

- **Carnivores prédateurs** : ils possèdent des pièces buccales adaptées à la capture de proies animales vivantes.

Notons qu'à notre connaissance, aucune étude n'a été menée sur le comportement alimentaire de ces organismes benthiques en Guyane française.

La composition faunistique de ces quatre groupes fonctionnels est présentée dans le Tableau 2. Le groupe des racleurs, composé par la quasi-totalité des larves d'Ephéméroptères, est le plus abondant dans le fleuve (64 % - Fig. 51).

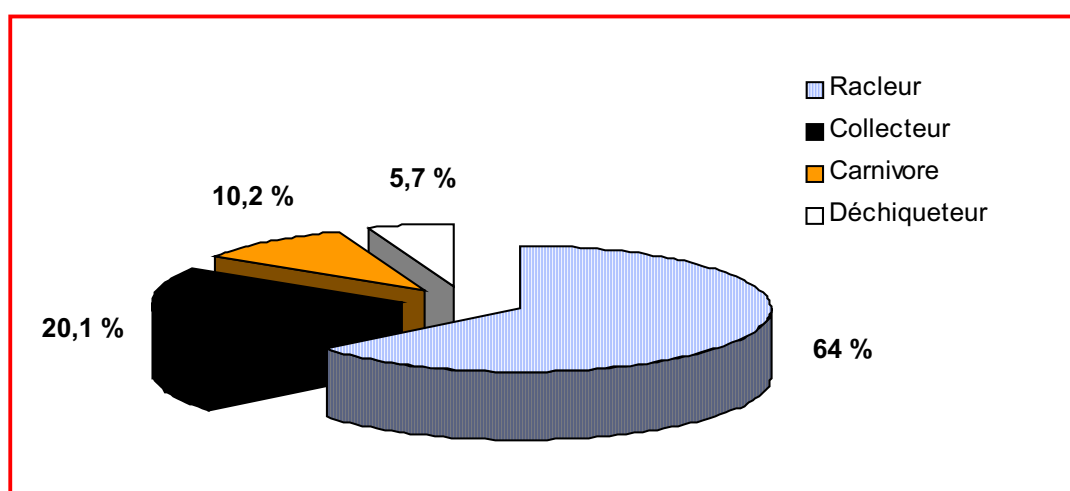


Figure 51 : Fréquences d'occurrence des différents groupes trophiques fonctionnels d'invertébrés benthiques collectés dans le fleuve Sinnamary en amont de la retenue de Petit-Saut, en décembre 2004.

La Figure 52 illustre la morphologie de trois espèces qui se nourrissent des biofilms développés à la surface des nombreux substrats immergés. Le groupe des collecteurs présente également une fréquence d'occurrence élevée (20 % - Fig. 51) : il est composé des larves de Diptères de la famille des *Simuliidae* et des *Chironomidae*, ainsi que de la majorité des taxons de Trichoptères rencontrés dans le fleuve Sinnamary en amont de la retenue. Notons que les invertébrés appartenant à ce groupe montrent diverses adaptations leur permettant de collecter les particules organiques: certaines larves de Trichoptères tissent des filets de soie afin de piéger les particules (Wiggins, 1998) ; les larves de *Simuliidae*, quant à elles, piègent ces mêmes particules à l'aide de deux prolongements fortement ramifiés et recouverts de

nombreuses soies (Fig. 53). Les larves de *Chironomidae* et certaines larves de Trichoptères se nourrissent des fines particules organiques collectées activement dans les strates superficielles des sédiments.

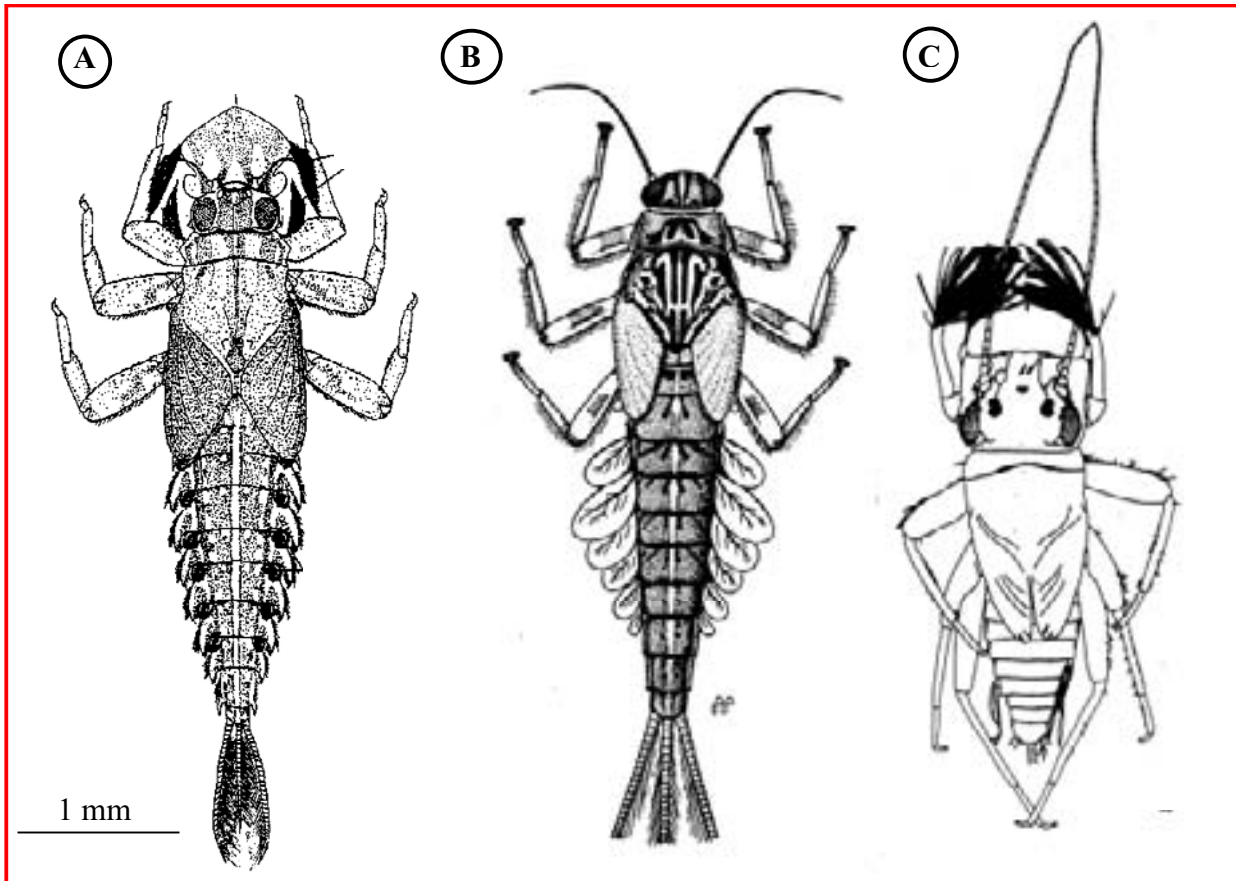


Figure 52 : Illustrations de larves d'Ephéméroptères de différentes familles collectées dans le saut Takari-Tanté: A ; *Oligoneuridae* (d'après Edmunds et al.1996, modifié), B ; *Baetidae* (d'après Lugo-Ortiz et McCafferty, 1995) et C ; *Leptophlebiidae* (d'après Orth et al., 2000).

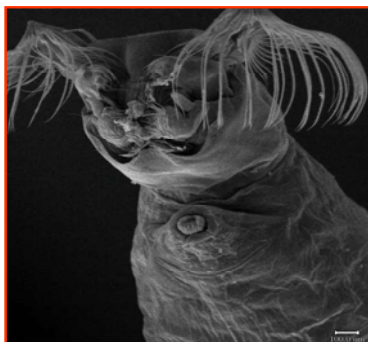


Figure 53 : Capsule céphalique et prolongements antennaires ramifiés d'une larve filtreuse de *Simulia* (d'après www.uaf.edu).

Dans le fleuve Sinnamary, les groupes fonctionnels des carnivores prédateurs et déchetteurs sont également présents. Toutefois, leurs fréquences d'occurrence sont nettement plus faibles : 10,2 et 5,7 %, respectivement (Fig. 51). Les carnivores prédateurs sont principalement représentés par les larves d'Odonates et de Mégaloptères et par les Coléoptères aquatiques de la famille des *Elmidae* et des *Ditycidae*. L'ensemble de ces taxons

présente des pièces buccales fortement chitinisées, permettant la dilacération des proies. Citons par exemple le "masque" des Odonates, résultant de la fusion de l'ensemble des pièces du labium et du mentum (Fig. 54C). Signalons que des pièces buccales de type "carnivore" ont également été observées chez des larves de Trichoptères de la famille des *Ryacophilidae* et d'Ephéméroptères du genre *Harpagobaetis* (Fig. 54.A). Le groupe fonctionnel des déchiqueteurs est quant à lui représenté par des larves de Lépidoptères de la famille des *Pyralidae*. Ces organismes possèdent des pièces buccales masticatrices, leur permettant de se nourrir à partir des feuilles de macrophytes aquatiques ou de feuilles mortes tombées de la ripisylve.

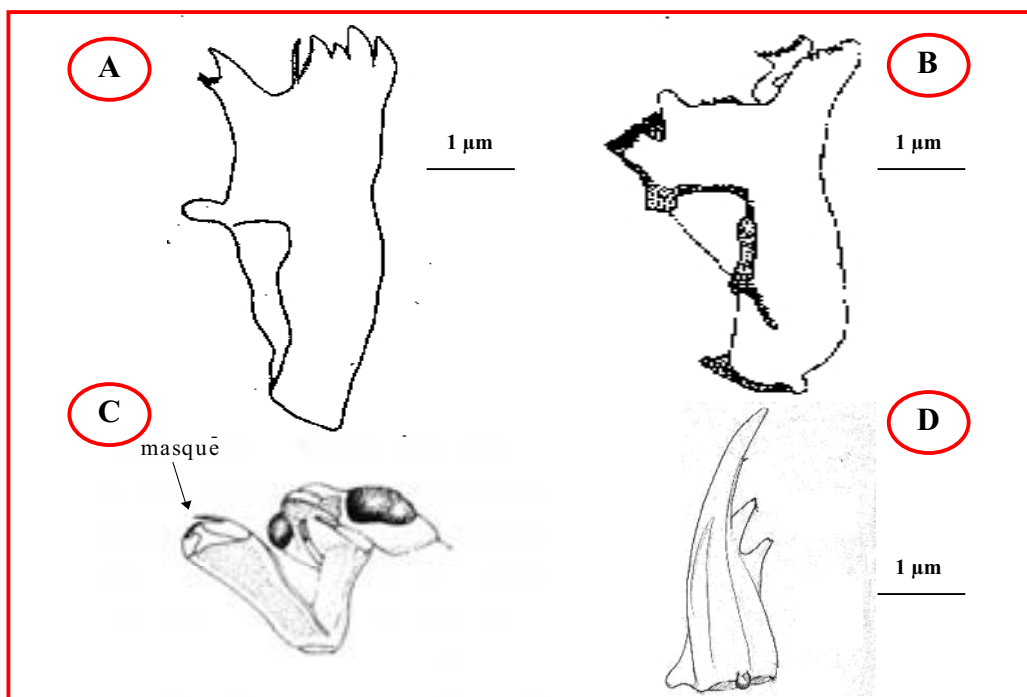


Figure 54 : Différents types de pièces buccales d'invertébrés benthiques :
A : mandibule gauche d'une larve d'éphémère prédatrice du genre *Harpagobaetis* (Orth et al., 2000)
B : mandibule gauche d'une larve d'éphémère racleuse du genre *Camelobaetidius* (Dominique et al., 2000b)
C : masque d'une larve carnivore d'Odonate (Brönmark et Hansson, 1998)
D : mandibule droite d'une larve de Mégaloptère prédatrice du genre *Sialis*.

Parallèlement à cette approche des différents régimes alimentaires des invertébrés aquatiques, les rapports isotopiques du carbone et de l'azote ont été déterminés sur un nombre limité d'échantillons prélevés dans le fleuve. Les résultats seront présentés après les données relatives aux niveaux de bioaccumulation du mercure dans les principales composantes des réseaux trophiques, afin de développer une approche intégrée de la bioamplification du mercure dans cette zone amont du fleuve Sinnamary.

Les poissons :

Les communautés de poissons du fleuve Sinnamary sont étudiées depuis plusieurs années par le Laboratoire Hydreco, notamment au travers du suivi biannuel des effectifs de poissons, effectué par R. Vigouroux. Afin de restituer au mieux la diversité piscicole du fleuve, nos campagnes d'échantillonnages ont été effectuées conjointement aux pêches de R. Vigouroux. L'analyse des communautés présentées ci-dessous, basée sur la totalité des poissons collectés lors de ces campagnes, a donc permis d'illustrer, assez fidèlement, la structure des communautés piscicoles de cette zone amont du fleuve. Cette étude, en accord avec les suivis du laboratoire Hydreco (Mérona et al., 2003 ; Vigouroux, 2003), permettra ultérieurement de mieux appréhender l'exposition des différents taxons au mercure.

L'analyse des différentes communautés de poissons met en évidence une répartition spatiale des espèces dans les deux principaux grands écotones du fleuve (sauts et entre-sauts). L'ichtyofaune particulière collectée dans les sauts est composée de taxons endémiques (Tableau 4). Au niveau de cet écotone, qui ne représente qu'une faible superficie de la zone prospectée (environ 1 %), un nombre limité d'espèces (8), appartenant à quatre familles (*Characidae*, *Hemiodidae*, *Locariidae* et *Pimelodidae*), a été échantillonné. Ces poissons sont de petite taille et présentent pour certains, des adaptations morphologiques leur permettant d'évoluer dans les conditions hydrologiques extrêmes de ces zones lotiques (épines rigides sur les nageoires, incisives développées permettent de se fixer aux végétaux, ...). Signalons qu'au sein même des sauts, une microrépartition des différentes espèces peut être observée. Citons par exemple *Melanocharacidium blennioides*, inféodée aux zones rocheuses des sauts et remplacée dans les zones sableuses par *Characidium fasciatum*, une espèce possédant des caractéristiques biologiques similaires (Planquette et al., 1996).

Dans les entre-sauts, les communautés piscicoles sont composées d'un nombre plus important d'espèces (22) (Tableau 4). Avec une fréquence d'occurrence respective de 15,5 et 12,7 %, *Triporthus rotundatus* et *Leporinus friderici* sont les deux espèces dominantes des assemblages écologiques de cet écotone, l'ensemble des autres taxons présentant des fréquences d'occurrence inférieures à 8 %.

Chapitre III

Ordre	Famille	Espèces et auteurs	Lieu de capture	N	Fréquence d'occurrence (%)	Régime alimentaire (Mérona et al., 2003 ; Planquette et al., 1996)	
Characiformes	Anostomidae	<i>Leporinus fasciatus</i> (Bloch, 1974)	Entre-saut	4	1,2	Omnivore	
		<i>Leporinus friderici</i> (Bloch, 1794)	Entre-saut	36	11,1	Omnivore	
		<i>Leporinus granti</i> (Eigenmann, 1912)	Entre-saut	6	1,8	Omnivore	
	Characidae	<i>Acestrorhyncus falcatus</i> (Bloch, 1794)	Entre-saut	6	1,8	Piscivore	
		<i>Acestrorhyncus microlepis</i> (Menezes, 1869)	Entre-saut	10	3,1	Piscivore	
		<i>Bryconops affinis</i> (Günther, 1864)	Saut	9	2,7	Invertivore	
		<i>Bryconops caudomaculatus</i> (Günther, 1869)	Entre-saut	11	3,3	Invertivore	
		<i>Bryconops melanurus</i> (Bloch, 1795)	Entre-saut	9	2,7	Invertivore	
		<i>Characidium fasciatum</i> (Reinhart, 1866)	Saut	10	3,1	Invertivore	
		<i>Chasmocranus longior</i> (Eigenmann, 1912)	Entre-saut	3	0,9	Invertivore	
		<i>Crenicichla saxatilis</i> (Linné, 1758)	Saut	1	0,3	Invertivore	
		<i>Jubiapa meunieri</i> (Géry, Planquette et Le Bail, 1996)	Entre-saut	21	6,4	Herbivore	
		<i>Melanocharacidium blennioides</i> (Eigenmann, 1909)	Saut	5	1,53	Invertivore	
		<i>Moenkhausia georgiae</i> (Géry, 1966)	Entre-saut	3	0,9	Omnivore	
		<i>Moenkhausia surinamensis</i> (Géry, 1965)	Entre-saut	3	0,9	Omnivore	
		<i>Poptella brevispina</i> (Reis, 1989)	Entre-saut	10	3,1	Omnivore	
		<i>Triportheus rotundatus</i> (Schomburgk, 1841)	Entre-saut	44	13,5	Omnivore	
		Curimatidae	<i>Chilodus zunevei</i> (Puyo, 1945)	Entre-saut	3	0,9	Détritivore
			<i>Curimata cyprinoides</i> (Linné, 1758)	Entre-saut	3	0,9	Détritivore
			<i>Cyphocharax spilurus</i> (Günther, 1864)	Entre-saut	22	6,7	Détritivore
	Erythrinidae	<i>Hoplias aimara</i> (Valencienne, 1840)	Entre-saut	14	4,3	Piscivore	
	Hemiodidae	<i>Hemiodopsis quadrimaculatus</i> (Pellegrin, 1908)	Entre-saut	9	2,7	Herbivore	
		<i>Hemodius unimaculatus</i> (Bloch, 1794)	Entre-saut	15	4,5	Détritivore	
	Serrasalminidae	<i>Parodon guianensis</i> (Géry, 1959)	Saut	5	1,5	Invertivore	
		<i>Myleus rhomboidalis</i> (Cuvier, 1818)	Entre-saut	3	0,9	Herbivore	
		<i>Myleus ternetzi</i> (Norman, 1929)	Entre-saut	23	7,1	Herbivore	
Siluriformes	Auchenipteridae	<i>Auchenipterus nuchalis</i> (Spix, 1829)	Entre-saut	20	6,1	Invertivore	
	Loricariidae	<i>Lithoxus planquettei</i> (Boeseman, 1982)	Saut		3,1	Détritivore	
	Pimelodidae	<i>Pimelodella cristata</i> (Müller et Troschel, 1848)	Entre-saut	5	1,5	Omnivore	
		<i>Pimelodella geryi</i> (Hoedeman, 1961)	Saut	4	1,2	Omnivore	

Tableau 4 : Inventaire faunistique et habitudes alimentaires des différentes espèces de poissons capturées en décembre 2004, dans les différents biotopes (sauts et entre-sauts) du fleuve Sinnamary à l'amont de la retenue de Petit-Saut.

Les habitudes alimentaires des espèces de poissons collectées dans le fleuve Sinnamary en amont de la retenue, décrites par plusieurs auteurs à partir d'observations *in situ* et de l'analyse plus ou moins approfondie des contenus stomacaux (Le Bail et al., 1996 ; Mérona et al., 2003 ; Planquette et al., 1996 ; Vigouroux, 2003), sont reportées dans le Tableau 4. L'analyse des fréquences d'occurrence calculées pour chacune de ces habitudes alimentaires, met en évidence une structure trophique peu diversifiée, dominée dans les entre-sauts par l'omnivorie (42,5 %) et l'herbivorie (14,4 %) (Fig. 55). Soulignons toutefois que malgré le pourcentage important de l'herbivorie, ce régime alimentaire est représenté uniquement par deux taxons : *Myleus ternetzi* (Fig. 56.B) et *Jubiapa meunieri*. Au niveau des sauts, le régime invertivore est très nettement dominant (91 % des poissons collectés).

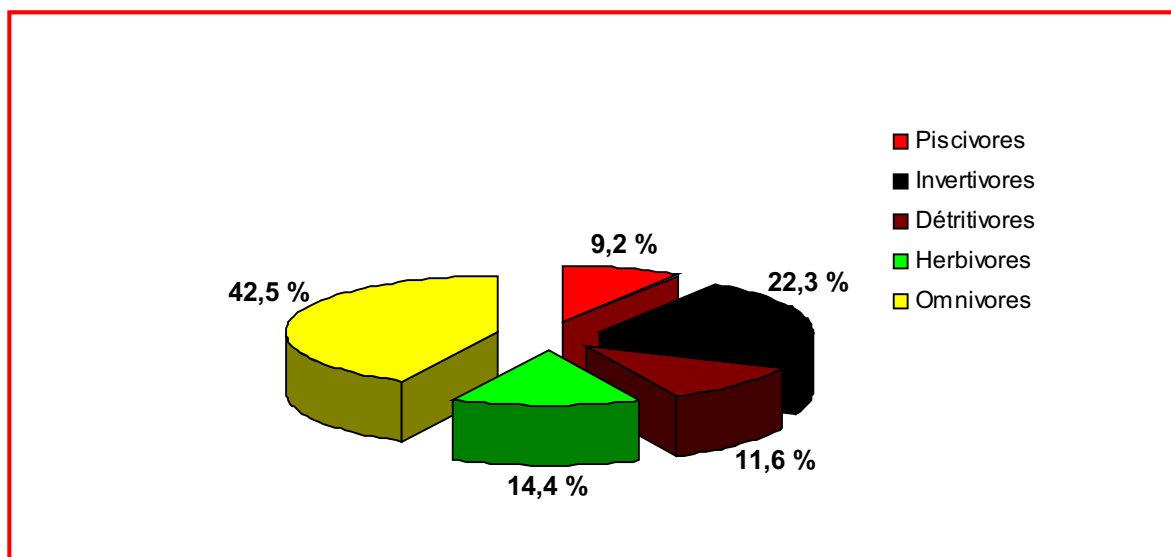


Figure 55 : Diagramme de répartition des fréquences d'occurrence des différents groupes trophiques de poissons collectés dans le fleuve Sinnamary à l'amont du réservoir de Petit-Saut.

Cette distribution des régimes alimentaires est en accord avec les caractéristiques faunistiques des différents biotopes du fleuve, décrits dans les paragraphes ci-dessus. L'ichtyofaune des sauts évolue dans un milieu où sont présentes d'importantes communautés d'invertébrés benthiques, présentant peu de variations annuelles (cf. II-1.2). Dans les entre-sauts, au contraire, la biomasse des invertébrés aquatiques est plus faible et ne suffit pas à subvenir aux besoins des poissons, qui complètent leur régime alimentaire à partir des nombreuses ressources offertes par la ripisylve : graines, fruits, feuilles, invertébrés terrestres, ... (Horeau et al., 1997 ; Mérona et al., 2003) ; l'omnivorie apparaît donc pour les poissons vivant dans ces zones lenticques comme la meilleure stratégie pour faire face à la faible abondance des ressources aquatiques. Rappelons que la composante planctonique est très peu

développée dans cette partie du fleuve et elle ne peut représenter une ressource nutritive suffisante pour des espèces strictement planctonophages. Il est également important de souligner les effets directs et indirects des perturbations hydrologiques, qui, en modifiant parfois considérablement le débit et le niveau des eaux du fleuve (Horeau, 1996 ; Richard, 1996), agissent sur la diversité et l'abondance des ressources nutritives disponibles pour les poissons. En saison des pluies, les nombreuses zones de berges immergées et les grandes quantités de matériaux terrestres (feuilles, matière organique en décomposition, invertébrés, ...) entraînés vers les cours d'eau par le ruissellement, offrent aux poissons un panel de ressources diversifiées (Horeau, 1996). En saison sèche, au contraire, seules les ressources aquatiques dans le lit principal du fleuve (biofilms, invertébrés) et quelques branches immergées de la ripisylve sont disponibles pour les poissons. Face à ces conditions fluctuantes, plusieurs études ont démontré la meilleure compétitivité conférée aux poissons par l'omnivorie (Jepsen et Winemiller, 2002). L'abondance relative dans le milieu d'une ressource influe sur la rentabilité énergétique de cette dernière, parallèlement à sa valeur nutritive et aux efforts produits lors de sa consommation (recherche, capture et assimilation - Krivan et Diehl, 2005 ; Werner et Hall, 1974). Une fluctuation importante de l'abondance relative empêche donc toute spécialisation des poissons sur cette ressource et leur confère un caractère omnivore.

Outre ces trois principaux régimes alimentaires, des poissons piscivores et détritivores complètent les assemblages trophiques des communautés du fleuve Sinnamary, en amont de la retenue. Ces deux modes alimentaires présentent des fréquences d'occurrence similaires (9,2 et 11,6 %) et sont représentés par un faible nombre d'espèces : *Acestrorhyncus microlepis* (Fig. 56.C), *Acestrorhyncus falcatus* et *Hoplias aimara* (Fig. 56.A) pour les piscivores ; *Curimata cyprinoides*, *Chilodus zunevei* et *Hemodius caudomaculatus* pour les détritivores.

In fine, un rôle important est joué par l'omnivorie de la structure trophique des communautés piscicoles du fleuve Sinnamary. Ce mode de nutrition complique grandement la compréhension et la modélisation des flux de matière et donc des flux de mercure le long des réseaux trophiques (Krivan et Diehl, 2005 ; Pimm et Lawton, 1978). Afin de définir avec plus de précision les sources nutritives ingérées par les poissons omnivores, une analyse des isotopes stables du carbone et de l'azote a été menée sur les deux espèces les plus fréquemment rencontrées dans le fleuve Sinnamary en amont de la retenue : *Triporthus rotundatus* et *Leporinus friderici*. Ce type d'analyse a été également conduit sur l'espèce herbivore *Myleus ternetzi*, l'espèce invertivore *Auchenipterus nuchalis* et sur les principales espèces piscivores (*Acestrorhyncus microlepis* et *Hoplias aimara*). Comme précédemment,

nous avons choisi de présenter ces résultats après les données de bioaccumulation du mercure (HgT et MeHg), ceci afin de développer une approche intégrée de la bioamplification à l'échelle des différents réseaux trophiques aquatiques, en nous appuyant sur l'ensemble des mesures communes « isotopes/Hg » que nous avons réalisées.

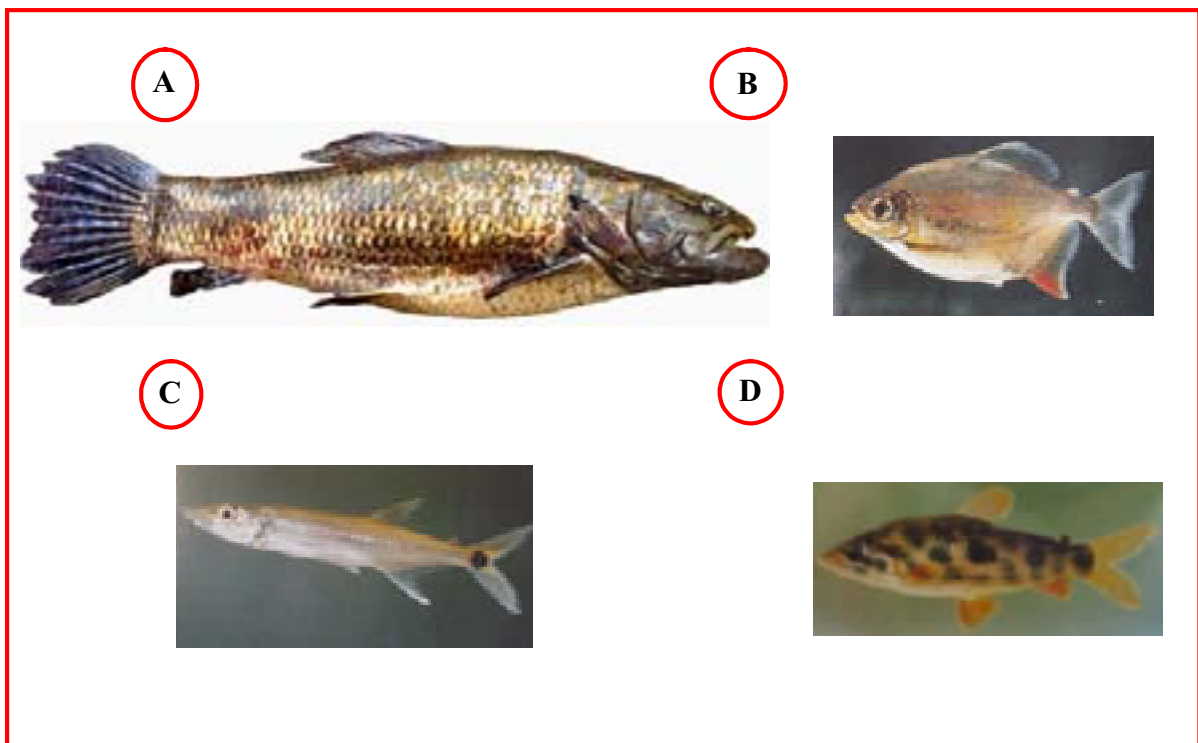


Figure 56 : Illustrations de quelques espèces de poissons collectées dans le fleuve Sinnamary à l'amont de la retenue de Petit-Saut :

A : *Hoplias aimara*.

B : *Myleus ternetzi*.

C : *Acestrorhynchus microlepis*.

D : *Leporinus granti*.

(Photos: Planquette et al., 1996).

III-1.2 : ANALYSES DES CONCENTRATIONS EN MERCURE (HgT ET MeHg) DANS LES BIOTOPES ET LES BIOCENOSSES DU FLEUVE SINNAMARY EN AMONT DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT.

III-1.2.a : Concentrations des différentes formes chimiques du mercure dans la colonne d'eau.

Précisons que les données géochimiques exposées dans ce paragraphe résultent de la synthèse des travaux menés dans le cadre du programme "Mercure en Guyane - Phases I et II"²⁰.

La concentration moyenne du mercure total (HgT : ensemble des formes chimiques dans les échantillons non filtrés) dans la colonne d'eau du fleuve Sinnamary amont est proche de 2 ng. L⁻¹ (Tableau 5) ; elle est également distribuée entre les fractions dissoute (HgTD : 57 %) et particulaire (HgTP : 43 %). Le métal dans la fraction dissoute (< 0,45 µm) est principalement sous forme inorganique (94 %).

	HgT non filtré ng.L ⁻¹	HgTD ng.L ⁻¹	HgTP ng.L ⁻¹	MeHgD ng.L ⁻¹
Sinnamary	2.1	1.2	0.9	0.08
Courcibo	2.1 ± 0.2	1.5 ± 0.2	0.6 ± 0.1	0.032 ± 0.008
Leblond	34.9 ± 5.4	8.2 ± 1.2	26.7 ± 5.3	0.06 ± 0.01

Tableau 5 : Concentrations des différentes formes chimiques du mercure (HgT, HgTD, HgTP et MeHgD) mesurées en saison sèche dans la colonne d'eau des différents fleuves alimentant la retenue de Petit-Saut (d'après Boudou et al., 2005 ; Muresan, 2005).

D : fraction dissoute (< 0,45 µm) – P : fraction particulaire (> 0,45 µm).

Il est intéressant de mentionner que ces valeurs sont comparables à celles mesurées lors de la Phase I du Programme "Mercure en Guyane" dans le fleuve Courcibo, en amont de sa confluence avec la crique Leblond (Programme "Mercure" phase I) (Tableau 5). Cet hydrosystème n'était pas affecté par des activités d'orpaillage (situation similaire à celle du Sinnamary amont), alors que la crique Leblond recevait d'importants apports miniers en provenance du site de St Elie. Comme l'indiquent les concentrations reportées dans le Tableau 6, les rejets de matières en suspension générés par l'intense érosion des sols sur les sites d'orpaillage auxquels se superposent les résidus de l'amalgamation contribuent à un accroissement très significatif des niveaux de contamination du cours d'eau par le HgT (x 16,6

²⁰ Les études géochimiques de la Phase I ont été réalisées par l'IEAE de Monaco (M. Coquery et coll.), le LGIT de Grenoble (L.Charlet et coll.) et l'IFREMER de Nantes (D. Cossa et coll.). Pour la Phase II, elles s'inscrivent dans le cadre de la thèse de Doctorat de B. Muresan (2006).

dans les échantillons non filtrés), principalement sous forme particulaire ($HgTP/HgTD = 3,2$). Par contre, les concentrations du MeHg mesurées dans la fraction dissoute sont du même ordre de grandeur entre le Sinnamary amont et la crique Leblond, reflétant des capacités similaires de méthylation et/ou de transfert de cette forme organique du métal dans la colonne d'eau (Boudou et al., 2005).

III-1.2.b : Concentrations du mercure (HgT et MeHg) dans les biocénoses du fleuve Sinnamary en amont de la retenue de Petit- Saut.

Concentrations en HgT et MeHg dans les producteurs primaires :

Rappelons que les végétaux aquatiques du fleuve Sinnamary, en amont de la retenue, sont représentés par des macrophytes et des algues benthiques (périphyton/biofilms). Les concentrations en HgT et MeHg que nous avons mesurées dans ces deux composantes sont indiquées dans le Tableau 6. Les biofilms présentent des concentrations moyennes en HgT 2,3 fois supérieures à celles mesurées dans les feuilles de macrophytes collectées au niveau des sauts : $113,3 \pm 3,5$ et $49,6 \pm 20,5 \text{ ng.g}^{-1}$ (poids sec). De même, la fraction méthylée du mercure y est plus importante : 26,5 % contre 10,1%. Ce dernier résultat est en accord avec le rôle joué par les biofilms dans la méthylation du mercure (Desrosier et al., 2006) : en effet, ces épais tapis d'algues et de bactéries développés à la surface des substrats immergés présentent des zones anoxiques, susceptibles de favoriser le développement de taxons bactériens anaérobies (BSR) impliqués dans la méthylation du mercure (Ekstrom et al., 2003 ; King et al., 2002 ; Park et Bartha, 1998). Rappelons également qu'en milieu amazonien, d'importantes productions de MeHg ont été observées au niveau du périphyton développé le long des racines des macrophytes flottantes (Guimarães et al., 1995).

Les niveaux de bioaccumulation du HgT dans les feuilles des macrophytes prélevées sur le Sinnamary en amont de la retenue de Petit-Saut, sont du même ordre de grandeur que ceux reportés pour la crique Courcibo, en accord avec les concentrations en HgTD et MeHg mesurées dans la colonne d'eau de ces deux cours d'eau (Tableau 5).

Outre les végétaux aquatiques, la flore terrestre, au travers des apports rivulaires, joue un rôle important dans l'alimentation des poissons herbivores/omnivores (Mérona et al., 2003). Néanmoins, à l'égard des transferts trophiques du mercure, nos analyses montrent que ces apports sont mineurs. En effet, des concentrations en HgT 3 à 20 fois inférieures et des concentrations en MeHg jusqu'à 100 fois inférieures à celles reportées pour les végétaux aquatiques (rapports entre les valeurs les plus extrêmes), ont été mesurées dans les feuilles et les graines collectées sur la végétation des rives du Sinnamary amont (Tableau 6). Les très

faibles taux de MeHg dans les sols ne permettent pas un transfert significatif du métal *via* l'absorption racinaire vers les compartiments foliaires ; les quantités de mercure mesurées dans les feuilles proviennent principalement des dépôts d'origine atmosphérique (HgII/précipitations) (Roulet, 2001).

	HgT ng.g ⁻¹ (ps)	MeHg ng.g ⁻¹ (ps)	% MeHg
Végétaux terrestres	15.7 ± 7.2	1.4 ± 1.5	9.1 ± 4.5
Graines terrestres	5.9 ± 0.1	0.3 ± 0.1	5.2 ± 1.2
Macrophytes aquatiques : <i>Podostomaceae</i>	49.6 ± 20.5	5.1 ± 3.1	10.1 ± 2.7
Biofilms	113.3 ± 3.5	31.8 ± 6.9	26.5 ± 3.5

Tableau 6 : Concentrations des différentes formes chimiques du mercure (HgT et MeHg) et pourcentage de la fraction méthylée du métal (%MeHg) dans les principaux organismes constituant la flore du fleuve Sinnamary et des zones rivulaires, à l'amont de la retenue de Petit-Saut.

HgT : n = 5 ; MeHg : n = 3 (moyennes ± erreurs standards).

ps= poids sec des échantillons (72 h à 55°C).

Ainsi, nos résultats mettent en évidence des écarts importants entre les niveaux d'accumulation du HgT et du MeHg par les différents producteurs primaires situés à la base des réseaux trophiques aquatiques de cette zone. Ils mettent également en évidence le rôle des biofilms dans le cycle biogéochimique du mercure dans ce type d'hydrosystème : ils constituent des sites de piégeage pour le mercure particulaire et des réacteurs biologiques capables de méthyler le HgII.

Concentrations du mercure (HgT et MeHg) dans les invertébrés :

Les concentrations moyennes en mercure déterminées dans les différents taxons d'invertébrés benthiques sont reportées dans le Tableau 7. Elles sont comprises entre 224 et 883 ng.g⁻¹ (ps) pour le HgT et 35 et 219 ng.g⁻¹ (ps) pour le MeHg. Signalons que l'ensemble de ces concentrations sont similaires à celles mesurées dans les mêmes taxons collectés au niveau du Saut Lucifer, à la confluence des criques Courcibo-Leblond, lors de la Phase I du Programme "Mercure en Guyane"²¹.

²¹ Signalons également, à titre de comparaison, que les concentrations que nous avons mesurées dans les invertébrés du Sinnamary amont sont du même ordre de grandeur que celles reportées pour les barrages hydroélectriques du Nord-Québec, comprises entre 30 et 800 ng.g⁻¹ (ps) pour le HgT et 25 et 575 ng.g⁻¹ (ps) pour le MeHg (Tremblay et al., 1996, Tremblay, 1999).

Taxon	Groupe trophique fonctionnel	[HgT] ng.g ⁻¹ (ps)	[MeHg] ng.g ⁻¹ (ps)	% MeHg/HgT
<i>Pyralidae</i>	Déchiqueteur	231 ± 5	89 ± 10	39
<i>Baetidae</i>	Racleur	224 ± 15	35 ± 15	16
<i>Leptophlebiidae</i>	Racleur	319 ± 22	151 ± 7	47
<i>Trichoptera</i>	Collecteur	356 ± 20	194 ± 21	54
<i>Chironomidae</i>	Collecteur	883 ± 80	219 ± 24	25
<i>Heteroptera</i>	Carnivore	228 ± 124	78 ± 9	34
<i>Plecoptera</i>	Carnivore	250 ± 50	184 ± 8	73
<i>Elmidae</i>	Carnivore	392 ± 62	169 ± 40	43
<i>Megaloptera</i>	Carnivore	237 ± 20	165 ± 23	70
<i>Anisoptera</i>	Carnivore	441 ± 99	215 ± 7	49

Table 7 : Concentrations en HgT, MeHg et pourcentage de la fraction méthylée dans les différentes larves d'invertébrés benthiques collectées dans le fleuve Sinnamary à l'amont de la retenue de Petit-Saut. 20 à 50 larves/dosage ; 3 réplicats par taxons (moyennes ± erreurs standards).

Le groupe fonctionnel des collecteurs, avec les larves de Chironomes et de Trichoptères, apparaît comme celui présentant les plus fortes concentrations en HgT (Fig. 57).

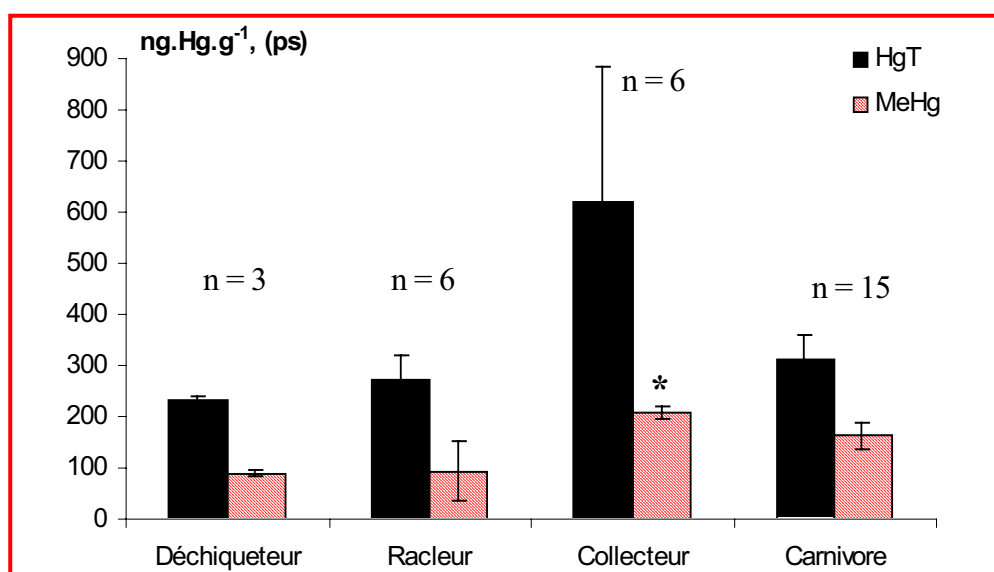


Figure 57 : Distribution des concentrations en HgT et MeHg dans les différents groupes trophiques fonctionnels d'invertébrés benthiques collectés dans le fleuve Sinnamary à l'amont de la retenue de Petit-Saut (moyennes ± erreurs standards ; * différence significative entre les concentrations du MeHg des groupes trophiques, test U de Mann et Whitney, p<0,05).

Des résultats similaires ont été obtenus dans des lacs Suédois (Parkman et Meili, 1993), les larves de *Chironomidae* présentant les niveaux d'accumulation les plus élevés,

dépassant dans certaines zones 1000 ng.g^{-1} (ps). Comme nous l'avons mentionné précédemment (§.3.1.1.b), ces taxons vivent entre les sauts et se nourrissent des particules organiques qu'ils collectent dans les zones profondes des biofilms développés à la surface des différents substrats, dans les strates superficielles des sédiments ou, dans certains cas, dans la colonne d'eau (filtration). De nombreux travaux menés sur la bioaccumulation des métaux-traces ont montré que les larves d'invertébrés benthiques se nourrissant à partir des biofilms, présentaient les concentrations les plus élevées (Farag et al., 1998 ; Kiffney et Clements, 1993 ; Quinn et al., 2003). De même, Tremblay et al. (1996), en étudiant la bioaccumulation du mercure au niveau de différents taxons d'invertébrés benthiques dans des lacs du Nord Québec et de Suède, ont mesuré des concentrations maximales pour des larves vivant dans les sédiments des zones profondes. Ces fortes concentrations résultent de l'effet synergique entre les niveaux élevés de contamination de leur nourriture en mercure et de la faible valeur nutritive de cette dernière, qui contribue à accroître les quantités d'aliments ingérés, par rapport à d'autres espèces omnivores. Rappelons que le carbone organique présent dans les zones profondes des sédiments et des biofilms est en général fortement réfractaire (Tremblay, 1999).

Les larves du groupe fonctionnel des collecteurs présentent également les niveaux les plus élevés en MeHg (194 ± 21 et $219 \pm 24 \text{ ng.g}^{-1}$, pour les larves de Trichoptères et de Chironomes, respectivement), devant le groupe des prédateurs/carnivores ($215 \pm 7 \text{ ng.g}^{-1}$, ps, pour les larves d'Anisoptères par exemple). Rappelons que les dosages que nous avons réalisés sur les biofilms, qui servent d'habitat et/ou de nourriture pour la majorité de ces larves, indiquent des concentrations en MeHg comparativement relativement élevées ($31,8 \pm 6,9 \text{ ng.g}^{-1}$, ps), la voie trophique d'exposition pouvant de ce fait jouer un rôle prépondérant au regard des apports métalliques sous forme méthylée, facilement absorbable au travers de la barrière intestinale des organismes prédateurs.

Concentrations en HgT et MeHg des poissons du fleuve Sinnamary, en amont de la retenue de Petit- Saut :

Nous avons mentionné dans le Chapitre I de cette thèse (§.I.3.1.a) que les concentrations en HgT mesurées dans le tissu musculaire des poissons sont fréquemment corrélées à l'âge des individus et aux caractéristiques biométriques associées (taille, poids) (Roulet et Maury-Brachet, 2001). Afin de nous affranchir des fluctuations induites par ces variables sur les niveaux d'accumulation en HgT, une standardisation des poissons à partir de leur longueur a été réalisée, *via* un tri des individus appartenant à une même classe de taille.

Précisons que l'existence de relations très significatives entre les deux variables « longueur » et « poids frais » (Durrieu et al., 2005 ; Fréry et al., 2001 ; Roulet et Maury-Brachet, 2001), permet de n'en considérer qu'une seule dans le processus de standardisation des lots de poissons. La longueur standard, plus facilement mesurable sur le terrain, a donc été retenue.

Famille	Espèces	N	Code	Longueur Standard (mm)	[HgT] ng.g ⁻¹ (ps)	Habitudes alimentaires
<i>Anostomidae</i>	<i>Leporinus friderici</i> (Bloch, 1794)	30	LFRI	184 ± 7	690 ± 260	Omnivore
	<i>Leporinus granti</i> (Eigenmann, 1912)	6	LGRA	127 ± 43	550 ± 70	Omnivore
<i>Charicidae</i>	<i>Acestrorhynchus falcatus</i> (Bloch, 1794)	6	AFAS	147 ± 10	1540 ± 300	Piscivore
	<i>Acestrorhynchus microlepis</i> (Menezes, 1869)	10	AMIC	134 ± 11	3180 ± 900	Piscivore
	<i>Bryconops affinis</i> (Günther, 1864)	8	BSTR	29 ± 2	720 ± 154	Invertivore
	<i>Bryconops caudomaculatus</i> (Günther, 1869)	11	BCAU	83 ± 5	886 ± 185	Invertivore
	<i>Bryconops melanurus</i> (Bloch, 1795)	9	BMEL	103 ± 8	817 ± 166	Invertivore
	<i>Characidium fasciatum</i> (Reinhart, 1866)	8	CFAS	31 ± 5	304 ± 27	Invertivore
	<i>Jubiapa meunieri</i> (Géry, Planquette et Le Bail, 1996)	21	JMEU	68 ± 1	550 ± 130	Herbivore
	<i>Melanocharacidium blennioides</i> (Eigenmann, 1909)	5	MBLE	28 ± 1	318 ± 90	Invertivore
	<i>Poptella brevispina</i> (Reis, 1989)	10	PBRE	71 ± 3	981 ± 302	Omnivore
	<i>Triportheus rotundatus</i> (Schomburk, 1841)	28	TROT	152 ± 4	530 ± 124	Omnivore
<i>Curimatidae</i>	<i>Cyphocharax spilurus</i> (Günther, 1864)	21	CYSP	91 ± 1	530 ± 70	Détritivore
<i>Erythrinidae</i>	<i>Hoplias aimara</i> (Valencienne, 1840)	13	HAIM	333 ± 47	4950 ± 400	Piscivore
<i>Hemiodidae</i>	<i>Hemiodopsis quadrimaculatus</i> (Pellegrin, 1908)	9	HQUA	106 ± 4	650 ± 140	Omnivore
	<i>Hemodius unimaculatus</i> (Bloch, 1794)	6	HEUN	370 ± 1	550 ± 150	Détritivore
	<i>Parodon guianensis</i> (Géry, 1959)	5	PGUY	75 ± 1	310 ± 60	Invertivore
<i>Serrasalminidae</i>	<i>Myleus ternetzi</i> (Norman, 1929)	23	MTER	156 ± 10	90 ± 5	Herbivore
<i>Auchenipteridae</i>	<i>Auchenipterus nuchalis</i> (Spix, 1829)	20	ANUC	94 ± 7	1431 ± 171	Invertivore
<i>Loricariidae</i>	<i>Lithoxus planquettei</i> (Boeseman, 1982)	10	LPLA	49 ± 5	378 ± 23	Détritivore
<i>Pimelodidae</i>	<i>Pimelodella cristata</i> (Müller et Troschel, 1848)	5	PCRI	107 ± 5	800 ± 70	Omnivore
	<i>Pimelodella geryi</i> (Hoedeman, 1961)	4	PGER	129 ± 6	545 ± 45	Omnivore

Tableau 8 : Effectifs, longueurs standards et niveaux moyens d'accumulation du mercure total (HgT) dans le tissu musculaire de 22 espèces et 5 groupes trophiques de poissons collectés dans le fleuve Sinnamary en amont de la retenue de Petit-Saut, en décembre 2004 (moyennes ± erreurs standards).

Les concentrations en HgT dans le tissu musculaire des poissons ont été déterminées pour les 22 espèces collectées en amont de la retenue, soit au total 268 individus. Les valeurs moyennes sont reportées dans le Tableau 8, conjointement avec les effectifs pour chacune des espèces et la longueur des lots de poissons correspondants. Les niveaux moyens d'accumulation mettent en évidence une très forte hétérogénéité, allant de 90 à 4950 ng.g⁻¹ (ps), soit un facteur supérieur à 50 entre l'espèce carnivore/piscivore *Hoplias aimara* et l'espèce herbivore *Myleus ternetzi*.

Une analyse des correspondances (AC), suivie d'une classification hiérarchique de Ward sur les deux premiers axes factoriels, a été réalisée à partir de l'ensemble des données de bioaccumulation correspondant aux 268 poissons analysés et des différents régimes alimentaires représentés (Fig. 58). L'AC nécessitant des variables qualitatives, la variable quantitative « concentration en HgT » a été discrétisée en quatre classes de concentrations d'effectifs égaux, *via* les quartiles.

En expliquant plus de 40 % de la variabilité totale, la projection des différentes modalités sur les deux premiers axes de l'analyse retranscrit avec une assez bonne fidélité la structure des données. On peut noter que des tendances similaires sont obtenues en effectuant des projections dans le plan défini par les axes 1 et 3, ainsi que 1 et 4. La projection de l'ensemble des points sur le plan engendré par les deux premiers axes de l'AC, met également en évidence un effet *Guttman* dû à la discrétisation de la variable « concentration en HgT » en classes d'effectifs égaux. Cette analyse discrimine graphiquement quatre groupes bien individualisés : (i) les deux espèces herbivores (*Myleus ternetzi* et *Jubiapa meunieri*), associées à la classe des plus faibles concentrations en HgT dans le tissu musculaire (10 à 300 ng.g⁻¹, ps) ; (ii) un ensemble composé de la majorité des poissons détritivores, associé à la classe de concentrations en HgT allant de 310 à 510 ng.g⁻¹ (ps) ; (iii) une troisième classe constituée par les poissons omnivores et invertivores est associée aux classes de concentrations [520-750, ng.g⁻¹ (ps)] et [760-6570, ng.g⁻¹ (ps)] ; et enfin, les trois espèces piscivores *Acestrorhyncus microlepis*, *Acestrorhyncus falcatus* et *Hoplias aimara* forment un dernier groupe, associé uniquement à la classe des plus fortes concentrations [760-6570 ng.g⁻¹, ps].

La classification hiérarchique de Ward menée sur les deux premiers axes factoriels, confirme la détermination des quatre classes définies ci-dessus à partir de l'AC. La classe 1 regroupe 100 % des poissons herbivores ; 100 % des poissons détritivores sont compris dans la classe 2, 100 % des espèces invertivores et omnivores étant contenues dans la classe 3. Enfin, la classe 4 regroupe 100 % des poissons piscivores. La localisation de ces quatre classes sur le plan engendré par les deux premiers axes de l'analyse montre que la classe 1 est

caractérisée par de faibles concentrations en HgT, les classes 2 et 3 par des concentrations intermédiaires et la classes 4 par les plus fortes concentrations en HgT.

Cette analyse globale met en évidence pour le fleuve Sinnamary en amont de la retenue, une répartition des niveaux d'accumulation du mercure en accord avec la bioamplification du métal le long des réseaux trophiques.

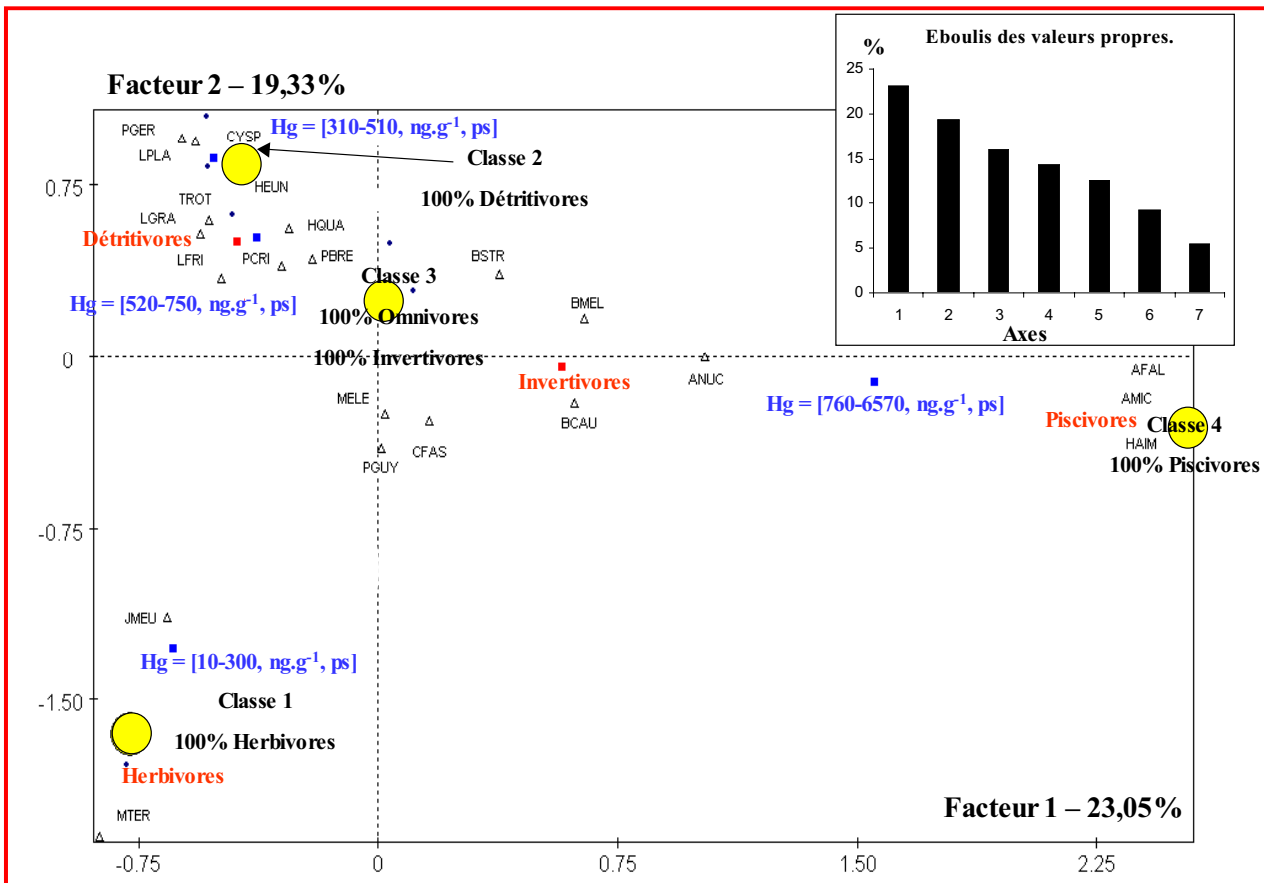


Figure 58 : Résultats de l'analyse des correspondances, suivie d'une classification hiérarchique de Ward, à partir des variables « concentrations en HgT dans le tissu musculaire », « espèces » et « régime alimentaire », relatives aux 268 poissons et 22 espèces collectés dans le fleuve Sinnamary à l'amont de la retenue de Petit-Saut.

● : classes générées par la classification hiérarchique de Ward sur le plan engendré par les 2 premiers axes de l'AC.

(Codes pour les espèces de poissons : voir tableau 8).

Notons également que ces résultats sont similaires à ceux observés dans la zone du haut Maroni, en Guyane française, lors des premières campagnes de pêche réalisées en 1997 pour estimer les apports trophiques de mercure vers les populations amérindiennes (Fréry et al., 2001) : les concentrations s'échelonnaient de 8 à 8736 ng.g⁻¹ (ps), 14,5 % des poissons collectés présentant des concentrations supérieures à la norme de 2500 ng.g⁻¹ (ps), établie par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). Dans le fleuve Sinnamary, en amont de la retenue de Petit-Saut, seules deux espèces piscivores, *Acestrorhynchus microlepis* et *Hoplias*

aimara, soit 8,6 % des poissons collectés, ont des niveaux d'accumulation en HgT supérieurs à cette norme (Tableau 8).

Hormis les deux groupes "extrêmes" des herbivores et des piscivores, l'ensemble des maillons intermédiaires (espèces omnivores, invertivores et détritivores) présente, malgré des habitudes alimentaires différentes, des niveaux d'accumulation en HgT similaires, compris entre 310 et 750 ng.g⁻¹ (ps). Comme nous l'avons mentionné précédemment, ils sont susceptibles d'intégrer dans leurs régimes alimentaires des ressources nutritives communes, tel les invertébrés benthiques, qui rappelons-le, dans le fleuve en amont de la retenue, constituent avec les invertébrés terrestres, une des principales ressources animales pour les poissons et dont les concentrations en HgT et MeHg sont significativement supérieures à celles déterminées dans les producteurs primaires aquatiques et terrestres.

Comme nous l'avons souligné précédemment, la confrontation des données de bioaccumulation, sur la base des concentrations en HgT et en MeHg, avec celles des isotopes stables de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$), pour l'ensemble des compartiments biologiques étudiés, va nous permettre de développer une approche intégrée de la distribution du mercure à l'échelle des différents réseaux trophiques de cette zone en amont du barrage de Petit-Saut.

III-1.3 : CARACTERISATION, A L'AIDE DU TRAÇAGE ISOTOPIQUE NATUREL DES ISOTOPES STABLES DU CARBONE ET DE L'AZOTE, DU PROCESSUS DE BIOAMPLIFICATION DU MEHG LE LONG DES PRINCIPAUX RESEAUX TROPHIQUES DU FLEUVE SINNAMARY EN AMONT DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT.

III-1.3.a : Caractérisation des principaux réseaux trophiques.

Avant de nous intéresser au processus de bioamplification du MeHg le long des chaînes alimentaires, il a été nécessaire de caractériser de manière approfondie les différentes relations trophiques existantes dans cet hydrosystème. En effet, au terme des travaux écologiques purement descriptifs, nous avons été en mesure de dégager les grandes habitudes alimentaires ou traits alimentaires globaux des principaux taxons d'invertébrés, les travaux effectués subséquentement à nos pêches, couplés aux données du Laboratoire Hydreco, permettant de décrire les principales habitudes alimentaires des poissons. Toutefois, des incertitudes demeurent sur la nature exacte des ressources nutritives ingérées, aussi bien pour les invertébrés que pour les poissons, la plupart des habitudes alimentaires décrites dans la littérature étant susceptibles de faire intervenir plusieurs types de proies. Citons, par exemple, le cas des invertébrés déchiqueteurs, qui peuvent se nourrir de différents types de feuilles d'origine aquatique ou terrestre ou encore le cas des poissons omnivores, capables de

fouurrager sur les différents types de ressources offertes par le milieu. Afin de caractériser précisément la nourriture ingérée par les organismes aquatiques, les compositions isotopiques du carbone et de l'azote ont été déterminées sur un nombre important d'échantillons prélevés dans les principaux compartiments du fleuve²².

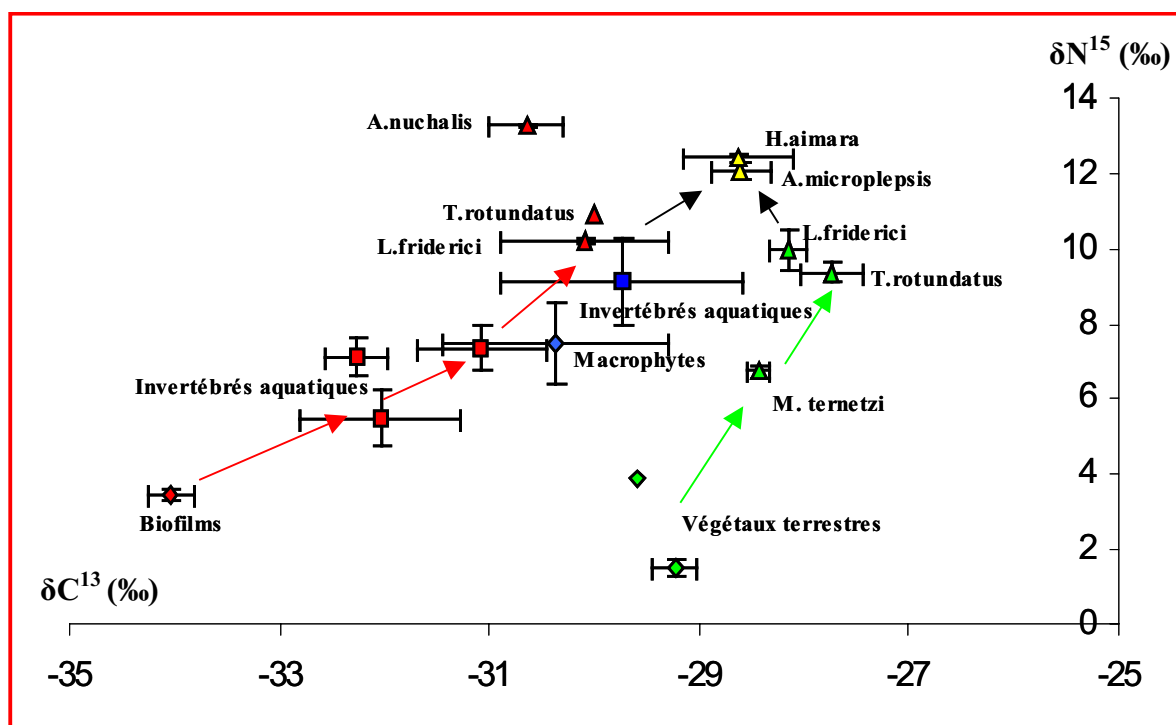


Figure 59 : Approche globale des réseaux trophiques du fleuve Sinnamary en amont de la retenue de Petit-Saut déterminés à partir des mesures des isotopes stables du carbone et de l'azote ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$).

Moyennes \pm erreurs standards (n = 3 pour les producteurs primaires et les invertébrés et n = 5 pour les poissons).

◇ : producteurs primaires ; □ : invertébrés aquatiques ; Δ : poissons.

En vert : chaîne alimentaire basée sur des ressources nutritives terrestres ; en rouge : chaîne alimentaire basée sur les ressources nutritives aquatiques benthiques des zones calmes du fleuve ; en bleu : chaîne alimentaire basée sur les macrophytes en zones lotiques ; en jaune : poissons piscivores.

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{15}\text{N}$ ont été mesurées dans les différents producteurs primaires aquatiques et dans les apports d'origine terrestre, en provenance de la ripisylve (Figs 59 et 60). Les résultats de ces analyses font apparaître une importante différence entre les niveaux moyens : les biofilms présentent un $\delta^{13}\text{C}$ significativement plus faible que celui des feuilles de macrophytes aquatiques ($-34,1 \pm 0,2$ et $-30,3 \pm 1,1$ ‰, respectivement). Les valeurs observées dans les biofilms suggèrent la présence d'importantes populations de

²² Toutes les analyses ont été effectuées sur une base minimale de trois réplicats. Le document "Annexe V" fournit l'ensemble des données sous forme de tableaux.

bactéries méthanotrophes dans les zones calmes du fleuve. Les macrophytes aquatiques, au contraire, ont été collectées dans les zones de rapides où se produisent des échanges gazeux entre l'atmosphère et le milieu aquatique : leur $\delta^{13}\text{C}$ plus élevé résulte donc de l'effet synergique de l'incorporation dans le milieu aquatique de CO_2 atmosphérique et de l'inhibition de la méthanotrophie liée au dégazage du méthane. Si les rapports des isotopes du carbone des végétaux aquatiques permettent de distinguer le périphyton des macrophytes, le $\delta^{13}\text{C}$ des plantes terrestres n'est pas significativement différent de celui des macrophytes aquatiques ($-29,2 \pm 1,1$ et $-29,6$ ‰, pour les feuilles et graines des arbres de la ripisylve – Fig. 59), n'autorisant de ce fait aucune distinction entre ces deux ressources végétales.

Les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ sont faibles pour les feuilles des végétaux terrestres et les biofilms ($1,9$ à $3,9$ ‰ et $3,3 \pm 0,1$ ‰, respectivement) ; elles sont significativement plus élevées pour les macrophytes aquatiques ($7,5 \pm 1,1$ ‰) (Figs 59 et 60). Par conséquent, le traçage isotopique naturel de l'azote permet de discriminer les macrophytes des végétaux terrestres.

Au niveau des invertébrés benthiques, les $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{15}\text{N}$ ont été mesurés dans différents organismes, qui, sur la base des observations écologiques, possèdent des niches et des habitudes alimentaires différentes : invertébrés racleurs et carnivores en provenance des zones calmes ; larves déchiqeteuses collectées dans les sauts. Les résultats de ces analyses nous permettent de mettre en évidence deux réseaux trophiques benthiques distincts (Fig. 60) :

- un premier réseau, caractérisé par des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ proches de -30 ‰ et des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ élevées (supérieures à 7 ‰). Ce réseau, en fait cette chaîne alimentaire, est constitué seulement par deux maillons : les macrophytes aquatiques en tant que producteurs primaires et les larves déchiqeteuses de *Pyralidae*, comme consommateurs primaires. Aucun taxon carnivore ne présente une valeur de $\delta^{13}\text{C}$ permettant de le relier à ce réseau trophique ;

- un deuxième réseau, caractérisé par des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ plus faibles, comprises entre -34 et -31 ‰ et qui repose à la base sur les biofilms (Fig. 60). Les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ mesurées dans les différents organismes mettent en évidence trois niveaux trophiques, chacun d'eux étant séparé par un enrichissement moyen d'environ 2 ‰ : les producteurs primaires (biofilms), les consommateurs primaires constitués par les invertébrés racleurs ($5,5 \pm 0,7$ ‰) et les larves carnivores d'Odonates et de Mégaloptères se positionnant en tant que consommateurs secondaires ($7,2 \pm 0,5$ et $7,3 \pm 0,6$ ‰, respectivement). Aucune mesure de la composition isotopique n'a malheureusement pu être effectuée sur les larves collectrices de *Chironomidae* ou de Trichoptères, les biomasses étant trop limitées.

Cette structure trophique est en accord avec celle observée généralement dans les eaux douces (e.g. : Jacobsen, 1993 ; Motta et Uieda, 2004), où les larves de *Pyralidae* sont les principaux organismes se nourrissant à partir des feuilles de macrophytes aquatiques (95 % de l'exploitation de ces végétaux). Les invertébrés racleurs, du fait des fortes quantités de cellulose et de lignine contenues dans les feuilles de macrophytes et difficilement assimilables, préfèrent utiliser les algues périphytiques comme source de nourriture (Allan, 1995 ; Cummings et Klug, 1979).

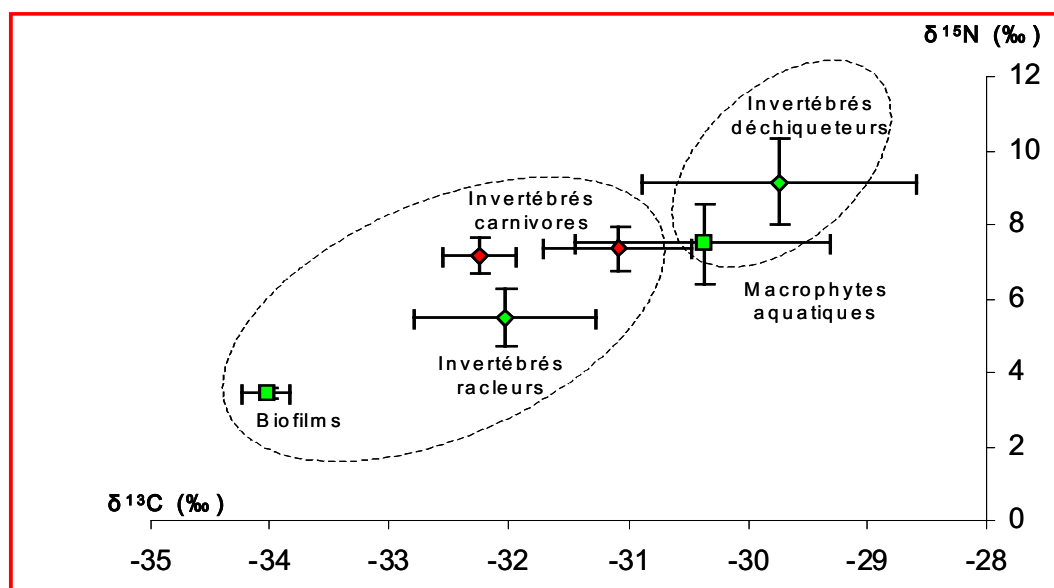


Figure 60 : Différentes chaînes alimentaires déterminées à partir des mesures des isotopes stables du carbone et de l'azote ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$), composant le réseau trophique des invertébrés benthiques du fleuve Sinnamary en amont de la retenue de Petit-Saut.

Moyennes \pm erreurs standards (n = 3).

Après avoir caractérisé les liens trophiques développés entre les différents maillons biocénétiques situés à la base des principaux réseaux trophiques aquatiques du fleuve Sinnamary en amont de la retenue de Petit-Saut, la composition des isotopes du carbone et de l'azote a été déterminée pour un nombre limité d'espèces de poissons. Des taxons représentatifs des principales habitudes alimentaires observées dans le fleuve Sinnamary (herbivores, omnivores, invertivores et piscivores) ont été sélectionnés.

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ obtenues pour l'ensemble de ces espèces ont permis d'identifier le type de nourriture ingérée par chacune d'elles et, conjointement, son origine aquatique ou terrestre (Figs 59 et 61). Le taxon herbivore *Myleus ternetzi* présente des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ homogènes, voisines de celles mesurées dans les feuilles des végétaux et graines terrestres ($-28,4 \pm 0,1$ ‰ ; $-29,2 \pm 0,2$ et $-29,6 \pm 0,1$ ‰ respectivement), suggérant un rôle important des ressources nutritives terrestres dans l'alimentation de cette espèce. Ce résultat est en accord avec les études menées par Planquette et coll. (1996), reportant des traces de morsures

laissées par *M. ternetzi* sur les feuilles basses de la ripisylve et signalant l'ingestion de graines par cette espèce durant la saison des pluies.

Alors que, comme nous venons de le voir, la composition isotopique naturelle du carbone mesurée dans le tissu musculaire de l'espèce *M. ternetzi* est homogène, celles reportées pour les deux taxons omnivores *Triporthus rotundatus* et *Leporinus friderici* fluctuent respectivement de -30 à -27 ‰ et de $-30,9$ à $-27,8$ ‰ (valeurs individuelles extrêmes), suggérant différentes sources de nourriture selon les organismes collectés (Fig. 61). Ces valeurs plus appauvries de $\delta^{13}\text{C}$ conduisent à les rattacher au réseau trophique aquatique développé à partir des biofilms. Par ailleurs, les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ mesurées dans le tissu musculaire de ces poissons présentent, relativement aux invertébrés benthiques, un enrichissement voisin de 3 ‰, qui les positionnent à un niveau trophique supérieur. Ces résultats semblent indiquer que ces poissons se nourrissent préférentiellement à partir des différents invertébrés benthiques évoluant dans les entre-sauts du fleuve Sinnamary.

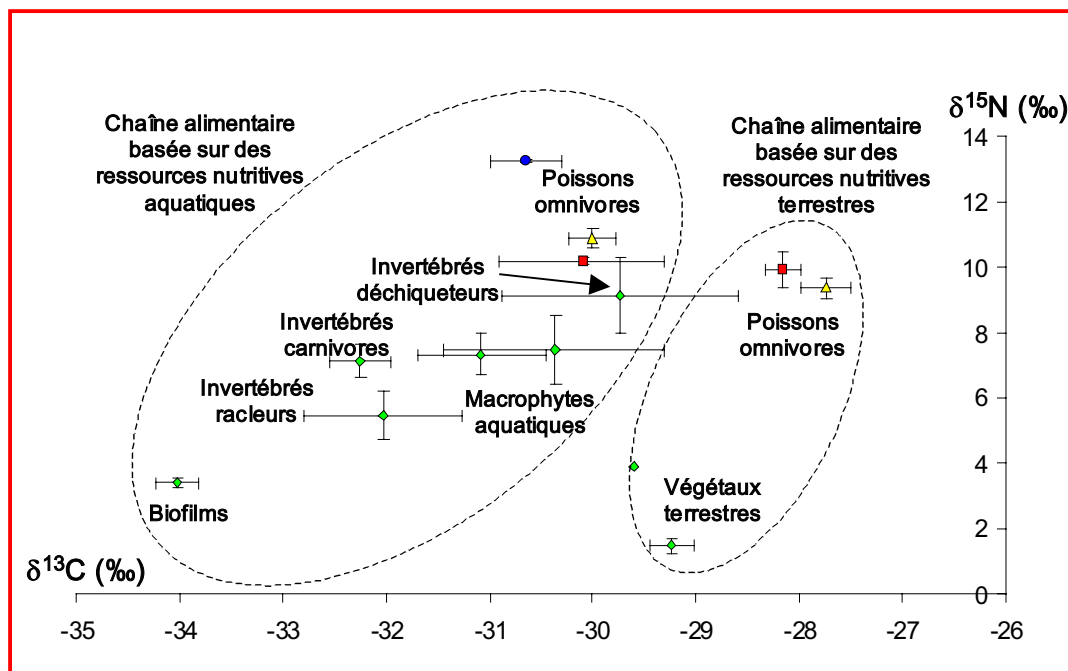


Figure 61 : Positionnement à l'aide des isotopes stables du carbone et de l'azote ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$), des poissons omnivores *Leporinus friderici* ■, *Triporthus rotundatus* ▲ et *Auchenipterus nuchalis* ●, par rapport aux différentes chaînes alimentaires constituant les réseaux trophiques du fleuve Sinnamary en amont de la retenue de Petit-Saut.

Moyennes \pm erreurs standards ($n = 3$ pour les producteurs primaires et les invertébrés et $n = 5$ pour les poissons).

A l'opposé, certains poissons de ces deux espèces sont caractérisés par un $\delta^{13}\text{C}$ plus élevé (autour de -28 ‰), plus proche des valeurs mesurées dans les ressources nutritives d'origine terrestre ($-29,2$ à $-29,6$ ‰). Le $\delta^{15}\text{N}$ de ces individus, comparable à celui de leurs homologues se nourrissant à partir des ressources aquatiques, présente relativement aux

producteurs primaires terrestres, un enrichissement moyen de 6 ‰, ce qui nécessiterait la présence d'un maillon trophique intermédiaire (Figs. 59 et 61). Au vu des résultats des analyses des contenus stomacaux effectuées au laboratoire Hydreco (Horeau, 1996 ; Mérona et al., 2003 ; Vigouroux, 2003), les nombreux invertébrés terrestres tombant dans le fleuve depuis la ripisylve, peuvent constituer ce maillon trophique intermédiaire. Nous ne disposons pas de données sur ces apports, notamment sur les insectes terrestres qui fréquentent les rives des cours d'eau.

L'espèce *Auchenipterus nuchalis*, décrite comme invertivore, présente, à l'image de certains individus omnivores, de faibles valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ ($-30,6 \pm 0,6$ ‰), traduisant une alimentation basée sur les ressources nutritives aquatiques des zones calmes (biofilms et invertébrés benthiques – Figs. 59 et 61). Par contre, son $\delta^{15}\text{N}$ élevé ($13,2 \pm 0,1$ ‰), la situe à un niveau trophique supérieur, au-dessus des poissons omnivores qui, comme nous venons de le voir, se nourrissent des invertébrés benthiques. Par ailleurs, ces fortes valeurs sont proches de celles mesurées dans le tissu musculaire des espèces piscivores – *Acestrorhynchus microlepis* et *Hoplias aimara* - situées au sommet des réseaux trophiques aquatiques ($12,1 \pm 0,2$ et $12,4 \pm 0,1$ ‰, respectivement). Ceci suggère qu'en plus des invertébrés benthiques, *A. nuchalis* incorporerait dans son régime alimentaire de petits poissons. Ce résultat est en accord avec les observations de Planquette et coll. (1996), qui soulignent la présence possible de poissons de petite taille dans l'alimentation de ce taxon, au comportement qualifié de « querelleur ».

Les valeurs moyennes de $\delta^{13}\text{C}$ mesurées dans les poissons piscivores ($-28,6 \pm 0,5$ et $-28,6 \pm 0,3$ ‰ pour *H. aimara* et *A. microlepis* respectivement) sont intermédiaires entre celles déterminées pour le réseau trophique basé sur les producteurs primaires terrestres et celles reportées pour les organismes inféodés aux ressources aquatiques (Fig. 59), traduisant une ingestion sans distinction des différents poissons rencontrés dans les entre-sauts du fleuve.

En résumé, cette première caractérisation des réseaux trophiques aquatiques du fleuve Sinnamary, à l'aide des isotopes stables du carbone et de l'azote, met en évidence plusieurs types d'assemblages trophiques distincts : (i) un réseau initié à partir des ressources nutritives d'origine terrestre (végétaux rivulaires et insectes) ; (ii) un second basé sur les différentes composantes biocénétiques aquatiques des entre-sauts (biofilms-invertébrés-poissons) ; (iii) un troisième assemblage plus restreint, constitué de deux niveaux « macrophytes aquatiques » et « invertébrés déchetiers ». Il est important de noter que les poissons consommant les apports d'origine terrestre présentent les plus fortes fréquences d'occurrence et dominant les communautés piscicoles des zones calmes du fleuve. Cette

dernière observation est en accord avec les résultats obtenus par Mérona et coll. (2003), soulignant la pauvreté des ressources aquatiques du fleuve Sinnamary et l'importance des apports terrestres dans l'alimentation des poissons.

III-1.3.b : Approche intégrée de la bioamplification du MeHg le long des réseaux trophiques du fleuve Sinnamary en amont de la retenue de Petit-Saut.

L'identification des ressources nutritives des différents organismes du fleuve et la caractérisation des différents réseaux trophiques, nous permet d'appréhender, de manière plus approfondie, la bioamplification du MeHg dans cette zone amont du fleuve Sinnamary.

Dans un premier temps, nous allons analyser les relations entre les concentrations du MeHg dans les organismes et les compositions isotopiques du carbone et de l'azote.

A la base des assemblages biocénotiques, tant en zones lenticques que dans les rapides, les niveaux de bioaccumulation du MeHg augmentent progressivement le long des réseaux trophiques benthiques allant des producteurs primaires aux invertébrés aquatiques (Fig. 62). Rappelons que les concentrations en MeHg dans les biofilms sont en moyenne 6 fois supérieures à celles des macrophytes ($31,9 \pm 7$ et 5 ± 3 ng.g⁻¹ ps, respectivement). D'autre part, la fraction méthylée du métal dans les biofilms représente près de 30 % du HgT, contre seulement 10 % pour les macrophytes aquatiques. Ces teneurs en MeHg dans les biofilms sont en accord avec les hypothèses formulées précédemment sur l'importante activité de méthylation du HgII dans ces compartiments riches en bactéries et en micro-sites anoxiques (Guimarães et al., 1998).

Ces concentrations élevées en MeHg dans les biofilms, conjuguées à une importante capacité de transfert trophique du MeHg (Boudou et Ribeyre, 1997a ; Wiener et al., 2002), conduisent à des niveaux d'accumulation importants dans les invertébrés benthiques racleurs, significativement plus élevés que ceux mesurés dans les invertébrés se nourrissant des macrophytes (152 ± 7 et 90 ± 10 ng.g⁻¹ ps, respectivement – Fig. 62).

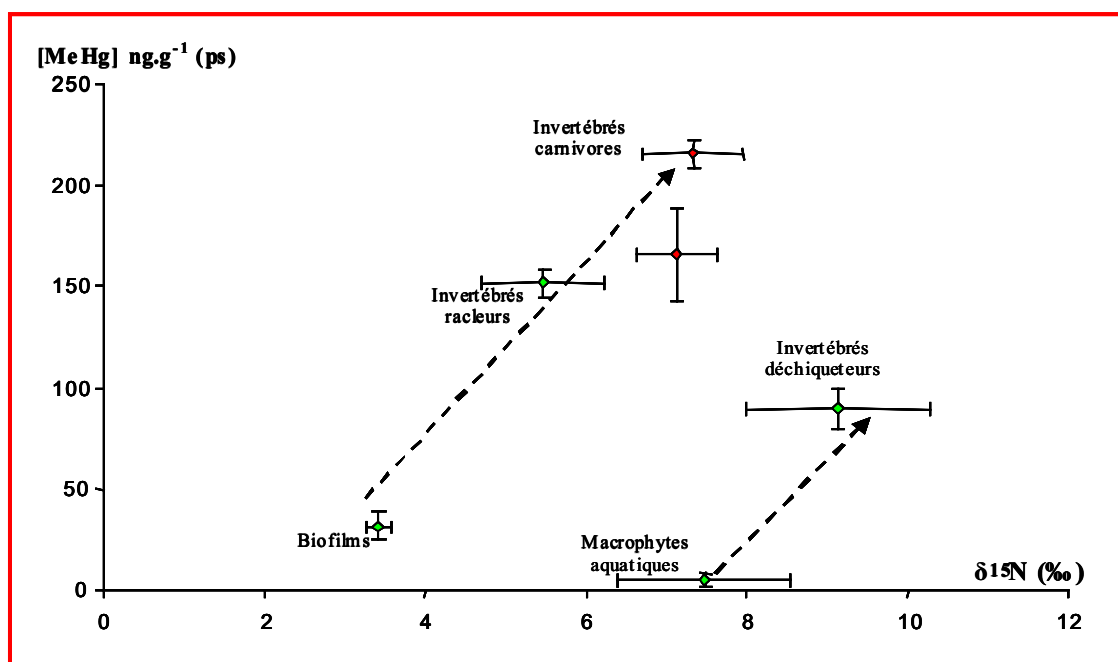


Figure 62 : Evolution des concentrations en MeHg en fonction du niveau trophique ($\delta^{15}\text{N}$) dans les différents producteurs primaires aquatiques et invertébrés benthiques du fleuve Sinnamary en amont de la retenue de Petit-Saut. (Moyennes \pm erreurs standards (n = 3)).

Globalement, l'évolution des concentrations du mercure dans le tissu musculaire des poissons en fonction du $\delta^{15}\text{N}$, confirme la bioamplification du MeHg précédemment mise en évidence par notre analyse multivariée (AC – Fig. 58). Les poissons herbivores, qui possèdent le plus faible $\delta^{15}\text{N}$, présentent les concentrations en MeHg les plus basses (Fig. 63). A l'opposé, les poissons piscivores, caractérisés par les $\delta^{15}\text{N}$ les plus élevés (12 à 13 ‰), présentent les niveaux d'accumulation les plus importants, atteignant une valeur moyenne proche de 5000 ng.g⁻¹ (ps) pour l'espèce *Hoplias aimara*.

Par ailleurs, les analyses des isotopes stables du carbone menées sur les poissons nous ont permis de caractériser les principales voies de transfert conduisant à la bioamplification le long des réseaux trophiques. Sur la base des mesures de $\delta^{13}\text{C}$ (Fig. 64), un premier réseau, basé sur les ressources nutritives terrestres, a été mis en évidence, conduisant aux poissons herbivores (*M. ternetzi*), ainsi qu'à certains individus des deux espèces omnivores *T. rotundatus* et *L. friderici*. Les concentrations en MeHg mesurées dans ces poissons restent faibles (90 à 338 ng.g⁻¹, ps) et apparaissent inférieures à celles déterminées dans les autres poissons de cette zone, en accord avec les très faibles concentrations en MeHg des végétaux et invertébrés terrestres consommés. Au sein de ce réseau, les deux espèces omnivores, qui, sur la base de leurs $\delta^{15}\text{N}$, se situent un niveau trophique au-dessus des poissons herbivores

($9,6 \pm 0,3$; $10,1 \pm 0,3$ et $6,7 \pm 0,2$ ‰, respectivement), présentent les concentrations en MeHg les plus élevées (293 ± 34 et 338 ± 30 ng.g⁻¹ (ps) - Fig. 64).

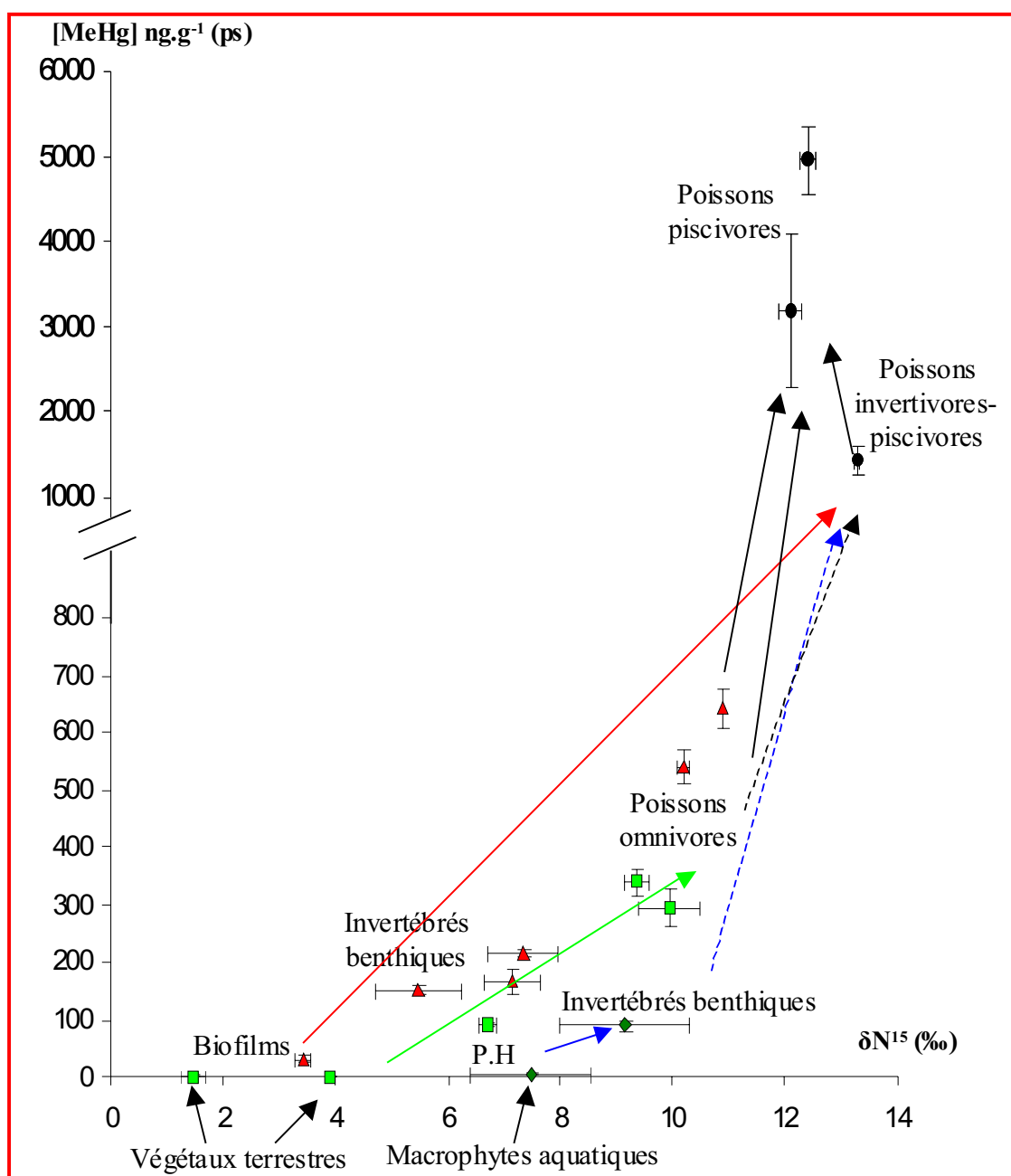


Figure 63 : Evolution des concentrations en MeHg en fonction des niveaux trophiques ($\delta^{15}\text{N}$) des composantes biocénotiques le long des réseaux alimentaires basés sur les apports terrestres (en vert) ou aquatiques (en rouge et bleu).

PH : poissons herbivores.

Moyennes \pm erreurs standards ($n = 3$ pour les producteurs primaires et invertébrés et $n = 5$ pour les poissons).

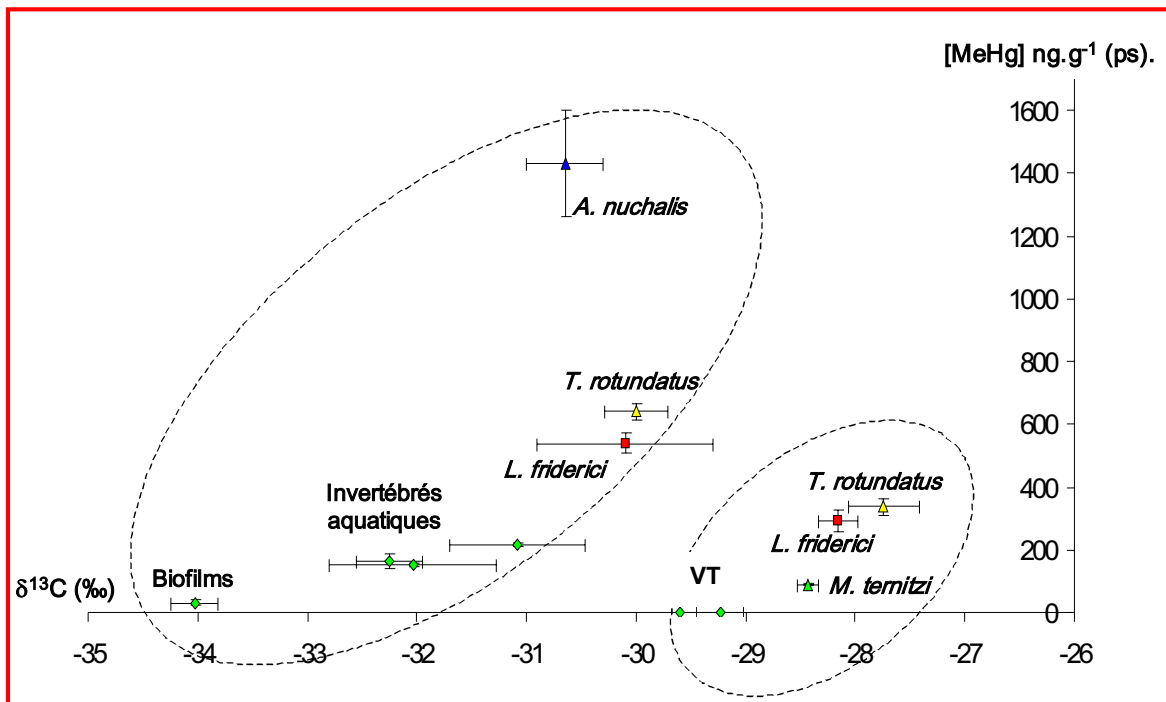


Figure 64 : Concentrations en MeHg en fonction de la composition isotopique en carbone ($\delta^{13}\text{C}$) dans les différents producteurs primaires aquatiques et terrestres et les poissons herbivores (*Myleus ternetzi* ▲) et omnivores (*Leporinus friderici* ■, *Triportheus rotundatus* ▲ et *A. nuchalis* ▲), dans le fleuve Sinnamary en amont de la retenue de Petit-Saut.

VT : végétaux terrestres

Moyennes \pm erreurs standards ($n = 3$ pour les producteurs primaires et les invertébrés et $n = 5$ pour les poissons).

Un deuxième réseau trophique, constitué des différentes ressources benthiques aquatiques (biofilms, invertébrés), de certains individus des espèces omnivores *T. rotundatus* et *L. friderici* et du taxon invertivore-piscivore *A. nuchalis*, a été mis en évidence. Pour les deux espèces omnivores, les concentrations en mercure apparaissent deux fois plus élevées que celles reportées précédemment pour leurs homologues s'alimentant à partir des ressources terrestres (640 ± 24 et 540 ± 30 et ng.g^{-1} ps, respectivement – Figs. 63 et 64). Par ailleurs, le taxon « invertivore-piscivore » *A. nuchalis*, positionné au sommet de ce réseau (Fig. 64), présente les concentrations en MeHg les plus élevées ($1431 \pm 171 \text{ ng.g}^{-1}$, ps). Au final, le rapport entre les concentrations du MeHg mesurées dans le tissu musculaire de cette espèce, sur la base du poids sec (Pf/Ps = 5), et la valeur moyenne caractérisant la fraction dissoute de la colonne d'eau, est proche de 18 millions.

Pour conclure sur cette zone du fleuve Sinnamary, en amont du barrage de Petit-Saut, nous présentons un bilan quantitatif des niveaux d'accumulation du HgT et du MeHg dans les différents maillons situés le long des trois réseaux trophiques que nous avons mis en

évidence, avec conjointement l'estimation des facteurs de bioconcentration et de bioamplification (Fig. 65, 66 et 67).

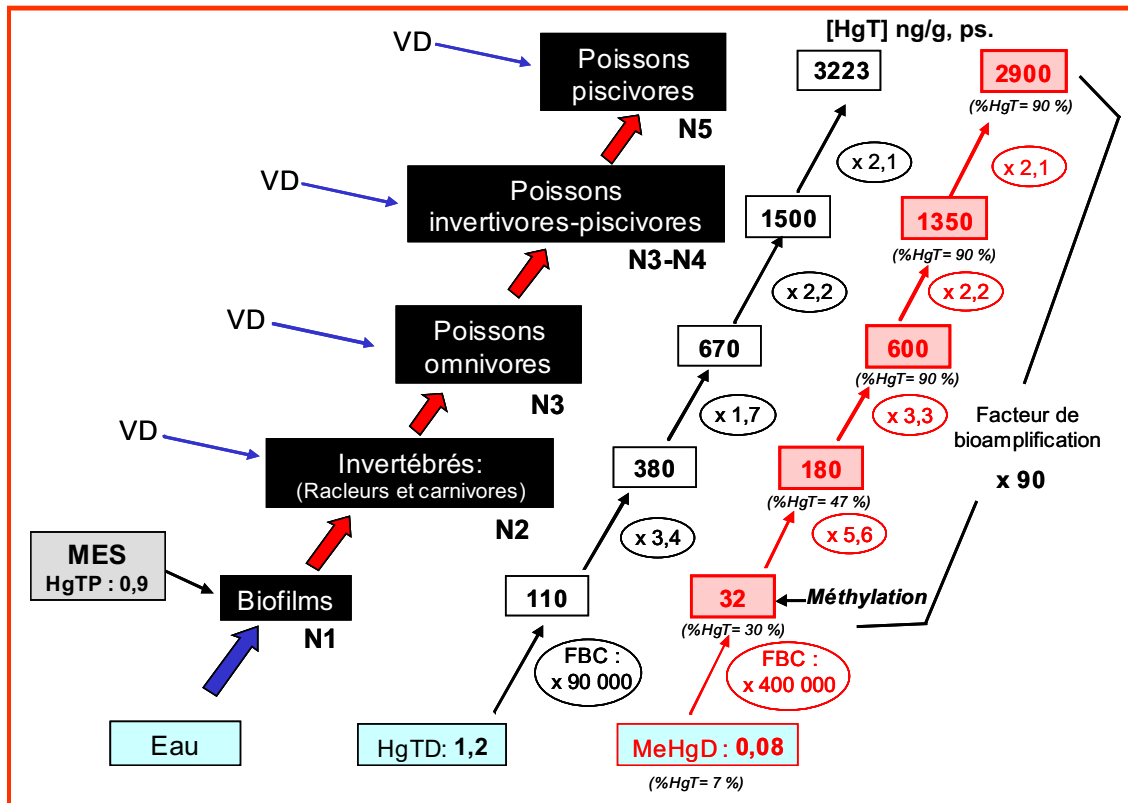


Figure 65 : Bilan quantitatif des niveaux d'accumulation en mercure total (HgT) et méthylmercure (MeHg) le long de la chaîne trophique benthique basée sur les biofilms du fleuve Sinnamary en amont de la retenue de Petit-Saut.

[HgT] et [MeHg] : ng.L^{-1} ou ng.g^{-1}

FBC : Facteur de bioconcentration ($[\text{HgT}]_{\text{organismes}}/[\text{HgT}]_{\text{eau}}$).

FBA : Facteur de bioaccumulation ($[\text{HgT}]_{\text{prédateurs}}/[\text{HgT}]_{\text{proies}}$).

VD : voie directe ; N : niveau trophique.

Le réseau trophique reposant sur les biofilms (Fig. 65), constitué de 5 maillons jusqu'aux poissons strictement piscivores (N1 à N5), conduit à un facteur de bioamplification global pour le MeHg ($[\text{MeHg}]_{\text{N5}}/[\text{MeHg}]_{\text{N1}}$) de 90. Comme cela a été plusieurs fois décrit pour différents systèmes lacustres (cf. Boudou and Ribeyre, 1997a ; Jackson, 1998 ; Wiener et al., 2002), les compartiments biologiques situés à la base des réseaux alimentaires, les biofilms sur cet exemple, se caractérisent par un facteur de bioconcentration (BCF) extrêmement élevé, égal à 400 000. Nous avons considéré précédemment que ce BCF pouvait résulter de transferts directs à partir de la colonne d'eau, mais également de la fixation sur les différents substrats solides immergés, des matières en suspension (MES), ces dernières assurant une large part du transport du mercure (HgII) dans les cours d'eau guyanais (cf. Tableau 5). Rappelons également les capacités de méthylation du HgII par les bactéries

colonisant les sites hypoxiques/anoxiques au sein des biofilms (« méthylation » sur le schéma de la Fig. 65). Pour le mercure total, les valeurs moyennes de bioaccumulation sont nettement plus faibles : FBC de 90 000 pour les biofilms et facteur de bioamplification entre N5 et N1 de 30.

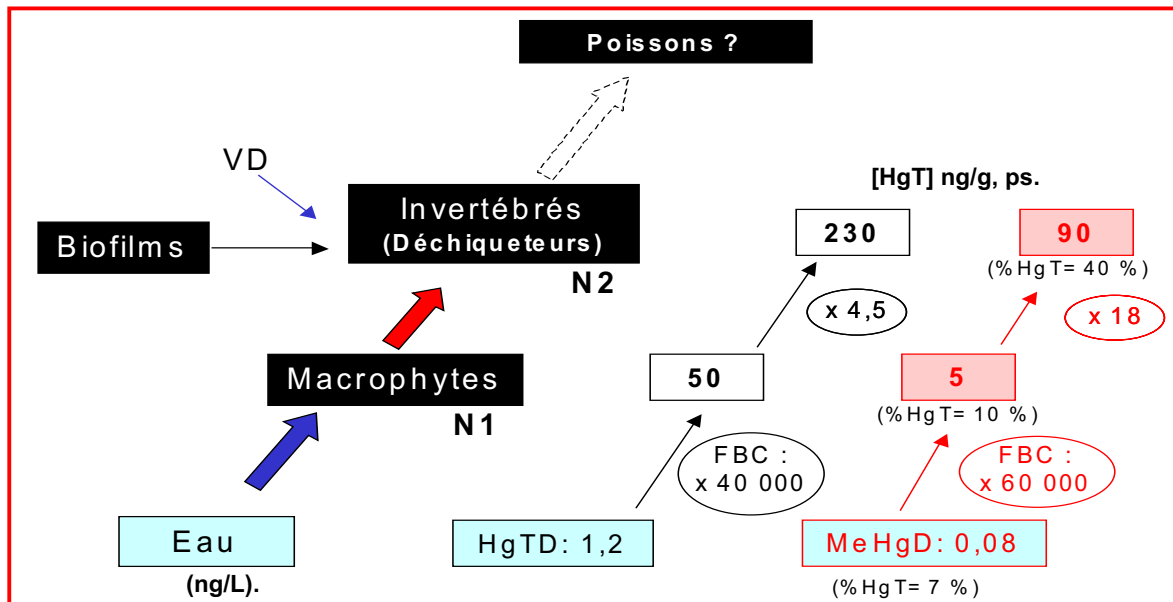


Figure 66 : Bilan quantitatif des niveaux d'accumulation en mercure total (HgT) et méthylmercure (MeHg) le long de la chaîne trophique benthique basée sur les macrophytes du fleuve Sinnamary en amont de la retenue de Petit-Saut.

[HgT] et [MeHg] : ng.L^{-1} ou ng.g^{-1}

FBC : Facteur de bioconcentration ($[\text{HgT}]_{\text{organismes}}/[\text{HgT}]_{\text{eau}}$).

FBA : Facteur de bioaccumulation ($[\text{HgT}]_{\text{prédateurs}}/[\text{HgT}]_{\text{proies}}$).

VD : voie directe ; N : niveau trophique.

Le deuxième réseau trophique, constitué à la base par les macrophytes (Fig. 66), ne serait composé, d'après nos données, que de deux maillons (N1 et N2), aucune espèce de poissons, parmi les six que nous avons analysées, ne possédant des rapports isotopiques compatibles avec un niveau N3, se positionnant au-delà des invertébrés déchiqueteurs. Les dosages du mercure sur les échantillons de feuilles de macrophytes indiquent des BCF relativement proches pour le HgT et le MeHg (40 000 et 60 000). Par contre, les facteurs de bioaccumulation entre les végétaux aquatiques et les invertébrés sont 4 fois supérieurs pour le MeHg (18 contre 4,5). Les feuilles de macrophytes constituent un support de colonisation pour les organismes périphytiques ; si ces biofilms représentent une très faible biomasse par rapport à celle des plantes enracinées qui les supportent, ils peuvent renfermer des quantités de MeHg non négligeables, transférables par la voie trophique vers les invertébrés déchiqueteurs, qui se positionnent préférentiellement sur les surfaces foliaires (Fig. 66).

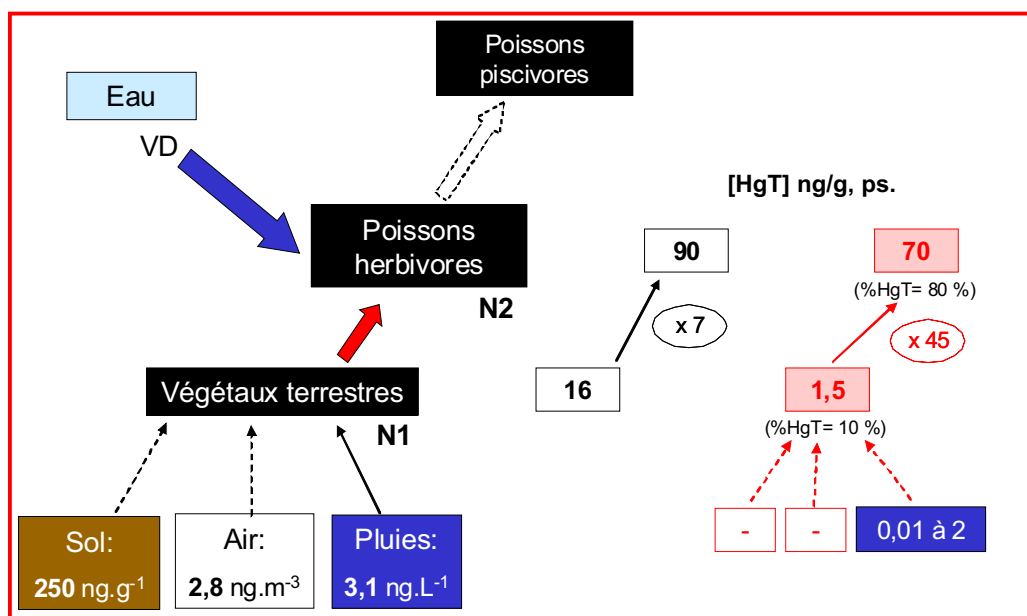


Figure 67 : Bilan quantitatif des niveaux d'accumulation en mercure total (HgT) et méthylmercure (MeHg) le long de la chaîne trophique basée sur les ressources terrestres du fleuve Sinnamary en amont de la retenue de Petit-Saut.

[HgT] et [MeHg] : ng.L^{-1} ou ng.g^{-1}

FBC : Facteur de bioconcentration ($[\text{HgT}]_{\text{organismes}}/[\text{HgT}]_{\text{eau}}$).

FBA : Facteur de bioaccumulation ($[\text{HgT}]_{\text{prédateurs}}/[\text{HgT}]_{\text{proies}}$).

VD : voie directe ; N : niveau trophique.

Pour la troisième structure trophique, les apports de matière végétale provenant des rives du Sinnamary (Fig. 67), les concentrations du mercure dans les différents échantillons terrestres analysés sont comparativement faibles, voire très faibles. Par contre, les niveaux d'accumulation du MeHg dans le tissu musculaire des poissons herbivores sont 45 fois supérieurs à ceux mesurés dans les apports terrestres (x 7 pour HgT). Comme nous l'avons souligné sur le schéma de la Figure 67, il est possible d'envisager des transferts à partir de la voie directe d'exposition des poissons herbivores (VD), qui seraient négligeables pour les autres espèces compte-tenu des valeurs des concentrations mesurées dans les poissons omnivores, invertivores ou piscivores (Fig. 65). En effet, une étude de l'organotropisme du mercure dans les poissons guyanais a montré que les taxons herbivores présentaient, relativement aux niveaux d'accumulation en mercure mesurés dans leur tissu musculaire, des concentrations élevées dans leurs branchies, suggérant une exposition au mercure *via* la voie directe (HgII et/ou MeHg - Maury-Brachet et al., 2005 ; cf. Annexe II).

Les espèces piscivores, qui se situent au sommet de l'ensemble de ces réseaux, présentent les concentrations en MeHg les plus élevées : pour l'espèce *Hoplias aimara*, le rapport $[\text{MeHg}_{\text{muscle}}]/[\text{MeHg}_{\text{eau/fn.dissoute}}]$ est supérieur à 60 million (Fig. 65). Ce résultat est

extrêmement important car il montre que pour de très faibles niveaux de contamination des biotopes fluviaux en amont de la retenue ($[MeHg] = 0,08 \text{ ng.L}^{-1}$ en moyenne), la bioamplification du MeHg conduit à des concentrations systématiquement supérieures à la norme de consommation définie par l'OMS (2500 ng.g^{-1} , ps) pour les deux espèces de poissons piscivores étudiées. Dans cette partie du fleuve, qui est à l'heure actuelle exempte de toute activité d'orpaillage, il est important de noter que les concentrations en MeHg dans les consommateurs terminaux sont du même ordre de grandeur que celles reportées pour des poissons collectés dans des zones proches des sites orpaillés de Guyane. Nous aborderons la comparaison inter-sites dans le Paragraphe 3.4.1 de ce mémoire.

La mise en eau de la retenue hydroélectrique de Petit-Saut, sur le fleuve Sinnamary, a induit d'importantes modifications à l'aval du Saut Takari-Tanté : création d'un hydrosystème lentique de type lacustre et d'un tronçon de fleuve à débit régulé (cf. II-1.1). Ces deux nouveaux écosystèmes sont étroitement interconnectés et tous deux fortement soumis au fonctionnement et à la gestion de l'ouvrage hydroélectrique. Afin de mieux appréhender l'ensemble des processus gouvernant la dynamique du mercure au sein des biocénoses aquatiques de ces deux sites, les résultats obtenus au travers des nombreuses études que nous avons menées, à la fois dans le réservoir et le fleuve à l'aval du barrage, seront présentés séparément, les résultats obtenus pour la zone aval étant exposés dans un second temps. Pour chaque site, nous adopterons un plan similaire à celui défini pour la zone amont. Ainsi, seront abordées en premier lieu, la taxonomie et l'écologie des composantes biocénotiques constituant les différents réseaux trophiques aquatiques ; puis, les niveaux d'accumulation en HgT et MeHg. L'ensemble de ces données permettra la caractérisation des processus de bioamplification du mercure le long des chaînes alimentaires, à partir d'une analyse intégrée des relations entre les concentrations du métal (HgT/MeHg) dans l'ensemble des organismes collectés et leurs positions au sein des réseaux trophiques, *via* la détermination des isotopes stables du carbone et de l'azote ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$).

III- 2 : LE RESERVOIR DE PETIT-SAUT.**III- 2.1 : CARACTERISATION ECOLOGIQUE DU BIOTOPE ET DES BIOCENOSSES DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT.****III-2.1.a : Caractéristiques physico-chimiques.**

Le réservoir présente des eaux acides (pH = 5,3 à 6,1), suivant en cela la partie amont du fleuve Sinnamary (Tableau 9), témoin des conditions abiotiques "naturelles". Rappelons qu'une stratification thermique consécutive à la construction du barrage (cf. II.1.3), entraîna la mise en place d'un épilimnion aux températures moyennes élevées (28,6 à 30,1 °C) et d'un hypolimnion plus froid (25,4 à 26,4 °C) (Muresan et Dominique, 2005), tout en signalant que les températures dans l'ensemble des strates du réservoir sont supérieures à celles mesurées dans le fleuve Sinnamary en amont.

Saison	Stations	T (°C)	pH	Cond ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	O ₂ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	O ₂ (%)	NH ₄ ⁺ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	PO ₄ ³⁻ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	FeD ²⁺ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Humide	Épilimnion	28.6	6.1	21.8	4.8	62.6	49	7.7	172
	Hypolimnion	25.4	5.7	23.4	0.2	2.7	153	16.9	366
Sèche	Épilimnion	30.1	6.1	22.3	4.8	63.1	9.3	1.54	21.2
	Hypolimnion	26.4	5.3	39.9	0	0	816	20.6	468

Tableau 9 : Paramètres physico-chimiques des différentes strates (épilimnion et hypolimnion) de la retenue de Petit-Saut en saison humide et saison sèche (données Muresan et Dominique, 2005).

Cond. : conductivité ; FeD²⁺ : Fer dissous à l'état réduit.

L'importante biomasse végétale envoyée lors de la mise en eau de la retenue, en 1994, a conduit, en se dégradant progressivement, à une anoxie totale de l'hypolimnion (Richard, 1996), contribuant parallèlement à l'enrichissement en éléments réduits de la colonne d'eau (NH₄⁺, PO₄³⁻, Fe²⁺, ...). Les profils verticaux des concentrations en ammonium établis pour le réservoir (illustration Fig. 68), lors de nos différentes campagnes (Muresan, 2005), indiquent toujours un enrichissement par le fond (gradient chimique des produits de dégradation du fond vers la surface). Toutefois, ces concentrations sont nettement inférieures à celles observées lors des premières années de fonctionnement du réservoir (Fig. 69), indiquant une contribution moindre de la biomasse végétale immergée, dans l'enrichissement des eaux. Mentionnons également l'apparition progressive dans la retenue d'une production primaire endogène, dont la sédimentation et la minéralisation constituent aujourd'hui une source majeure d'éléments réduits pour les eaux du réservoir (Junet de et al., 2005), au

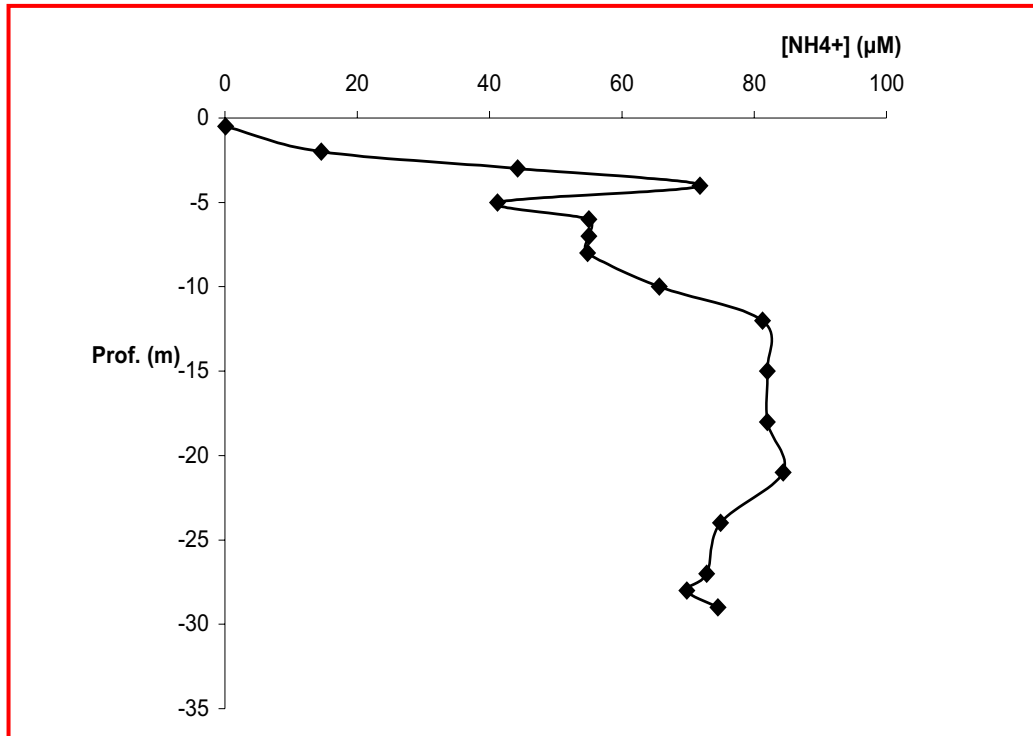


Figure 68 : Profils verticaux des concentrations en ammonium dissous, dans la colonne d'eau du réservoir de Petit-Saut (Roche-Génipa), en saison sèche (données Muresan, 2005).

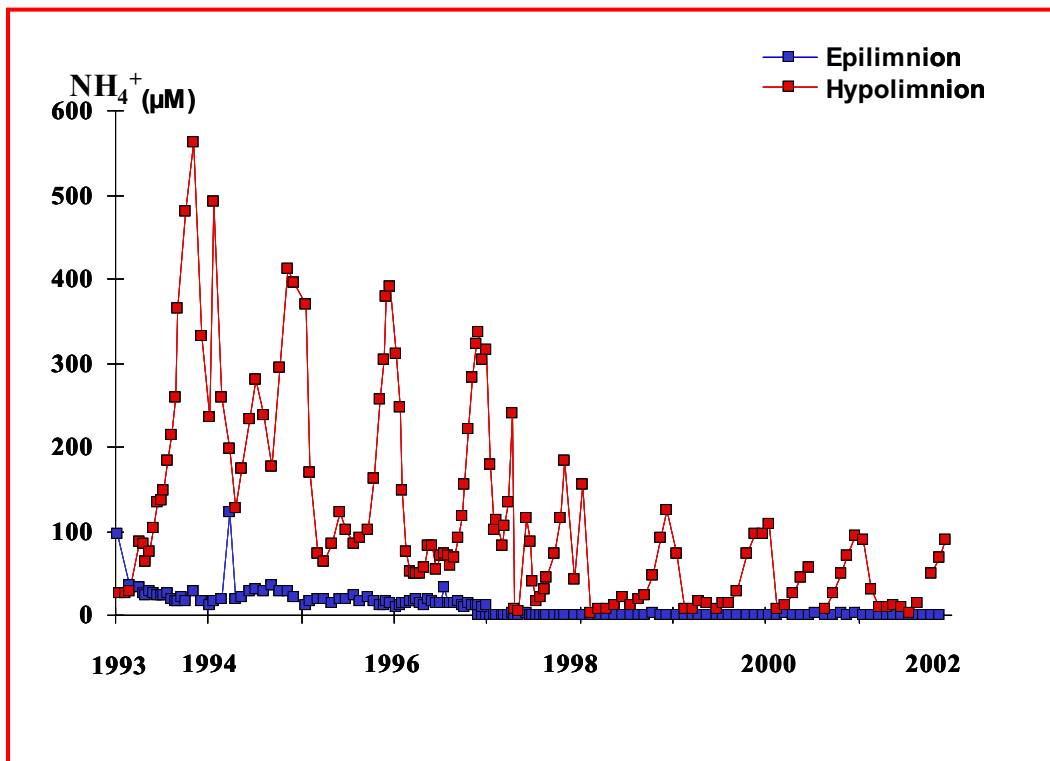


Figure 69 : Evolution des concentrations en ammonium (NH_4^+) dans la colonne d'eau de l'épilimnion et de l'hypolimnion de la retenue de Petit-Saut, de 1993 à 2002 (données Hydreco).

niveau de l'oxycline et dans l'hypolimnion : le phytoplancton a tendance à s'accumuler dans la partie inférieure de la zone euphotique, afin d'utiliser les éléments nutritifs qui diffusent des couches profondes.

Les différents profils verticaux des éléments réduits effectués dans la retenue, montrent d'importantes fluctuations des concentrations dans la zone proche de l'oxycline (Fig. 68), marquant l'intense consommation microbienne de ces différents éléments. Les souches bactériennes développées dans cette zone, maintiennent donc les eaux épilimniques sous-enrichies en éléments nutritifs, probablement à l'origine du faible développement des macrophytes flottantes dans la retenue de Petit-Saut, lesquelles, rappelons-le, constituent *via* leur système racinaire, des micro-biotopes particulièrement sensibles à l'égard de la méthylation du mercure dans les zones d'eaux stagnantes des milieux amazoniens (Guimareãs et al., 2000 ; Roulet et al., 2000). Pour les phosphates, qui proviennent de la décomposition de la matière organique immergée et des apports *via* le lessivage des bassins-versants, les concentrations sont globalement faibles : 86 % des analyses effectuées au cours des différentes missions ne dépassent pas $50 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les mesures réalisées par Muresan (2005), en collaboration avec le Laboratoire Hydreco, mettent en évidence une forte saisonnalité des concentrations en PO_4^{3-} dans l'hypolimnion, les valeurs maximales ($82 \pm 14 \mu\text{g.L}^{-1}$) étant observées en saison sèche et les minimales ($19 \pm 4 \mu\text{g.L}^{-1}$) en saison des pluies (influence des flux d'eau entrant et sortant, de la pénétration de la lumière dans la colonne d'eau, ...).

Enfin, notons que les conditions réductrices de l'hypolimnion, en altérant les sols ennoyés riches en oxyhydroxydes de fer, ont généré une importante augmentation des concentrations en Fe^{2+} dissous (Muresan, 2005).

III-2.1.b : Caractérisations des biocénoses.

Afin de déterminer le rôle joué par l'ouvrage hydroélectrique de Petit-Saut sur la dynamique du mercure au sein des différents réseaux trophiques du réservoir, il fallait disposer de données taxonomiques et écologiques. En effet, il est important de rappeler que l'exposition des organismes au mercure est étroitement liée : (i) à l'anatomie et la physiologie des individus, contrôlant les échanges « organisme/métal » et les capacités de bio-accumulation à partir des voies d'exposition directe et trophique ; (ii) aux notions fondamentales de l'écologie, toutes interactions entre l'organisme et les différentes composantes de l'écosystème qui l'entourent (biotopes et biocénoses) étant susceptibles de modifier les capacités d'accumulation du métal.

III- 2.1.b.1 : La flore de la retenue.

Dans la retenue aucun macrophyte aquatique n'a été observé (cf. III-2.1.a). Nos études se sont donc focalisées sur les deux autres types d'organismes végétaux rencontrés : les algues pélagiques et benthiques, associées respectivement aux communautés bactériennes du seston et des biofilms.

Le seston :

Le seston de la retenue a été collecté par filtration de la colonne d'eau (0,45 μm). En milieu lacustre, ce matériel particulaire est généralement composé par des bactéries et des algues planctoniques endogènes et/ou par du matériel terrestre (Scribe et Bourdier, 1995).

Dans la retenue de Petit-Saut, les études récentes menées parallèlement au Programme « Mercure en Guyane » par les chercheurs impliqués dans l'analyse de la production des gaz à effet de serre (Abril, de Junet, Guérin, de Witt), ont montré que les organismes bactériens et phytoplanctoniques représentaient la quasi-totalité de la fraction organique du seston. Mentionnons également que l'ensemble de ces organismes planctoniques font l'objet de suivis réguliers depuis la mise en eau de la retenue (Vaquer et al., 1997, Vaquer, 1997 et 2002). Ces suivis, effectués par le Laboratoire des Ecosystèmes lagunaires de l'Université de Montpellier, en partenariat avec le Laboratoire Hydreco, ont permis la caractérisation et la quantification des différents taxons phytoplanctoniques présents dans les différentes strates de la retenue. A ces travaux se sont ajoutées des études sur les communautés bactériennes (Dumestre, 2000a et 2001) et, plus récemment, sur le cycle du carbone, intégrant l'analyse des producteurs primaires (Junet et al., 2005).

Dès la mise en eau du barrage en 1994, un développement des organismes chlorophylliens a été observé dans le réservoir (Vaquer, 1997). Ces organismes, cantonnés dans un premier temps aux premiers mètres de la colonne d'eau, colonisent aujourd'hui l'ensemble de la couche superficielle allant de 0 à environ 10 m de profondeur, suite à l'accroissement progressif de la zone euphotique parallèlement à la baisse de turbidité des eaux (Vaquer, 2002).

Parmi ces organismes, il est important de distinguer les algues phytoplanctoniques réparties dans la couche oxygénée et les bactéries autotrophes, localisées principalement sous l'oxycline (Fig. 70). Précisons que l'abondance et la répartition de ces deux communautés sont étroitement contrôlées par les ressources du milieu (lumière, éléments nutritifs, ...) et les relations de compétition. En saison sèche, l'importante stratification de la retenue permet un fort développement bactérien, responsable de l'appauvrissement en éléments nutritifs des

eaux épilimniques. Les pics d'abondance cellulaire pour le phytoplancton sont alors observés dans la partie inférieure de la zone euphotique, juste au-dessus de l'oxycline, où les organismes profitent au maximum des faibles concentrations en éléments nutritifs (ammonium, phosphates, ...) diffusant au travers de cette barrière. En saison des pluies, au contraire, l'homogénéisation de la colonne d'eau générée par les nombreux apports verticaux et latéraux, permet une redistribution homogène des ressources et indirectement de la croissance phytoplanctonique au sein de l'épilimnion (Horeau, 2004).

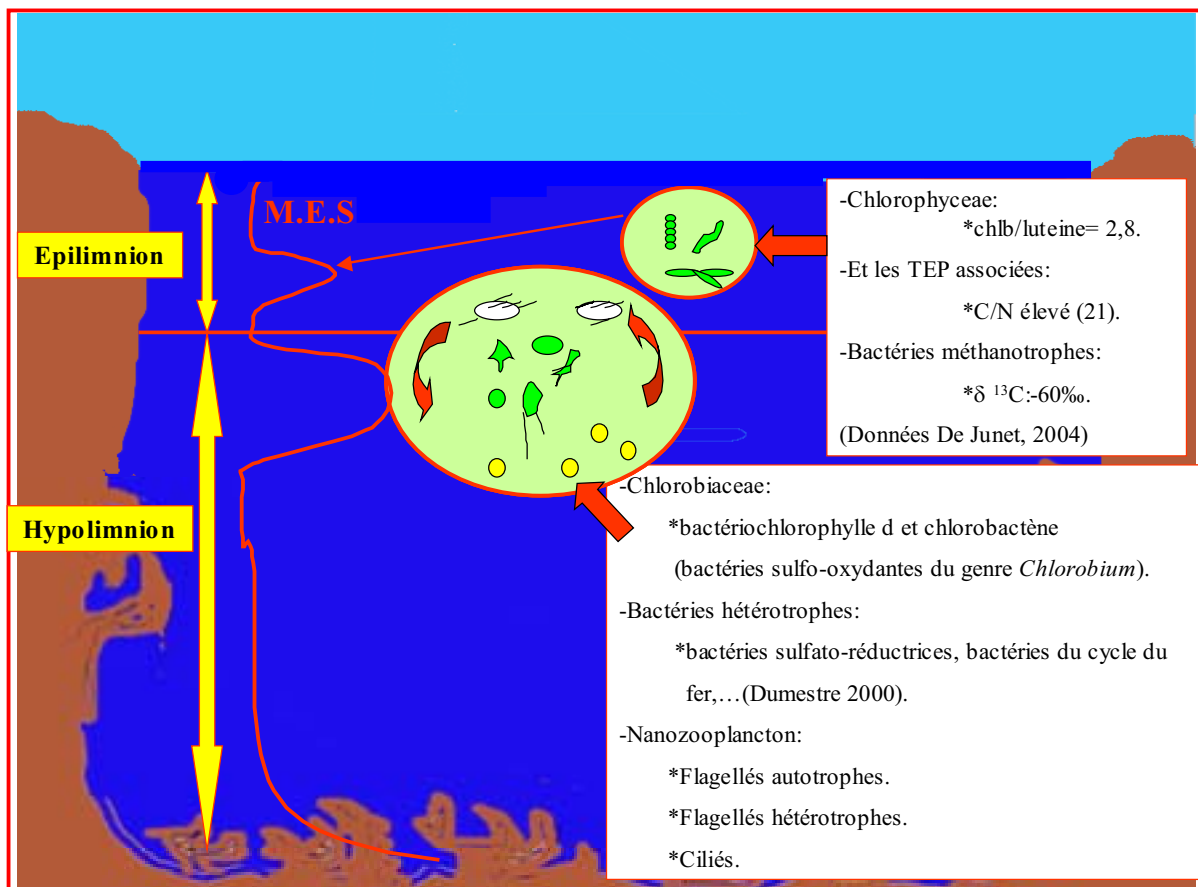


Figure 70 : Répartition des différents organismes planctoniques dans la retenue de Petit-Saut. M.E.S : matière en suspension ; TEP : particules exopolymériques transparentes.

Les différentes composantes taxonomiques du phytoplancton présent dans la couche 0-5 m, appartiennent pour la plupart à la famille des *Chlorophyceae* (Vaquer, 2002). La dominance de ce groupe se traduit par un rapport « chlorophylle b/lutéine » de 2,8 (Bianchi et Findlay, 1990 ; Junet et al., 2005) et une signature isotopique du $\delta^{13}\text{C}$ de -28 ‰. Dans la retenue, ces algues sont représentées par des espèces de grande taille (*Eudorina elegans* et *Botryococcus baunii*), représentant une grande partie de la biomasse. Elles sont accompagnées

par un cortège d'algues unicellulaires appartenant à différents genres : *Staurastrum*, *Cosmarium*, *Staurodesmus*, ... Signalons également que les diatomées, habituellement bien représentées dans les eaux douces des zones tempérées lors des « blooms » printaniers (Reynolds, 1984) et dans les fleuves guyanais (Vaquer, 1997), ont été très peu observées dans la colonne d'eau de la retenue de Petit-Saut (Vaquer, 2002).

Les analyses du rapport des teneurs en carbone et en azote (C/N), traduisant la composition élémentaire des organismes, effectuées par Junet et coll. (2005) sur le seston collecté dans l'épilimnion de la retenue, ont mis en évidence un rapport très élevé dans la zone située à environ 3 m sous la surface (C/N = 21), comparativement au reste de la colonne d'eau (C/N = 10 à 13). Cette valeur est caractéristique des particules exopolymériques transparentes (TEP), sécrétées par les algues lorsque le milieu devient déficient en azote (Beauvais, 2003 ; Junet et al., 2005). Elle confirme les observations microscopiques antérieures décrivant le développement d'un épais mucus autour des organismes phytoplanctoniques de cette strate de la retenue (Vaquer, 1997 et 2002). Signalons que ces TEP semblent jouer un rôle important dans la fixation des métaux-traces en milieu aquatique (Lamborg et al., 2004) ; leur utilisation à des fins d'épuration des milieux pollués par des activités industrielles est même envisagée (Baum et al., 2005).

A ces organismes de grande taille (3 à 10 μm), il faut ajouter un ensemble d'organismes phytoplanctoniques de petite taille (< 2 μm), constituant une partie du pico-phytoplancton. Ces organismes, détectés par cytométrie de flux, présentent des abondances élevées dans la zone localisée autour de l'oxycline (100.10⁶ à 1000.10⁶ cellules/L à -5 m) et dominant globalement les assemblages phytoplanctoniques de la retenue (Vaquer, 2002). En l'état actuel des connaissances, leur composition taxonomique reste à déterminer : il pourrait s'agir de *Cyanophyceae* de petite taille, ou de nouvelles populations de bactéries photosynthétiques (Vaquer, 2002). Il est important de souligner que ces organismes possèdent comparativement aux algues de grande taille, une meilleure compétitivité face aux bactéries, à l'égard de l'accès aux ressources nutritives (e.g. : élimination des étapes de transformation de l'ammonium en nitrate, puis en nitrite, par des métallo-enzymes à fer, avant son incorporation dans la biosynthèse des acides aminés – Flynn, 2003 ; Harrison et al., 1999).

Outre les organismes phytoplanctoniques, des bactéries photosynthétiques se développent à proximité de l'oxycline (Dumestre, 2001 ; Vaquer et al., 1997). Ces organismes, d'abord mis en évidence *via* l'analyse des pigments bactériochlorophylliens qu'ils renferment (Dumestre, 2000a), ont été identifiés à l'aide de marqueurs moléculaires, reposant sur la caractérisation des lipides membranaires (Dumestre 2001). Il s'agit essentiellement de bactéries phototrophes oxydantes du soufre, *Chlorobium limnicola* et

Chlorobium phaeobacteroides, appartenant à la famille des *Chlorobiaceae* (Dumestre, 2001). Leur présence pourrait influencer sur le cycle biogéochimique du mercure dans la retenue, en oxydant les sulfures issus de l'hypolimnion, assurant ainsi le maintien de la sulfato-réduction, qui rappelons le, est considérée comme le processus au cours duquel s'effectue la méthylation du mercure inorganique (cf. I-2.2.b).

La flore périphytique :

Contrairement à la flore pélagique, abondamment analysée depuis la mise en eau de la retenue, peu de travaux ont été développés sur la flore benthique. Au début de notre étude, les seules données existantes se limitaient à une analyse descriptive et taxonomique des amas filamenteux récoltés sur des troncs de la retenue, à proximité de la surface (Vaquer et al., 1997). Pourtant, le périphyton qui se développe sur les nombreux troncs immergés depuis la mise à eau, représente une composante biologique majeure du réservoir. Citons seulement pour exemple la surface importante colonisée par les biofilms, estimée à plus de 1 milliard de m² (cf. II-2.1.a). De plus, cette composante, souvent négligée dans l'étude du cycle biogéochimique aquatique du mercure (Hunter et al., 2003 ; Watras et al., 1998), accumule non seulement des quantités importantes de métal (Hill et al., 1996), mais joue également un rôle actif dans la méthylation de ce dernier (Cleckner et al., 1999).

Afin d'analyser le rôle joué par cette composante dans le cycle biogéochimique du mercure dans la retenue de Petit-saut, nous avons mis en place des études faisant intervenir la technique des substrats artificiels (cf. Fig. 40). Les observations microscopiques, couplées à l'analyse des différents pigments et à la caractérisation des isotopes stables du carbone et de l'azote, ont permis une première caractérisation taxonomique des différents organismes composant ces communautés périphytiques.

Au niveau des différents substrats immergés dans la retenue, les lames de verre positionnées à 1 mètre sous l'interface air/eau, présentent après six mois de colonisation la biomasse la plus importante (Fig. 71). Les observations au microscope optique de ce biofilm, ont mis en évidence la présence d'algues filamenteuses de grande taille de la famille des Chlorophycées (*Oedogonium*, *Spirogyra*,...) et des Cyanophycées. Dans le tapis formé par ces algues, se développent des organismes autotrophes unicellulaires et pluricellulaires de taille plus réduite : *Chlorophyceae*, *Euglenophyceae*, ainsi que des algues pélagiques (*Cosmarium*, *Netrium*, *Staurastrum*,...), prises au piège. Toutefois, comme nous l'avons souligné précédemment pour les algues pélagiques (cf. III.2.1.a), la barrière biologique localisée sous l'oxycline, en maintenant à de faibles valeurs les concentrations en éléments

minéraux de l'épilimnion (ammonium, phosphore,...), semble limiter la croissance et la productivité du périphyton.

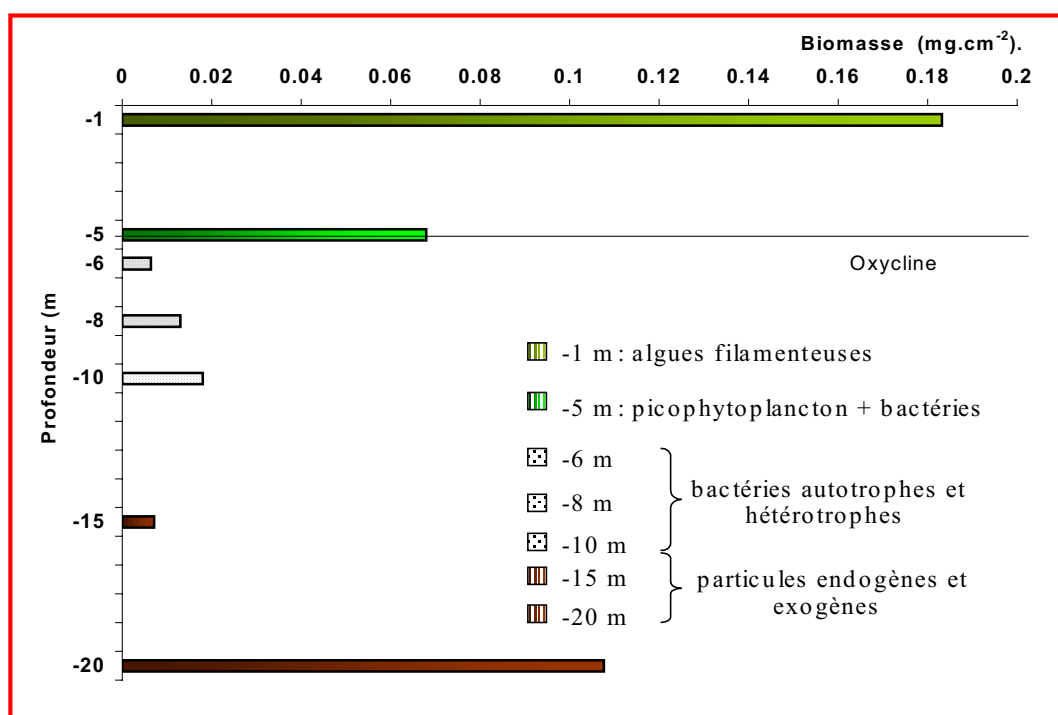


Figure 71 : Distribution verticale de la biomasse des différentes communautés périphytiques, après 6 mois de colonisation sur des substrats artificiels immergés en forêt inondée (pK : 23.6) sur la retenue de Petit-Saut.

A proximité de l'oxycline (-5, -6 et -8 m), les algues de grande taille disparaissent de la composition des biofilms, laissant la place aux algues de plus petite taille (*Netrium*, *Tetraedron*,...). La disparition des grands organismes autotrophes, non adaptés aux conditions écologiques de ce milieu (faible luminosité, compétition avec les microorganismes pour l'accès aux ressources nutritives,...), entraîne une chute de biomasse du périphyton (Fig. 71). Ces résultats montrent qu'à l'instar de ce qui a été décrit pour le phytoplancton, seules les algues de faibles tailles sont capables de se développer dans la partie profonde de l'épilimnion, où une importante composante bactérienne a été observée. Notons également la présence importante de cellules éclatées, en voie de dégradation, dans les biofilms collectés à ces profondeurs.

Les substrats plongés plus profondément en zone anoxique (-10, -15 et -20 m), ont montré des densités légèrement plus importantes à la profondeur -10 m, correspondant à la zone de développement maximal de la flore bactérienne pélagique (Dumestre, 2001) et de fortes densités au fond de la retenue (Fig. 71), qui peuvent résulter de différents processus : remise en suspension des sédiments par des courants de fond et adsorption sur les substrats

implantés dans les couches profondes ; sédimentation des résidus non consommés de la production primaire (phytoplancton) et secondaire (zooplancton) et fixation d'une partie de cette matière organique inerte sur les substrats.

Les différents pigments présents dans les biofilms, ainsi que les rapports des isotopes stables du carbone et de l'azote ont également été mesurés dans les biofilms collectés aux différentes profondeurs.

En surface (-1 m), les pigments mis en évidence dans les tapis périphytiques sont en accord avec les observations présentées ci-dessus. Outre les pigments typiques des algues vertes (chlorophylle a, violaxanthine, β carotène), de faibles quantités de scytonémine, filtre protecteur des *Cyanophyceae* contre les rayons ultra-violet, ont été détectées. De la chlorophylle b et de la lutéine, pigments accessoires des *Chlorophyceae*, ont également été observées.

De l'oxycline (-5, -6, -8 m) à -10 m, les pigments identifiés indiquent la présence d'algues de la famille des *Chlorophyceae* (Chlorophylle b, lutéine et violaxanthine). La contribution de ces pigments est toutefois faible, comparativement à la totalité des pigments identifiés. En effet, la composition pigmentaire de ces biofilms est dominée par les bactériochlorophylles d et c et leurs allomères (Fig. 72). La bactériochlorophylle d, déjà mise en évidence dans la colonne d'eau de la retenue (Dumestre 2000a et 2001 ; Junet et al., 2005), est comme nous l'avons précédemment signalé (III.2.1.a), caractéristique des bactéries photosynthétiques vertes du genre *Chlorobium* (*Chlorobiaceae*), impliquées dans le cycle biogéochimique du soufre. Outre ce pigment, notons également la présence dans les biofilms de la strate -5 et -6 m, en faibles quantités, de diadinoxanthine, typique des Dinoflagellés.

Dans les strates plus profondes de la zone anoxique (-15 et -20 m), les allomères des bactériochlorophylles d et c, ainsi que les phéophytines a et b, formes de dégradation des principaux pigments identifiés dans les strates sus-jascentes, à proximité de l'oxycline (bactériochlorophylle) et dans l'épilimnion de la retenue (chlorophylles a et b), dominent la composition pigmentaire des biofilms. La présence de ces formes de dégradation suggère que le matériel collecté sur les substrats immergés à ces profondeurs, est principalement issu de la sédimentation des algues pélagiques et périphytiques de la zone euphotique, adsorbées sur les lames de verre.

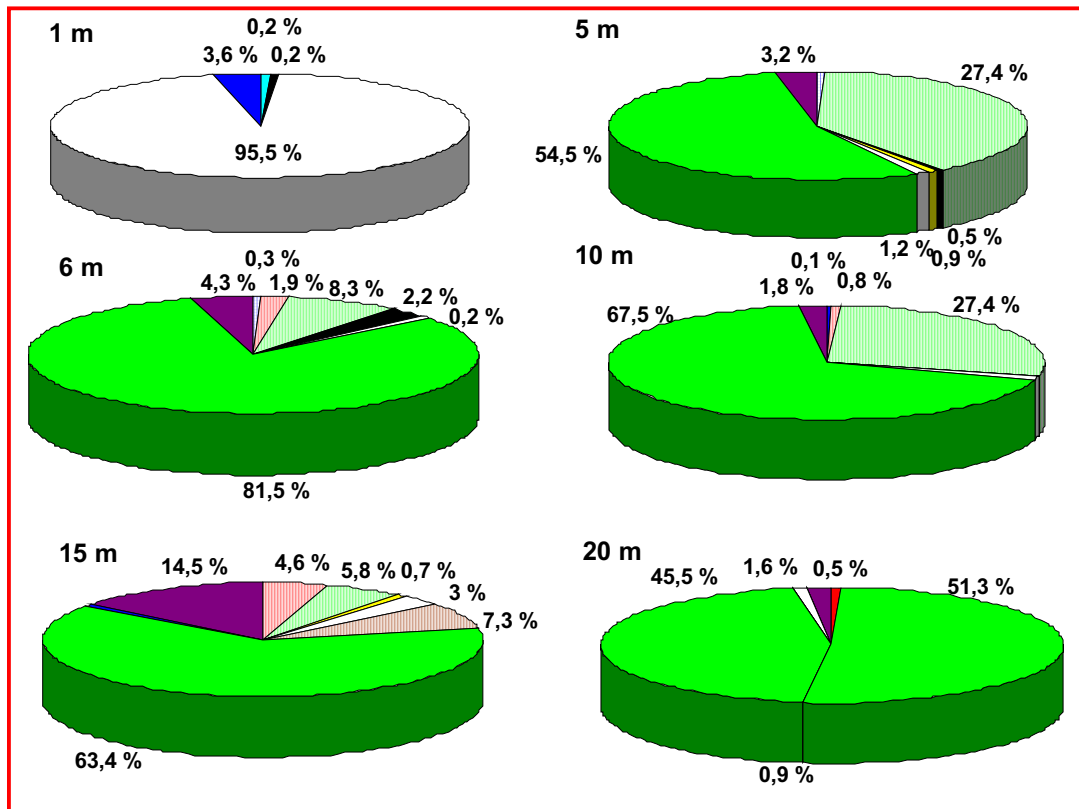


Figure 72 : Contribution relative à la biomasse pigmentaire des différents pigments identifiés dans les biofilms collectés dans les différentes strates de la retenue de Petit-Saut (1, 5, 6, 10, 15 et 20 m de profondeur), après 6 mois de colonisation.

- : Violaxanthine
- : Diadinoxanthine
- : Bactéριοchlorophylle d et c
- : Lutéine
- : Chlorophylle b
- : Chlorophylle a
- : Phéοphytine b
- : allomères des bactériοchlorophylles d et c
- : β-carotène
- : Phéοphytine a
- : Scytonémine

Les analyses des isotopes stables du carbone (Fig. 73), effectuées dans les différents biofilms, mettent en évidence des valeurs relativement élevées en surface (-27,7 ‰ à -1m). Dans les strates inférieures de la retenue, les valeurs sont plus faibles, comprises entre -32 et -34 ‰. Cette chute du $\delta^{13}\text{C}$ peut être attribuée à l'apparition des bactéries méthanotrophes entre -4 m et l'oxycline, dont l'activité oxydante abaisse fortement le $\delta^{13}\text{C}$ du dioxyde de carbone présent de la colonne d'eau et *via* la photosynthèse, celui des organismes autotrophes (Boshker et Middelburg, 2002 ; Junet et al., 2005). Toutefois, il semblerait que la présence dans les biofilms des *Chlorobiaceae*, dont le $\delta^{13}\text{C}$ avoisine -15 ‰, atténue cette baisse du $\delta^{13}\text{C}$. En effet, les organismes méthanotrophes présentent généralement des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ comprises entre -40 et -70 ‰ (Boschker et Middelburg, 2002).

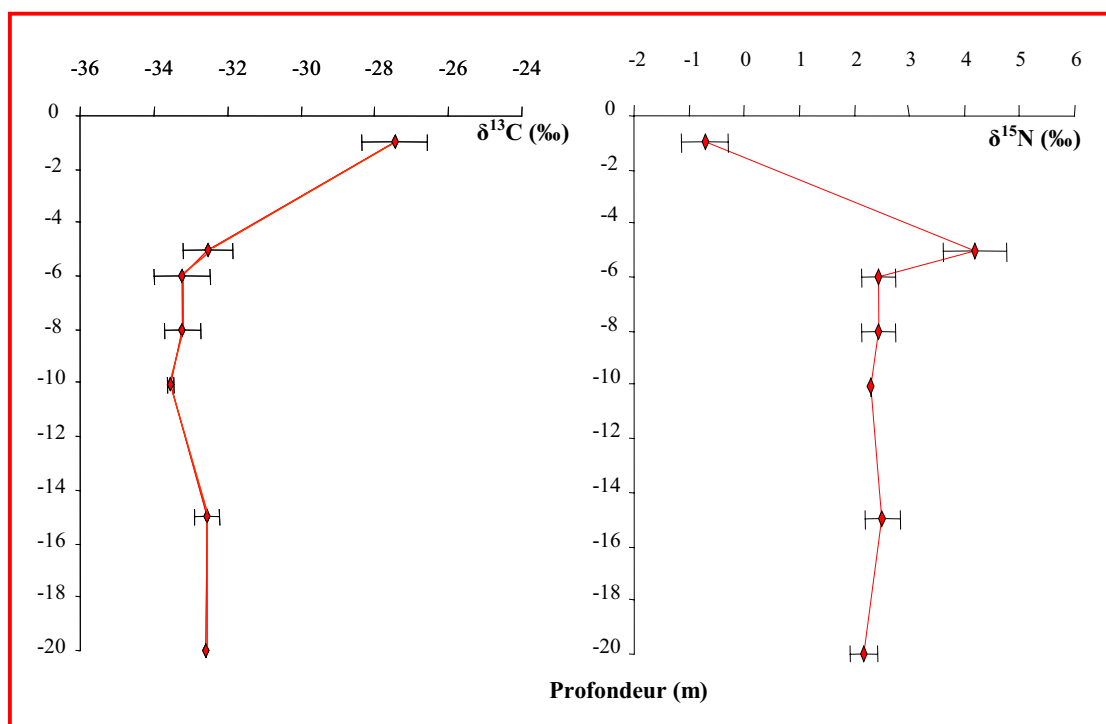


Figure 73 : Profil vertical des rapports des isotopes stables du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) et de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) mesurés dans les biofilms collectés à l'aide de substrats artificiels dans la retenue de Petit-Saut.

Les analyses des isotopes stables de l'azote montrent que les biofilms collectés en surface (-1 m), présentent des valeurs proches de -1‰, très différentes de celles reportées dans les strates inférieures (Fig. 73). La présence de Cyanophycées, mise en évidence au travers des analyses microscopiques et pigmentaires, influence fortement le $\delta^{15}\text{N}$ des tapis périphytiques de cette zone. Ces organismes diazotrophes sont en effet capables de fixer l'azote atmosphérique dissous (N_2), dont le rapport proche de 0‰ (Lehmann et al., 2004), contribue à abaisser fortement les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des tapis périphytiques (-0,71‰). En profondeur, le $\delta^{15}\text{N}$ présente des valeurs moyennes homogènes, proches de 2‰ (Fig. 73). Seuls les biofilms de la strate -5 m possèdent un $\delta^{15}\text{N}$ significativement plus élevé, témoin d'une activation du cycle de l'azote (dénitrification, nitrification) et des processus de minéralisation qui s'opèrent à cette profondeur (cf. Fig. 68), ces deux processus étant généralement impliqués dans l'augmentation du $\delta^{15}\text{N}$ des eaux lacustres (McCusker et al., 1999).

III- 2.1.b.2 : Les invertébrés aquatiques de la retenue de Petit-Saut.

A l'image de la flore, la faune de la retenue et du fleuve à l'aval est composée d'organismes pélagiques et d'organismes épigés. Afin de caractériser ces différentes

composantes et leur rôle au sein des réseaux trophiques, des études taxonomiques et écologiques ont été conduites.

La microfaune pélagique:

Lors de notre première mission sur la retenue de Petit-Saut (Mars-Avril 2003), une étude taxonomique a été menée en collaboration avec le laboratoire Hydreco, afin d'identifier les différents organismes composant le zooplancton pélagique. Rappelons qu'à l'image du phytoplancton, la mise en place du réservoir, en créant un hydrosystème lacustre, a favorisé le développement de ces organismes, ces derniers étant peu, voire pas, représentés dans les conditions naturelles du fleuve (cf. III-1.2).

Les communautés macrozooplanctoniques d'eau douce sont habituellement dominées par quatre grands taxons : les Cladocères, les Copépodes, les Ostracodes et les larves de *Chaoboridae* (Lair, 1995). La totalité de ces groupes taxonomiques a été retrouvée dans les prélèvements effectués dans la retenue de Petit-Saut (Fig. 74): les Copépodes sont composés des deux super-familles des *Calanoïdæ* et des *Cyclopoïdæ* ; les Cladocères sont dominés par les *Daphnidae* et *Sididae* ; les Ostracodes sont représentés par une seule espèce (*Physocypria affinis*), comme les *Chaoboridae* (*Chaoborus sp.*).

Dans nos prélèvements, les assemblages zooplanctoniques sont dominés par les Copépodes, qui représentent près de 70 % des individus collectés. A l'opposé, les *Chaoboridae* apparaissent peu abondants (5 % des individus collectés - Fig. 75). Mentionnons également la présence de nombreuses espèces de Rotifères, de Ciliés et Flagellés, qui avec les bactéries pélagiques, constituent la boucle microbienne de la retenue (Horeau, 2004). Par exemple, les travaux menés sur le zooplancton par Pourriot (1997) ont mis en évidence près de 90 espèces de Rotifères. La très petite taille de ces organismes n'a pas permis la caractérisation de leurs niveaux d'accumulation en HgT et MeHg.

A l'aide des suivis de la faune planctonique effectués par le Laboratoire Hydreco (Horeau, 2004), la répartition spatiale de ces taxons dans la colonne d'eau a pu être déterminée (Fig. 76). Cette étude a montré que la majorité des espèces évoluent préférentiellement dans la zone localisée autour de l'oxycline. Toutefois, deux autres pics d'abondance ont été localisés dans la partie supérieure de l'épilimnion et quelques mètres sous l'oxycline, pour les taxons des *Calanoïdæ* et *Chaoboridae* respectivement (Fig. 76). Le dernier pic traduisant le passage des larves de *Chaoborus* dans l'hypolimnion anoxique est en accord avec le comportement adaptatif mis en place par ces larves pour se soustraire à la

prédation exercée par les poissons (Davidowicz et al., 1990 ; Lampert W, 1993), la migration étant déclenchée par l'émission d'une kairomone²³ par le prédateur (Lair, 1975).

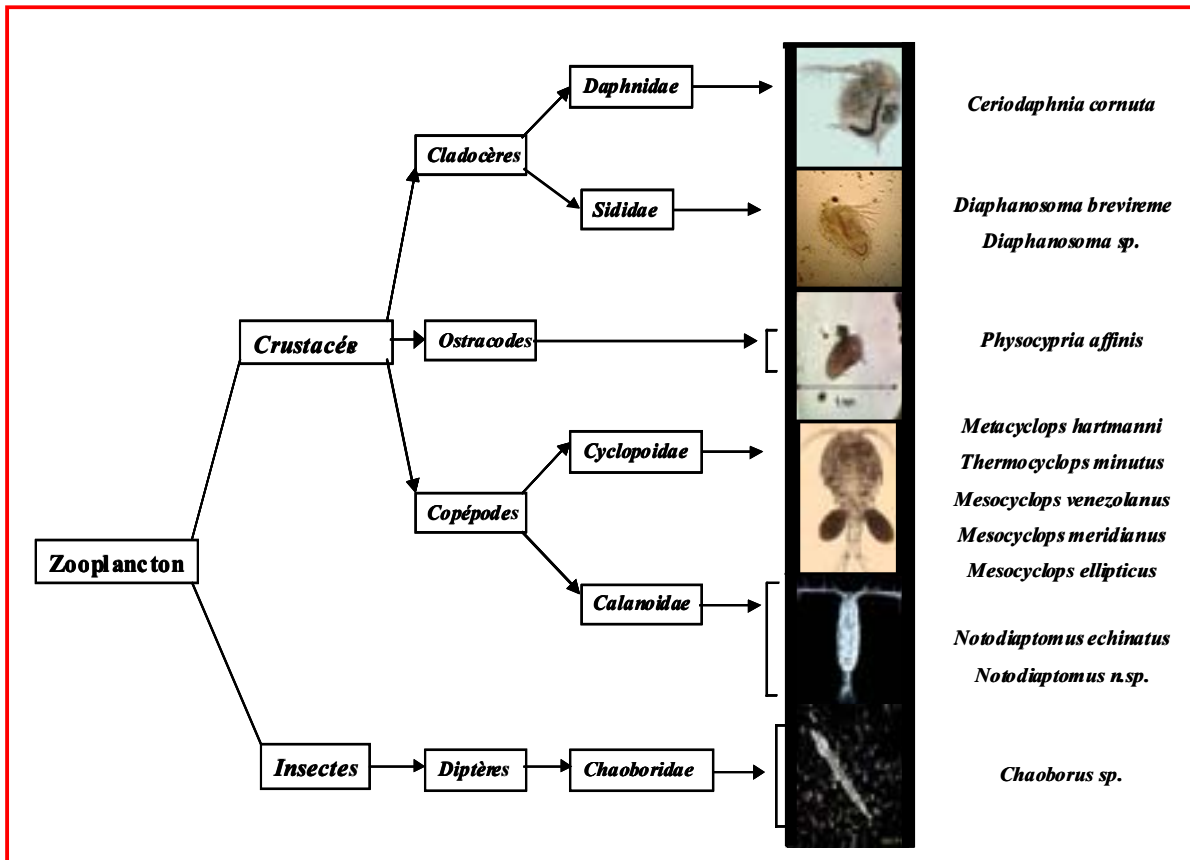


Figure 74 : Microfaune pélagique de la retenue de Petit-Saut.

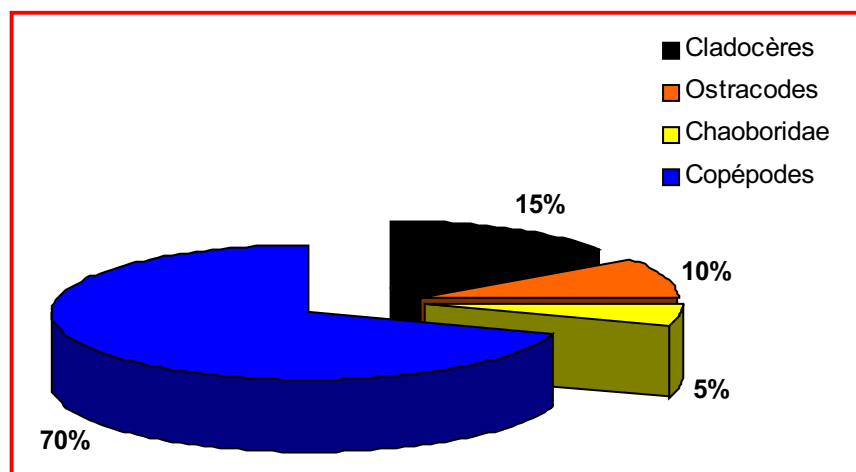


Figure 75 : Répartition des fréquences d'occurrence de différents taxons zooplanctoniques de la retenue de Petit-Saut, collectés en 2003.

²³ Kairomones : substances sécrétées par un organisme (ici les poissons), favorisant un autre organisme (ici le zooplancton).

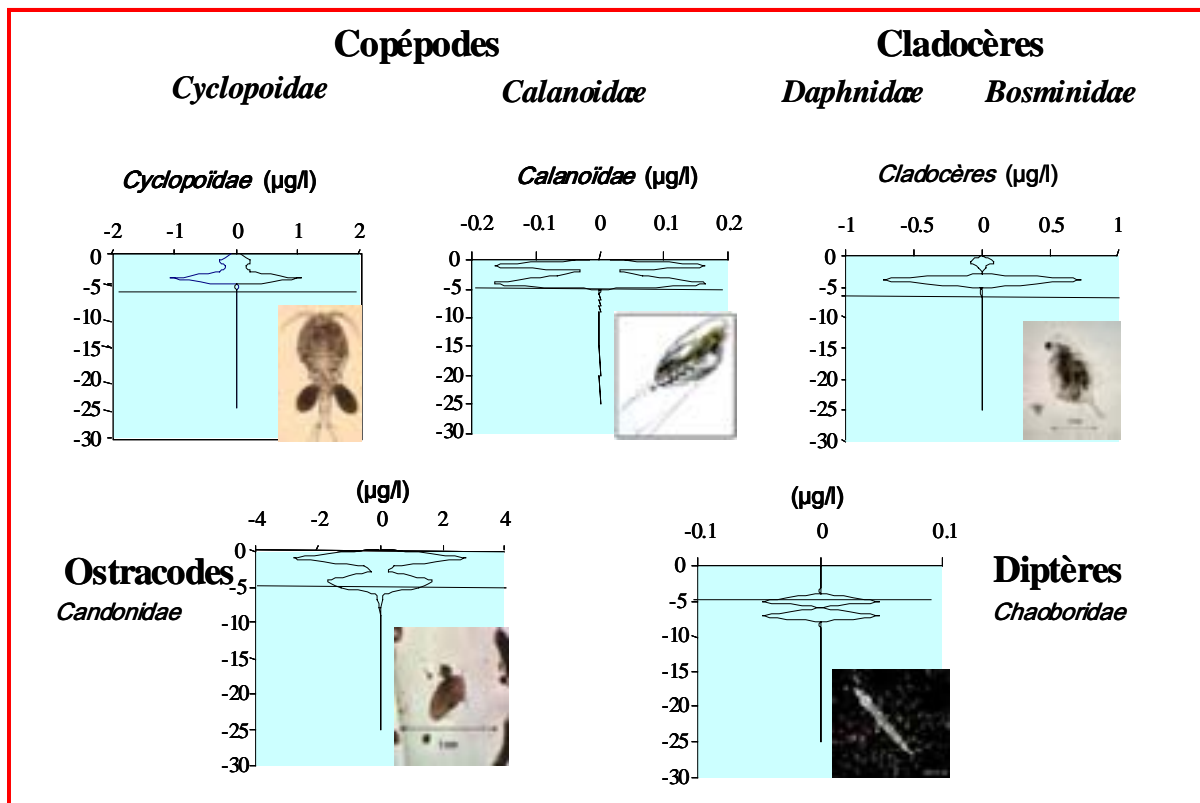


Figure 76 : Profils de répartition des biomasses des différents taxons de la microfaune pélagique de la retenue de Petit-Saut (données Hydreco).

Outre les *Chaoboridae*, des Ostracodes se réfugient également en zone anoxique. Ces organismes benthiques, qui ne sont pas équipés pour réguler leur débit ventilatoire, évoluent généralement à l'interface « eau/sédiment » où les pressions partielles en O_2 sont moindres (Corbari et al., 2006). Il a été montré que pour de trop fortes concentrations, l'oxygène au travers de ces dérivés très réactifs (radicaux libres), est un poison pour la cellule (Finkel et Holbrook, 2000). Dans la nature, les organismes adaptent donc leur métabolisme ou leur comportement, de manière à conserver une faible oxygénation de leurs cellules : c'est la stratégie des faibles PO_2 (Massabuau, 2001). Adaptée aux Ostracodes de la retenue de Petit-Saut, cette stratégie pourrait bien être une des hypothèses explicatives des migrations observées au sein du gradient d'oxygène (oxycline). Ces migrations en zone anoxique, où de fortes concentrations en MeHgD ont été mesurées (Muresan, 2005), sont susceptibles, *via* la voie directe d'exposition, d'accroître la bioaccumulation du MeHg dans ces deux taxons.

La répartition verticale observée pour les autres espèces zooplanctoniques, apparaît fortement corrélée à la répartition et aux fluctuations saisonnières de leurs ressources nutritives : phyto et bactérioplancton. Les biomasses zooplanctoniques maximales étant observées dans les zones d'abondance phytoplanctonique et bactérioplanctonique (- 3 m et

oxycline), on assiste au cours de l'année à des pics de production zooplanctonique qui succèdent aux blooms phytoplanctoniques (Horeau, 2004).

Les travaux développés depuis les années 1950 sur le comportement alimentaire de ces différents taxons, mettent en évidence une polyphagie importante (e.g. : Chimney et al., 1981 ; Sardella et Carter, 1983 ; Williamson, 1986 et 1987). En se basant sur les critères biométriques caractérisant les organismes (taille, poids, ...), des groupes trophiques fonctionnels peuvent être distingués, à l'image de ceux présentés pour les invertébrés benthiques de la zone amont du Sinnamary (cf. III.1.2.b). La stratégie alimentaire des organismes zooplanctoniques, est en effet, principalement conditionnée par leur taille (Brook et Dosdon, 1965 ; Burns, 1968 ; Pont, 1995) : les espèces les plus petites se nourrissent de proies de faible taille (bactéries et autres organismes unicellulaires : ciliés, flagellés, ...), alors que les espèces plus volumineuses, selon leurs préférences alimentaires, consomment des aliments de plus grande taille, d'origine végétale (macro-phytoplancton) ou animale (méso-zooplancton). Mentionnons également qu'au sein de ce découpage, certains taxons tels les Cladocères, ingèrent sans distinction la totalité des particules filtrées (détrituts, algues, bactéries, ...), alors que d'autres, comme les Copépodes ou les *Chaoboridae*, effectuent un tri sélectif des aliments piégés et n'ingèrent que certains types de proies (De Mott, 1988 ; Vanderploeg et Paffenhöfer, 1985). Les larves de *Chaoboridae* par exemple, rejettent systématiquement les Ostracodes capturés, protégés par une épaisse coquille calcaire (Pont, 1995).

Dans la retenue de Petit-Saut, l'étude de critères biométriques nous a permis de déterminer les habitudes alimentaires des différents taxons zooplanctoniques. Les mesures effectuées mettent en évidence des tailles et des poids similaires pour la majorité des taxons collectés (Tableau 10) : les organismes sont de faible taille (350 à 750 μm) et de faible poids (0.9 à 2.6 $\mu\text{g}/\text{individu}$) ; seuls les *Calanoidae* et *Chaoboridae* présentent des valeurs plus élevées pour ces deux critères (longueurs moyennes : $1245 \pm 235 \mu\text{m}$ et $6500 \pm 1500 \mu\text{m}$; poids sec moyen/individu : $4.2 \pm 0.5 \mu\text{g}$ et $60 \pm 6 \mu\text{g}$, respectivement). Ces données traduisent une compartimentation des habitudes alimentaires des communautés zooplanctoniques : les Cladocères et les Ostracodes de la retenue se nourrissent sur une gamme de particules de tailles inférieures à celles ingérées par les *Calanoidae*. Ce décalage est en accord avec les études menées dans les lacs tempérés (Pont, 1995) et permet de limiter la compétition trophique entre ces deux taxons. D'autre part, il faut noter que cette observation est également en accord avec la distribution des taxons dans la colonne d'eau : les Cladocères sont cantonnés à proximité de l'oxycline, où se développent les algues de petite taille ($< 2 \mu\text{m}$), les

bactéries, les Flagellés et les Ciliés ; les *Calanoidae* présentent un second pic d'abondance dans l'épilimnion, où se développe le nanoplancton ($> 2 \mu\text{m}$).

	Ostracodes	Cladocères	Copépodes		Diptères
Famille	Candonidae		Calanoidae	Cyclopoidae	Chaoboridae
Taille (μm)	505 ± 20	352 ± 85	1245 ± 235	750 ± 205	6500 ± 1500
Poids sec ($\mu\text{g/ind.}$)	2.6 ± 0.6	0.9 ± 0.1	4.2 ± 0.5	1.9 ± 0.3	60 ± 6
Proies ingérées	Détritus organiques	Phytoplancton ($< 2 \mu\text{m}$) et bactéries	Phytoplancton ($> 2 \mu\text{m}$)	Phytoplancton Zooplancton	Phytoplancton Zooplancton
Zone de développement	Epilimnion + hypolimnion	Epilimnion	Epilimnion	Epilimnion	Epilimnion + hypolimnion

Tableau 10 : Biométrie, répartition et régime alimentaire de la microfaune pélagique de la retenue de Petit-Saut.

Moyennes \pm erreurs standards ; $n = 10$.

Les invertébrés benthiques :

Par le passé, très peu d'études ont été menées sur les invertébrés benthiques et sur leur rôle dans le fonctionnement des réseaux trophiques de la retenue de Petit-Saut, l'accès difficile au fond oxygéné de la zone littorale et l'importante dispersion des organismes en forêt inondée, compliquant fortement leur collecte (Horeau, com. pers.). Au début de notre étude, seuls deux travaux, effectués par le Laboratoire Hydreco dans les premières années de fonctionnement de l'ouvrage hydroélectrique (Horeau, 1996 ; Horeau et al., 1997), étaient disponibles. Devant ce manque de connaissances, nous avons mis en place plusieurs études de terrain utilisant la technique des substrats artificiels. Parallèlement, en laboratoire, des observations ont été menées afin de caractériser la taxonomie et l'autoécologie des organismes collectés.

Afin d'appréhender la diversité taxonomique et la répartition spatiale des invertébrés benthiques au sein de la retenue, une série d'échantillonnages a été réalisée lors de différentes missions. Au cours de ces campagnes, les principaux biotopes du réservoir ont été prospectés (zone littorale, forêt inondée et lisière avec l'ancien lit du fleuve), à différentes profondeurs : épilimnion (-2 m), oxycline (-6 m) et hypolimnion (-10 m).

L'analyse de ces différents prélèvements nous a permis de montrer que l'ensemble des grands ordres taxonomiques d'invertébrés couramment détectés dans les cours d'eau guyanais, sont présents dans la retenue de Petit-Saut (Fig. 77). Toutefois, si on se réfère aux résultats obtenus pour le fleuve Sinnamary à l'amont, la construction du barrage a entraîné une chute de la diversité taxonomique des communautés benthiques ($H' = 2,1$ et $3,9$ dans la retenue et le fleuve Sinnamary à l'amont, respectivement). Des modifications sont également

observées dans la structure des communautés : les larves de *Chironomidae* dominent les assemblages benthiques et les larves de Trichoptères, peu représentées dans le fleuve, sont abondamment retrouvées dans nos prélèvements (23,7 % - Fig. 78). Ces taxons collecteurs apparaissent donc favorisés par la mise en eau du réservoir, puisque l'enneigement de 360 km² de forêt équatoriale humide a créé de très importantes quantités de déchets organiques et l'apparition le long de la partie supérieure des troncs immergés d'un tapis de biofilms, principal substrat de ces organismes (Brönmark et Hansson, 1998).

Si les larves d'Ephéméroptères ne dominent plus les assemblages d'invertébrés benthiques dans le réservoir, ces dernières restent toutefois bien représentées dans la retenue (25,4 %) et il est important de préciser que parmi les nombreux genres qui se sont maintenus après la mise en eau, beaucoup sont, au regard des études menées sur la totalité des cours d'eau Guyanais, des taxons polluo-sensibles (Dominique et al., 2000a ; Orth et al., 2000). Leur présence traduit donc une qualité satisfaisante des eaux épilimniques et corrobore les résultats obtenus par le Laboratoire Hydreco, à partir du suivi des populations planctoniques (Horeau, 2004) et des conditions physico-chimiques des eaux de la retenue (Cerdan, 2004).

Au cours de notre étude, seuls les substrats immergés à 2 m sous la surface ont été colonisés (Tableau 11), aucun organisme n'ayant été collecté à 6 m (oxycline) et à 10 m sous la surface (hypolimnion anoxique). Les invertébrés benthiques apparaissent donc, au vu de ces résultats, cantonnés aux strates superficielles de la retenue. De plus, il est important de noter qu'aucune migration en zone anoxique, à l'image de celles reportées pour les *Chaoboridae* ou les Ostracodes, n'est observée.

Nous avons également mis en évidence une répartition différente des organismes le long d'un profil transversal, s'étalant des berges à la zone axiale du réservoir :

- dans la zone littorale, les communautés d'Ephéméroptères, composées par trois grandes familles (*Baetidae*, *Leptophlebiidae* et *Leptohyphidae*), dominent les assemblages benthiques et représentent près de la moitié des invertébrés collectés (50,6% - Fig. 79). Des Hétéroptères (17,2%), des larves de Trichoptères (12,3 %), de *Chironomidae* (13,9 %) et d'Odonates (5,7%), sont également retrouvés, laissant apparaître une certaine diversité des assemblages benthiques de cette zone ($H' = 2,6$).

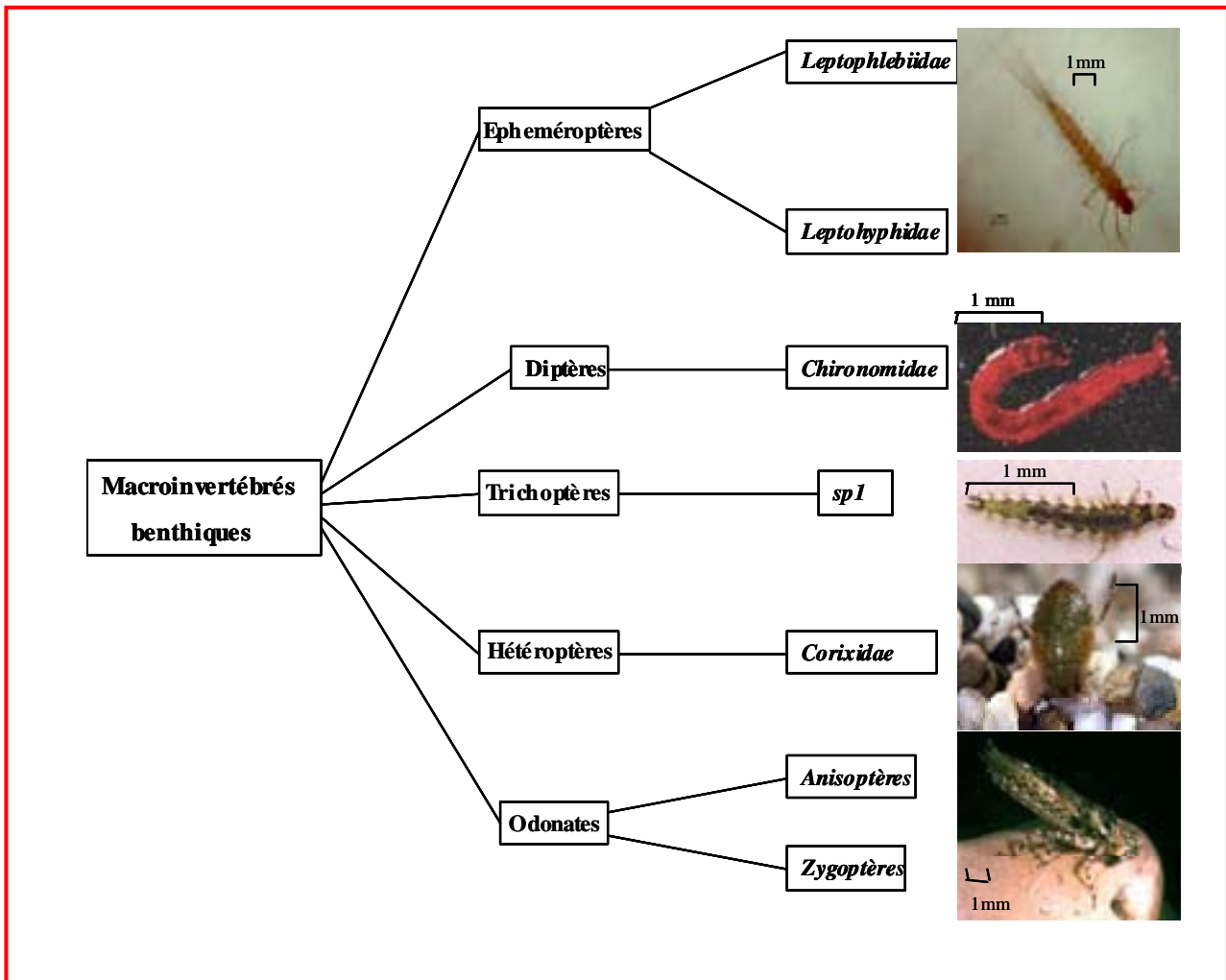


Figure 77 : Principales composantes de la macro-faune benthique au niveau de la retenue de Petit-Saut.

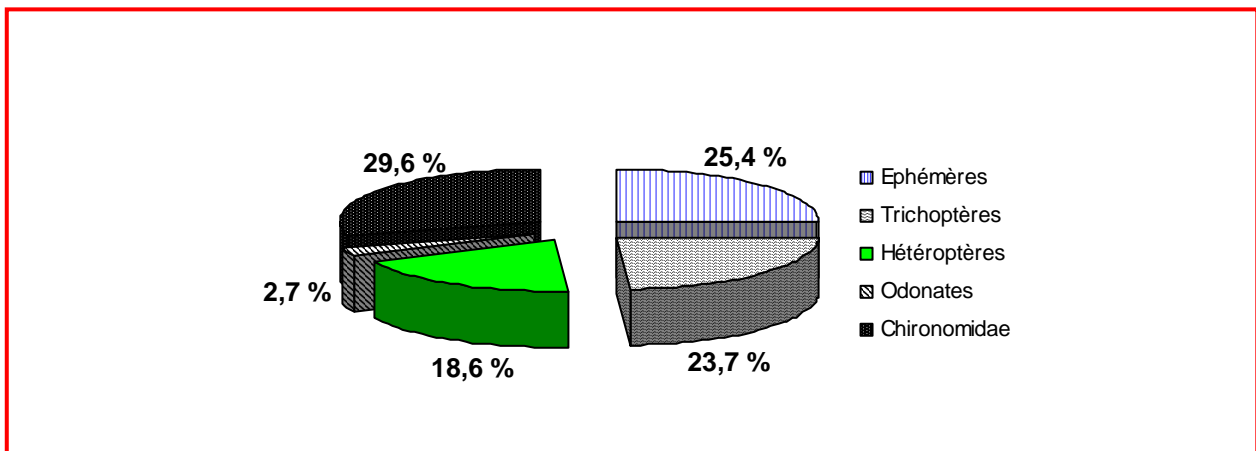


Figure 78 : Fréquence d'occurrence des différents taxons d'invertébrés benthiques collectés dans la retenue de Petit-Saut.

Profondeur (m)	Taxons	Zone de prélèvement		
		Zone littorale	Forêt inondée	Ancien lit du fleuve
-2 m	<i>Ephemeroptera</i> (<i>Baetidae</i>)	15	0	0
	<i>Ephemeroptera</i> (<i>Leptophlebiidae</i>)	40	3	0
	<i>Ephemeroptera</i> (<i>Leptohyphiidae</i>)	7	0	0
	<i>Trichoptera</i>	15	36	10
	<i>Heteroptera</i>	21	12	15
	<i>Odonata</i>	7	0	0
	<i>Diptera</i>	17	45	14
	(<i>Chironomidae</i>)			
	-6 m	<i>Ephemeroptera</i> (<i>Baetidae</i>)	0	0
<i>Ephemeroptera</i> (<i>Leptophlebiidae</i>)		0	0	0
<i>Ephemeroptera</i> (<i>Leptohyphiidae</i>)		0	0	0
<i>Trichoptera</i>		0	0	0
<i>Heteroptera</i>		0	0	0
<i>Odonata</i>		0	0	0
<i>Diptera</i>		0	0	0
(<i>Chironomidae</i>)				
-10 m		<i>Ephemeroptera</i> (<i>Baetidae</i>)	0	0
	<i>Ephemeroptera</i> (<i>Leptophlebiidae</i>)	0	0	0
	<i>Ephemeroptera</i> (<i>Leptohyphiidae</i>)	0	0	0
	<i>Trichoptera</i>	0	0	0
	<i>Heteroptera</i>	0	0	0
	<i>Odonata</i>	0	0	0
	<i>Diptera</i>	0	0	0
	(<i>Chironomidae</i>)			

Tableau 11 : Abondance des différents taxons de macroinvertébrés benthiques collectés dans les différents biotopes du réservoir de Petit-Saut (zone littorale, forêt inondée et ancien lit du fleuve) et aux différentes profondeurs de la colonne d'eau (-2, -6 et -10 m).

- en forêt inondée (200 m de la berge), les communautés benthiques diffèrent de celles décrites ci-dessus : les larves de *Chironomidae* et de Trichoptères deviennent les taxons dominants (46,8 % et 37,5 %, respectivement). Les Ephéméroptères sont peu ou pas représentés (3,1 %) et les larves prédatrices d'Odonates n'ont pas été retrouvées dans nos prélèvements. Ces nouveaux assemblages se caractérisent par une diversité taxonomique faible, nettement inférieure à celle de la zone littorale ($H' = 1,6$ similaire à la valeur moyenne caractérisant la zone de lisière avec l'ancien axe du fleuve).

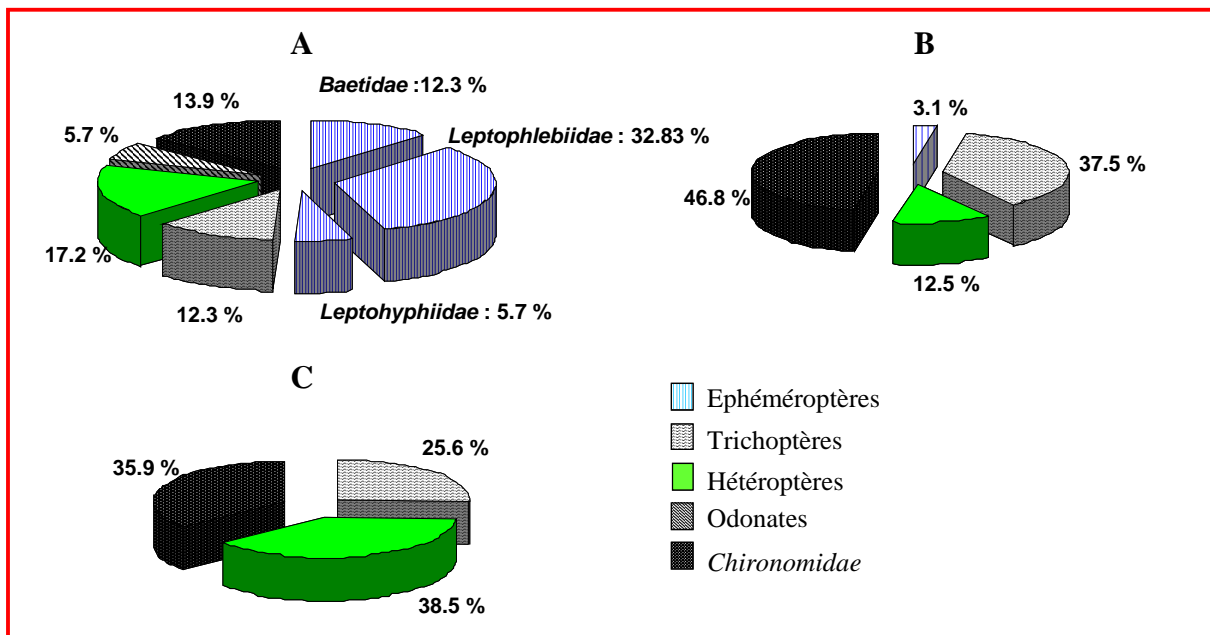


Figure 79 : Fréquence d'occurrence des différents taxons d'invertébrés benthiques collectés dans la zone littorale (A), en forêt inondée (B) et à la lisière avec l'ancien lit du fleuve Sinnamary (C) de la retenue de Petit-Saut.

En définitive, après la mise en eau de la retenue, il semblerait que de nombreux taxons benthiques initialement présents dans le fleuve Sinnamary, se soient maintenus à proximité des berges, dans les zones où la totalité de la colonne d'eau est oxygénée. Toutefois, la forêt inondée, qui pour ces organismes représente la plus grande surface colonisable du réservoir, présente une diversité faible, abritant des assemblages benthiques essentiellement dominés par les taxons collecteurs (*Chironomidae* et Trichoptères), se nourrissant sur les tapis périphytiques néoformés. Par ailleurs, soulignons que ces assemblages, au vu des niveaux d'accumulation en mercure mesurés pour les taxons benthiques du fleuve Sinnamary à l'amont de la retenue, apparaissent particulièrement sensibles à l'égard de l'exposition au métal *via* les transferts trophiques. Rappelons que les larves collectrices de *Chironomidae*, évoluant dans les biofilms, présentaient des concentrations en HgT et MeHg élevées, supérieures à celles reportées pour tous les autres taxons (cf. Tableau 7).

III- 2.1.b.3 : Les communautés piscicoles de la retenue de Petit-Saut

De nombreuses modifications sont survenues dans la composition et la distribution des différentes composantes biocénétiques à la base des réseaux trophiques suite à la mise en eau du barrage : apparition d'une importante composante pélagique, développement des taxons benthiques collecteurs, composition différente des biofilms, ... A l'image des retenues hydroélectriques africaines et Sud-américaines, dans le réservoir de Petit-Saut, ces

changements se sont rapidement répercutés sur les communautés piscicoles *via* les nombreuses interactions entre les différents maillons des chaînes alimentaires ("bottom-up interactions"). Généralement, on assiste à des changements radicaux dans la structure et la diversité taxonomique des assemblages de poissons (Penáz et al., 1999) et, à une échelle plus fine, des modifications sont couramment observées dans les habitudes alimentaires de certaines espèces (Mérona et al., 2001).

Comme nous l'avons vu lors de l'étude de la zone amont du fleuve, un suivi des populations de poissons du fleuve Sinnamary a été mis en place par le laboratoire Hydreco depuis la mise en eau du réservoir. Ces travaux ont permis la caractérisation d'un certain nombre de changements, tant dans la structure des communautés que dans le régime alimentaire de certaines espèces de poissons (Horeau et al., 1997 ; Mérona et al., 2003 ; Vigouroux, 2003).

Les différentes campagnes de pêche menées sur la retenue, ont été menées en étroite collaboration avec le Laboratoire Hydreco. Dans le paragraphe suivant, la structure des communautés piscicoles est présentée, en accord avec les travaux menés par R. Vigouroux et le laboratoire Hydreco, les résultats obtenus à l'issue de nos pêches étant utilisés à titre d'illustrations.

L'analyse de la liste faunistique des poissons de la retenue (Tableau 12), met en évidence des assemblages différents de ceux observés dans les conditions "naturelles" du fleuve Sinnamary (cf. Tableau 4). La mise en place d'un hydrosystème de type lacustre a engendré la disparition de la totalité des espèces rhéophiles inféodées aux zones de rapides. Parallèlement, les taxons lenticques, préférant les zones d'eau stagnante, montrent un important développement. Les espèces *Curimata cyprinoides* et *Charax pauciradiatus*, fréquemment retrouvées dans les zones marécageuses ("pripri") et les trous d'eau des écosystèmes amazoniens (Planquette et al., 1996), sont devenues deux des principales espèces rencontrées dans la retenue (12,3 et 7,9 %, respectivement). Les espèces omnivores *Leporinus friderici*, *Poptella brevispina* et *Triporthus rotundatus*, déjà abondantes dans les biotopes calmes du fleuve à l'amont de la retenue (cf. Tableau 4), présentent des fréquences d'occurrence relativement élevées (10,5 ; 7,6 et 9,4 %, respectivement), témoins de la bonne adaptation générale des poissons omnivores du fleuve Sinnamary aux nouvelles conditions du réservoir. Rappelons à cet égard la grande flexibilité alimentaire conférée par l'omnivorie, qui permet aux poissons de s'acclimater rapidement aux brusques changements de milieu (Southwood, 1988).

Ordre	Famille	Espèces et auteurs	N	F (%)	Habitudes alimentaires (De Mérona et al., 2003 ; Planquette et al., 1996)
Characiformes	<i>Anostomidae</i>	<i>Leporinus fasciatus</i> (Bloch, 1974)	7	2,5	Omnivore
		<i>Leporinus friderici</i> (Bloch, 1794)	29	10,5	Omnivore
	<i>Characidae</i>	<i>Acestrorhynchus microlepis</i> (Menezes, 1969)	16	5,8	Piscivore
		<i>Astyanax bimaculatus</i> (Linné, 1858)	8	2,9	Invertivore
		<i>Bryconops caudomaculatus</i> (Günther, 1869)	12	4,3	Invertivore
		<i>Charax pauciradiatus</i> (Günther, 1864)	22	7,9	Piscivore
		<i>Cyphocharax sp</i> (Géry, 1991)	13	4,7	Détritivore
		<i>Hemigrammus rodwayi</i> (Durbin, 1909)	6	2,2	Omnivores
		<i>Poptella brevispina</i> (Reis, 1989)	21	7,6	Omnivore
		<i>Triportheus rotundatus</i> (Schomburk, 1841)	26	9,4	Omnivore
		<i>Curimata cyprinoides</i> (Linné, 1758)	34	12,3	Détritivores
	<i>Erythrinidae</i>	<i>Hoplias aimara</i> (Valencienne, 1840)	3	1,1	Piscivore
		<i>Hoplias malabaricus</i> (Bloch, 1794)	1	0,4	Piscivore
	<i>Hemiodontidae</i>	<i>Hemodius quadrimaculatus</i> (Pellegrin, 1908)	10	3,6	Herbivore
		<i>Hemodius unimaculatus</i> (Bloch, 1794)	13	4,7	Détritivore
	<i>Serrasalminidae</i>	<i>Myleus rhomboidalis</i> (Cuvier, 1818)	2	0,7	Herbivore
		<i>Myleus ternetzi</i> (Norman, 1929)	10	3,6	Herbivore
Gymnotiformes	<i>Sternopygidae</i>	<i>Eigenmania virescens</i> (Valenciennes, 1847)	2	0,7	Invertivore
		<i>Sternopygus macrurus</i> (Bloch et Schneider, 1801)	3	1,1	Invertivores
Perciformes	<i>Cichlidae</i>	<i>Cichllasoma bimaculatum</i> (Linné, 1758)	2	0,7	Omnivores
		<i>Krobia aff. guianensis</i> (Regan, 1905)	6	2,2	Omnivore
	<i>Sciaenidae</i>	<i>Plagioscion squamosissimus</i> (Heckel, 1840)	13	4,7	Piscivores
Siluriformes	<i>Auchenipteridae</i>	<i>Auchenipterus nuchalis</i> (Spix, 1829)	10	3,6	Invertivore
		<i>Parauchenipterus galeatus</i> (Linné, 1766)	3	1,1	Omnivore
	<i>Doradidae</i>	<i>Doras carinatus</i> (Linné, 1766)	3	1,1	Omnivore
	<i>Loricariidae</i>	<i>Hypostomus gymnorhynchus</i> (Norman, 1926)	1	0,3	Détritivore

Tableau 12 : Inventaire faunistique et habitudes alimentaires des différentes espèces de poissons capturées en mars 2003, dans le réservoir hydroélectrique de Petit-Saut (échantillonnage et détermination systématique réalisés avec l'aide du Laboratoire Hydreco – R. Vigouroux et coll.).

N : effectifs collectés – F : fréquence d'occurrence (%).

Bien que la structure trophique des communautés piscicoles du réservoir soit toujours dominée par les poissons omnivores (37,3 %), la construction du barrage a généré de profonds changements (Fig. 80). Les poissons détritviores, peu abondants dans les communautés "naturelles" du fleuve (11,6 %), présentent en effet un important développement dans le réservoir (22,1 %). Signalons que de tels phénomènes sont souvent observés suite à la mise en place d'un réservoir hydroélectrique (Delfino et Baigun, 1992 ; Ita, 1984 ; Novoa et al., 1991). En effet, ces poissons trouvent dans l'importante charge de matière organique issue de la décomposition de la biomasse végétale ennoyée, une abondante source de nourriture, propice à leur développement.

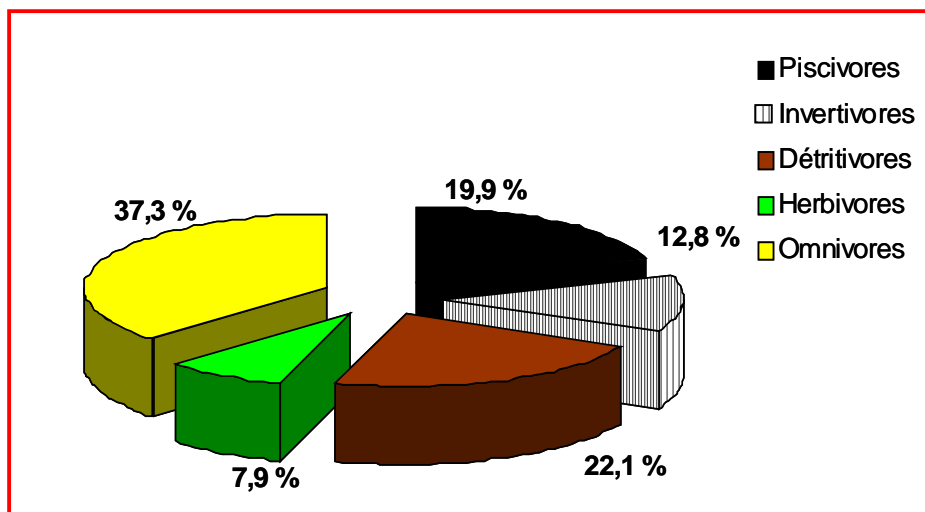


Figure 80 : Répartition des fréquences d'occurrence des différents groupes trophiques de poissons collectés dans le réservoir de Petit-Saut en mars 2003.

Par ailleurs, les poissons herbivores présentent un net déclin dans le réservoir (7,9 % contre 14,4 %), l'absence de macrophytes aquatiques et l'accès difficile à la végétation terrestre, principales ressources végétales des fleuves guyanais, apparaissant comme les principaux facteurs limitant leur développement. A titre d'exemple, l'espèce *Jubiapa meunieri*, fréquemment rencontrée dans les zones calmes du fleuve, est absente de la retenue.

In fine, l'abondance des poissons omnivores, dans les conditions "naturelles" du fleuve Sinnamary, a permis une bonne adaptation générale des communautés piscicoles aux importantes modifications survenues à la base des réseaux trophiques, suite à la création de la retenue. Au sein de ces communautés, des remplacements d'espèces sont toutefois survenus, conduisant à la mise en place d'une nouvelle structure trophique, dominée par les poissons omnivores et détritviores, en accord avec ce qui est généralement observé suite à la mise en eau des lacs de barrage tropicaux (Mérona et al., 2003).

Enfin, il est important de noter que l'association de ces deux habitudes alimentaires complique encore un peu plus l'identification des différentes sources de nourriture, et donc de mercure, ingérées par les poissons. Rappelons qu'il est difficile, à l'issue d'une simple observation du contenu stomacal, de déterminer avec précision l'origine de la matière organique ingérée par les poissons omnivores et détritivores (Krivan et Diehl, 2005).

En résumé, les différentes études taxonomiques et écologiques menées au niveau du réservoir hydroélectrique de Petit Saut, mettent en évidence de profondes modifications subséquentes à la construction de l'ouvrage, tant dans la structure que dans le fonctionnement des compartiments biocénétiques

A la base des réseaux trophiques de la retenue, il faut souligner à l'égard du cycle biogéochimique du mercure la présence des bactéries photo-oxydantes vertes du soufre. Ces organismes, déjà mis en évidence dans la colonne d'eau par Dumestre (2000a) et retrouvés dans les biofilms se développant dans la zone de l'oxycline, sont en effet généralement associés aux bactéries sulfato-réductrices, principaux agents impliqués dans la méthylation du mercure. Au niveau benthique, il faut également souligner les changements survenus dans la structure des communautés d'invertébrés : en forêt inondée, les taxons collecteurs (larves de chironomes et de trichoptères) sont devenus les organismes dominants ; les éphéméroptères, principal taxon benthique des cours d'eau guyanais, se retrouvent cantonnés principalement à la zone de berge.

Dans la colonne d'eau, la mise en place de la retenue a induit l'apparition d'une importante composante planctonique, inexistante dans les conditions naturelles du fleuve. Ces organismes, principalement localisés dans la colonne d'eau à proximité de l'oxycline, constituent une importante source potentielle de nourriture pour les poissons.

L'ensemble de ces changements survenus à la base des chaînes trophiques a renforcé le rôle de l'omnivorie dans les communautés de poissons de la retenue. Au côté de cette habitude alimentaire déjà fortement représentée dans les conditions naturelles du fleuve, ces nouvelles conditions ont également favorisé le développement d'un important cortège de poissons détritivores.

III-2.2 : ANALYSES DES CONCENTRATIONS EN HgT ET MEHG DANS LE BIOTOPE ET LES DIFFÉRENTES COMPOSANTES BIOCENOTIQUES DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT.

III-2.2.a : Cycle biogéochimique du mercure.

Il est important de rappeler que le barrage a été construit sur un site particulièrement sensible à l'égard des risques d'exposition des biocénoses aquatiques au mercure. En effet, approximativement 27 tonnes de Hg⁰ auraient été disséminées sur la totalité du bassin versant du fleuve Sinnamary, ancien "hot spot" de l'orpaillage guyanais (cf. II-1.1) ; d'importantes quantités d'effluents riches en HgT alimentent encore de nos jours la retenue, en provenance du site minier de Saint-Elie et des nombreuses installations clandestines implantées directement sur les rives du barrage et sur les îles de la branche Courcibo. Dans le cadre du Programme « Mercure en Guyane – Phase II », les travaux de B. Muresan (2003-2006), menés en étroite relation avec ceux présentés dans ce mémoire, ont permis de caractériser le cycle biogéochimique du mercure dans la retenue de Petit-Saut. Nous allons limiter la présentation des données relatives au mercure, en considérant uniquement celles qui sont directement rattachées aux conditions d'exposition des organismes aquatiques.

Le réservoir est soumis à trois types d'apports : (i) les rejets de mercure (Hg⁰ et HgII) issus de l'orpaillage ; (ii) les dépôts atmosphériques (précipitations et dépôts secs) ; (iii) les sources endogènes liées à la dégradation de la végétation immergée et au relargage en provenance des sols ennoyés.

Selon Muresan (2005 et 2006), les apports de mercure générés par les activités aurifères localisées à l'amont du réservoir (Saut Lucifer principalement), essentiellement sous forme particulaire ([HgTP] = 90% [HgT]), ne sont uniquement décelables que dans les premiers kilomètres de la retenue. Une chute des concentrations en HgT et en HgTP est effectivement observée parallèlement à la sédimentation progressive des particules, au fur et à mesure que l'on avance dans la retenue (Fig. 81) : [HgT et HgTP]_{St Lucifer} = 34 ng.L⁻¹ et 461 ng.g⁻¹ et [HgT et HgTP]_{Roche-Génipa} = 1,1 ng.L⁻¹ et 45 ng.g⁻¹. Notons toutefois que lors des épisodes pluvieux, les courants de fond qui pénètrent dans le réservoir sont susceptibles de générer un enrichissement en HgTP (Muresan, 2005). Les concentrations en HgT et HgTD sont du même ordre de grandeur entre le fleuve Sinnamary, à l'amont et à l'aval de la retenue : 2,6 ± 0,1 et 2,6 ± 0,6 ng.L⁻¹, pour le HgT ; 1,6 ± 1 et 1,2 ± 0,4 ng.L⁻¹, pour le HgTD (Tableau 13).

Sur la base de ces concentrations, la quantité annuelle de HgT entrant dans la retenue *via* les apports latéraux (liés au bassin-versant), serait comprise entre 12 et 16 kgHg/an (Muresan, 2006).

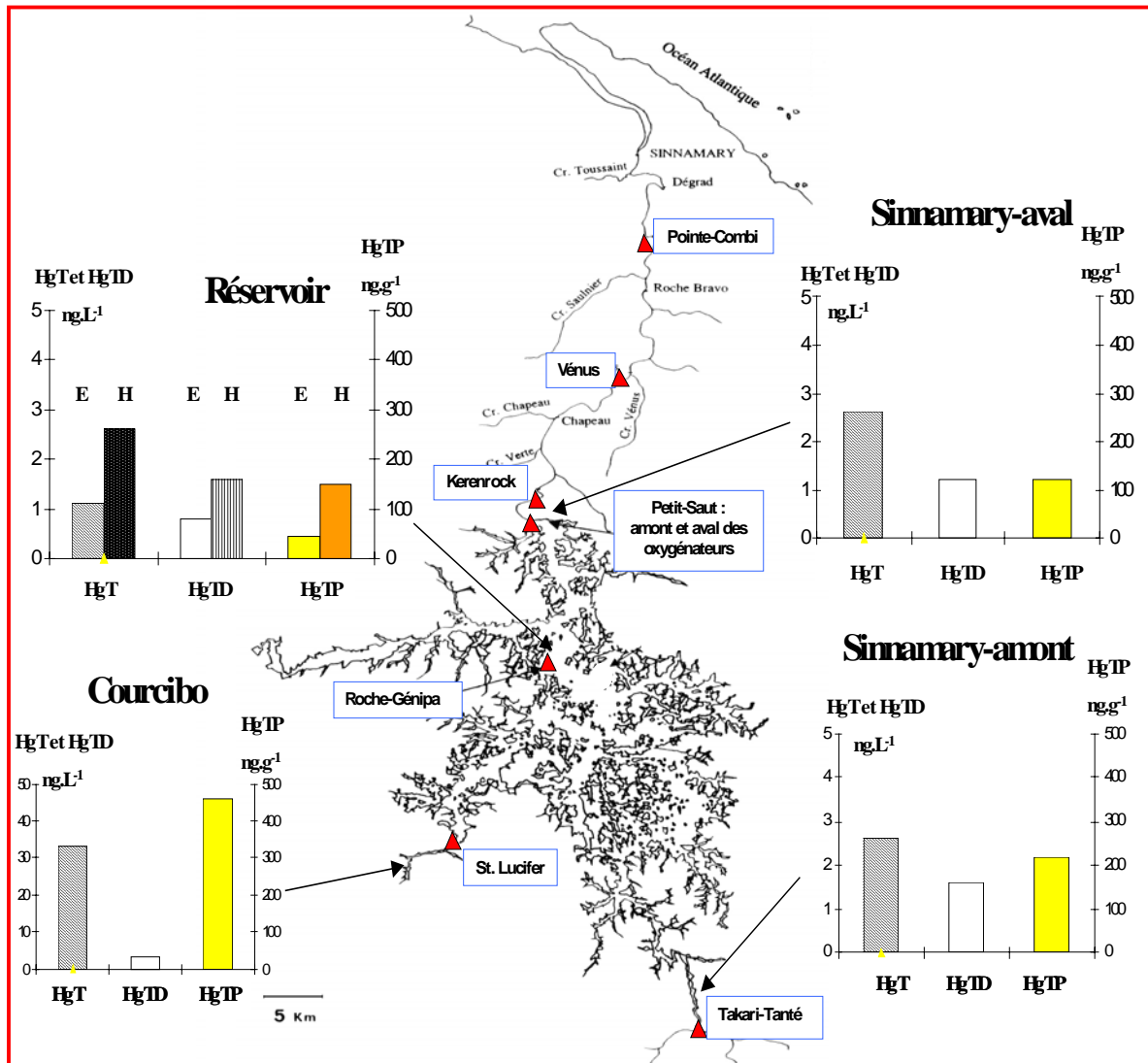


Figure 81 : Concentrations en mercure dans les différentes tractions de la colonne d'eau (HgT = HgTD + HgTP), dans les deux fleuves alimentant la retenue (Courcibo et Sinnamary), dans la retenue et à l'aval du barrage (fleuve Sinnamary) (d'après Muresan, 2005-2006).

E : épilimnion ; H : hypolimnion.

Outre les apports de mercure en provenance du bassin versant, les dépôts atmosphériques jouent un rôle important : ils ont été estimés à $12 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$, l'essentiel des apports étant assurés par les précipitations (75 % du flux total atmosphérique). A l'opposé, la retenue exporte du mercure gazeux vers l'atmosphère, résultant de la photoréduction du Hg(II) dans les eaux de surface et/ou de la réduction biologique du mercure (Muresan, 2005). Ce flux sortant, estimé à $9 \pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$, serait équivalent aux apports par les précipitations.

Les sols et la végétation ennoyés, représentent la dernière source potentielle de mercure pour la colonne d'eau du réservoir. Rappelons à cet égard que les sols guyanais, riches en oxyhydroxydes de fer et d'aluminium, ont au cours du temps accumulé des quantités importantes de mercure et constituent des sources potentielles, *via* les processus d'érosion

naturelle et/ou anthropique (Roulet, 2001). Toutefois, les estimations effectuées lors de la seconde phase du Programme « Mercure en Guyane » (Muresan, 2005) mettent en évidence un équilibre relatif des flux à l'interface « eau/sédiments » : $22 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$ pour le HgTD diffusant vers la colonne d'eau et $21 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$ pour le HgTP déposé. Ces chiffres traduisent une faible contribution des sols ennoyés dans l'enrichissement en mercure des eaux de la retenue (Muresan, 2005).

	HgT ng.L ⁻¹	HgTD ng.L ⁻¹	HgTP ng.g ⁻¹	MeHgD ng.L ⁻¹	MeHgP ng.g ⁻¹
Fleuve Sinnamary Amont	2,6 ± 0,1 [2,0 – 3,1]	1,6 ± 1 [1,2 – 1,8]	220 ± 80 [98 – 294]	0,1 ± 0,04 [0,07 – 0,15]	5 ± 3 [3 – 8]
Retenue de Petit-Saut (Epilimnion)	1,1 ± 0,2 [0,2 – 1,2]	0,8 ± 0,4 [0,1 – 0,9]	45 ± 40 [8 – 65]	0,07 ± 0,09 [0,007 – 0,1]	20 ± 20 [1,4 – 34]
Retenue de Petit-Saut (Hypolimnion)	2,6 ± 1,2 [0,8 – 5]	1,6 ± 0,8 [0,8 – 3,8]	150 ± 130 [20 – 840]	0,2 ± 0,1 [0,01 – 1,1]	34 ± 12 [3 – 166]
Amont oxygénateur	2,6 ± 1 [0,7 – 5,6]	1,6 ± 0,4 [0,1 – 2,1]	150 ± 130 [6 – 660]	0,3 ± 0,16 [0,02 – 0,68]	56 ± 20 [5 – 64]
Fleuve Sinnamary Aval	2,6 ± 0,6 [1,2 – 3,4]	1,2 ± 0,4 [0,3 – 2,1]	120 ± 40 [40 – 500]	0,4 ± 0,18 [0,05 – 0,89]	44 ± 26 [11 – 118]

Tableau 13 : Concentrations des différentes formes chimiques du mercure mesurées dans l'épilimnion et l'hypolimnion de la retenue de Petit-Saut, le fleuve Sinnamary à l'amont et à l'aval de la retenue.

Moyennes ± erreurs standards; entre crochet : valeurs minimales et maximales (d'après Muresan, 2006)

Globalement, la totalité de ces apports en mercure contribuent à maintenir des concentrations en HgT voisines de $2,6 \text{ ng.L}^{-1}$ dans l'hypolimnion de la retenue (Tableau 13). Dans un environnement réducteur, la spéciation du mercure est fortement influencée par les concentrations en ligands soufrés (Morel et al., 1998). Les estimations effectuées par Muresan (2005), à l'aide des données obtenues lors des différentes campagnes d'échantillonnage, montrent que potentiellement 17 % du HgTD et 99 % du MeHgD présents dans cette zone seraient sous forme de complexes soufrés. Toutefois, la spéciation chimique du mercure en présence de sulfures est rarement celle suggérée par les équilibres thermodynamiques ; la matière organique dissoute et particulaire, ainsi que les oxyhydroxydes de fer, pourraient jouer un rôle prépondérant dans les réactions de complexation.

Pour le méthylmercure, les données géochimiques traduisent des processus et des flux nettement différents de ceux caractérisant le Hg total. Ainsi, un très net déséquilibre est observé à l'interface « eau/sédiment », entre les flux diffusifs de MeHgD vers la colonne d'eau ($6,3 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$) et les flux de dépôt sous forme particulaire (MeHgP : $1,2 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$) : le compartiment sédimentaire apparaît donc comme une source de MeHg endogène. De même,

les concentrations élevées en MeHgD reportées à l'oxycline ($0,2 \text{ ng.L}^{-1}$ en moyenne) traduisent une méthylation active. Rappelons la présence dans ces deux zones des bactéries sulfato-réductrices (BSR - Dumestre, 2001), reconnues comme un des principaux agents biologiques méthylant le mercure (Gilmour et al., 1992 ; King et al., 2002). Outre la présence de ces microorganismes, l'acidité des eaux favorise la méthylation du métal : les conditions acides permettent la libération du HgII fixé sur les particules, augmentant ainsi sa biodisponibilité pour les BSR (Muresan, 2005). Les différentes mesures de concentrations en MeHg réalisées à proximité de l'oxycline et à l'interface eau/sédiment, ont permis de proposer une première estimation de la quantité annuelle de MeHg sous forme dissoute générée par le réservoir, qui serait proche de 1,5 kg (Muresan, 2005).

Dans l'épilimnion oxygéné, au niveau duquel est cantonnée la majorité de la faune de la retenue, les concentrations des différentes formes chimiques du mercure sont globalement inférieures à celles mesurées à proximité de l'oxycline et dans la zone anoxique sous-jacente (Muresan, 2005). Les concentrations en HgT et HgTD sont de l'ordre du ng.L^{-1} ($[\text{HgT}] = 1,1 \pm 0,2 \text{ ng.L}^{-1}$ et $[\text{HgTD}] = 0,8 \pm 0,4 \text{ ng.L}^{-1}$) et les concentrations en MeHgD sont en moyenne 10 à 15 fois inférieures à celles caractérisant les zones proches de l'oxycline et de l'interface eau-sédiment ($0,07 \pm 0,09 \text{ ng.L}^{-1}$ – Tableau 13).

In fine, le bilan actuel des études géochimiques montre que la retenue de Petit-Saut ne constituerait pas une source supplémentaire de HgT pour le fleuve Sinnamary à l'aval. Ceci serait lié à l'existence de puits de stockage du métal d'origine anthropique, notamment au niveau des compartiments sédimentaires dans les zones de dépôt des MES en amont de la retenue, avec conjointement un rôle prédominant du mercure issu du fond géochimique (Muresan, 2005). Par contre, le barrage joue un rôle prépondérant à l'égard du méthylmercure : en effet, le réservoir exporte trois fois plus de MeHg qu'il n'en importe, apparaissant ainsi comme le siège d'une intense méthylation. Cette dernière peut être globalement attribuée aux communautés bactériennes, probablement les bactéries sulfato-réductrices présentes au sein de la colonne d'eau et des biofilms qui colonisent la très vaste surface des troncs d'arbre immergés. Des recherches doivent impérativement être menées afin de définir les environnements où se réalise la méthylation du HgII, de caractériser les souches bactériennes impliquées et d'analyser la biodisponibilité du MeHg à l'égard des différents réseaux trophiques de la retenue. Comme nous l'avons mentionné précédemment, des travaux sont actuellement mis en œuvre dans le cadre de la Phase II du Programme « Mercure en Guyane », pour appréhender conjointement les rôles des bactéries vis-à-vis du

cycle global de la matière organique (production des gaz à effet de serre) et du mercure (réactions de méthylation biologique).

III- 2.2.b. : Concentrations en HgT et MeHg dans les biocénoses aquatiques de la retenue de Petit-Saut.

Le seston :

Lors de nos deux premières campagnes sur la retenue de Petit-Saut, des prélèvements de seston ont été réalisés dans la partie épilimnique et à proximité de l'oxycline. Signalons que des mesures ont été effectuées en parallèle sur la totalité de la phase particulaire de la colonne d'eau ($> 0,45\mu\text{m}$) par B. Muresan (Muresan, 2005).

Dans la couche oxygénée, les concentrations en HgT et MeHg mesurées dans le seston fluctuent avec les saisons (Tableau 14) : les valeurs les plus élevées sont observées en saison des pluies (114 ± 39 et $10 \pm 4 \text{ ng.g}^{-1}$, ps, pour le HgT et le MeHg, respectivement), la saison sèche étant caractérisée par de plus faibles niveaux d'accumulation (25 ± 13 et $5 \pm 2 \text{ ng.g}^{-1}$ ps, respectivement). A l'opposé, l'abondance relative de la fraction méthylée du métal est maximale en saison sèche : 19 et 9 % du HgT, en saison sèche et saison des pluies, respectivement. Il est également intéressant de noter que les niveaux d'accumulation en HgT du seston fluctuent de manière similaire aux concentrations en HgT mesurées dans la fraction dissoute de l'épilimnion ($0,26$ et $0,46 \text{ ng.L}^{-1}$, en saison sèche et en saison humide, respectivement). Cette augmentation des concentrations observée en saison des pluies est vraisemblablement attribuable à la présence de particules fines d'origine terrestre, résultant de l'érosion et du lessivage de la couverture pédologique riche en HgT par les eaux de pluies (Muresan, 2005). En saison sèche, au contraire, le seston de l'épilimnion est principalement composé d'organismes et de particules endogènes. Les fluctuations annuelles de la fraction méthylée du métal dans le seston sont en accord avec la composition saisonnière différente de ce dernier : en saison des pluies, les particules exogènes riches en mercure inorganique, représentent une part importante du seston présent dans la retenue ; en saison sèche, les particules de la retenue, issues principalement de la production primaire endogène, présentent une proportion plus importante de MeHg, résultant de la bioaccumulation préférentielle de la forme méthylée produite dans l'hydrosystème.

Saison	Station	HgT ng.g ⁻¹ (ps)	MeHg ng.g ⁻¹ (ps)	%MeHg/HgT
Humide	Retenue de Petit-Saut (Epilimnion)	114 ± 39	10.2 ± 4.1	9
	Retenue de Petit-Saut (oxycline)	200 ± 27	25.9 ± 8.8	13
Sèche	Retenue de Petit-Saut (Epilimnion)	25 ± 13	4.9 ± 2.1	19
	Retenue de Petit-Saut (oxycline)	136 ± 11	18.5 ± 3.3	13

Tableau 14 : Niveaux d'accumulation en HgT et MeHg et fraction méthylée du métal mesurés dans le seston de l'épilimnion oxygéné, à proximité de l'oxycline sur la retenue de Petit-Saut.

Moyennes ± erreurs standards ; n = 5.

Plus en profondeur, dans la zone située à proximité de l'oxycline, un effet saisonnier similaire est observé pour les concentrations en HgT (136 ± 11 et 200 ± 27 ng.g⁻¹, ps, en saison sèche et en saison humide). Notons toutefois que cet effet est nettement moins marqué que celui reporté ci-dessus pour l'épilimnion. D'autre part, aucune fluctuation saisonnière significative n'a été mise en évidence pour les concentrations en MeHg : 19 ± 3 et 26 ± 8 ng.g⁻¹ ps, en saison sèche et en saison des pluies, respectivement.

Il est également intéressant de signaler la corrélation existant entre les niveaux d'accumulation en MeHg du seston et les concentrations en MeHgD au sein de la colonne d'eau : le seston évolue à l'oxycline, où sont observés des niveaux élevés de MeHgD (Muresan, 2005), et il présente les concentrations les plus importantes. Notons également la présence des bactéries du cycle du soufre dans la composante biologique du seston de cette zone (Dumestre 2000 et 2001), reconnues comme les principaux agents biologiques de la méthylation du mercure (Elkström et al., 2003 ; Gilmour et al., 1992 ; King et al., 2001). Ce dernier point souligne le rôle important joué par ce maillon biocénotique dans le cycle biogéochimique du mercure de la retenue et, comme nous le verrons ultérieurement, dans la zone aval du fleuve.

Globalement, l'ensemble des concentrations en HgT et MeHg mesurées dans le seston sont du même ordre de grandeur que celles reportées pour des lacs naturels et réservoirs hydroélectriques du Nord Québec (Tremblay, 1999). De même, les facteurs de bioconcentration calculés entre le seston et la colonne d'eau du réservoir de Petit-Saut (10^4 à 10^5 pour le HgT et le MeHg respectivement), sont identiques à ceux décrits dans la littérature pour d'autres réservoirs de barrage ou pour des lacs naturels de zones tempérées (Mason et al., 1996 ; Tremblay, 1999 ; Watras et al., 1994). Rappelons que le facteur de bioconcentration observé pour le MeHg entre cette composante et la colonne d'eau, est

généralement le plus élevé au sein des réseaux trophiques aquatiques, les concentrations en MeHg passant du dixième de pg.g^{-1} au ng.g^{-1} (Watras et Bloom, 1994 ; Wiener et al., 2002).

Le seston du réservoir de Petit-Saut possède donc un double rôle dans le cycle biogéochimique du mercure : d'une part, il représente le point d'entrée et la première étape importante de la bioamplification du MeHg au sein des réseaux trophiques aquatiques ; d'autre part, *via* les bactéries sulfato-réductrices, cette composante est activement impliquée dans la méthylation du HgII, principale forme chimique du métal retrouvée dans les organismes consommateurs.

Les biofilms :

Les concentrations en HgT mesurées dans les différents biofilms récoltés le long du profil vertical effectué au pK 23.6 (cf. Fig. 36), montrent un premier accroissement par rapport aux couches superficielles (0,5 m), localisé au niveau de l'oxycline pour les deux missions, avec des valeurs plus élevées lors de la première période de colonisation en 2003 (essentiellement en saison sèche) : $250 \pm 21 \text{ ng.g}^{-1}$ et $143 \pm 14 \text{ ng.g}^{-1}$, en octobre 2003 et avril 2004 (Fig. 82.A et 83.A). Les biofilms collectés en octobre 2003 mettent en évidence une relative homogénéité des concentrations dans les couches profondes, la valeur moyenne mesurée au fond (- 20 m) étant de $356 \pm 11 \text{ ng.g}^{-1}$. Lors de la mission d'avril 2004 (saison des pluies – Fig. 83.A), de fortes concentrations ont été observées à -15 m de profondeur, proches de 350 ng.g^{-1} . Elles peuvent être mises en relation avec le passage d'un courant de fond, révélé par la chute de conductivité des eaux profondes (de -15 m jusqu'au fond de la retenue), qui a pu générer un apport de particules exogènes chargées en Hg inorganique, en provenance de la zone amont de la retenue.

Les concentrations de la forme organique du mercure au sein des biofilms s'échelonnent entre 13 et 190 ng.g^{-1} en 2003 (Fig. 82B) et entre 16 et 77 ng.g^{-1} en 2004 (Fig. 83B). Les maxima sont localisés au niveau de la zone située en dessous de l'oxycline (-7 à -10 m) et au fond de la retenue pour la période allant de mai à octobre 2003. Ces résultats indiquent que les différents biofilms de l'épilimnion contiennent du mercure majoritairement sous forme inorganique, la forme méthylée du métal représentant lors des deux périodes de colonisation moins de 20 % des concentrations de HgT dans la strate superficielle oxygénée (Fig. 84). Au contraire, dans la zone localisée quelques mètres sous l'oxycline (- 8 à - 10 m), les pourcentages de MeHg sont compris entre 60 et 80 %. Dans les couches profondes, les valeurs présentent une forte variation entre les deux campagnes de mesures : le pourcentage de MeHg dans les biofilms à - 20 m est élevé en saison sèche (70 %) alors qu'il n'est que de

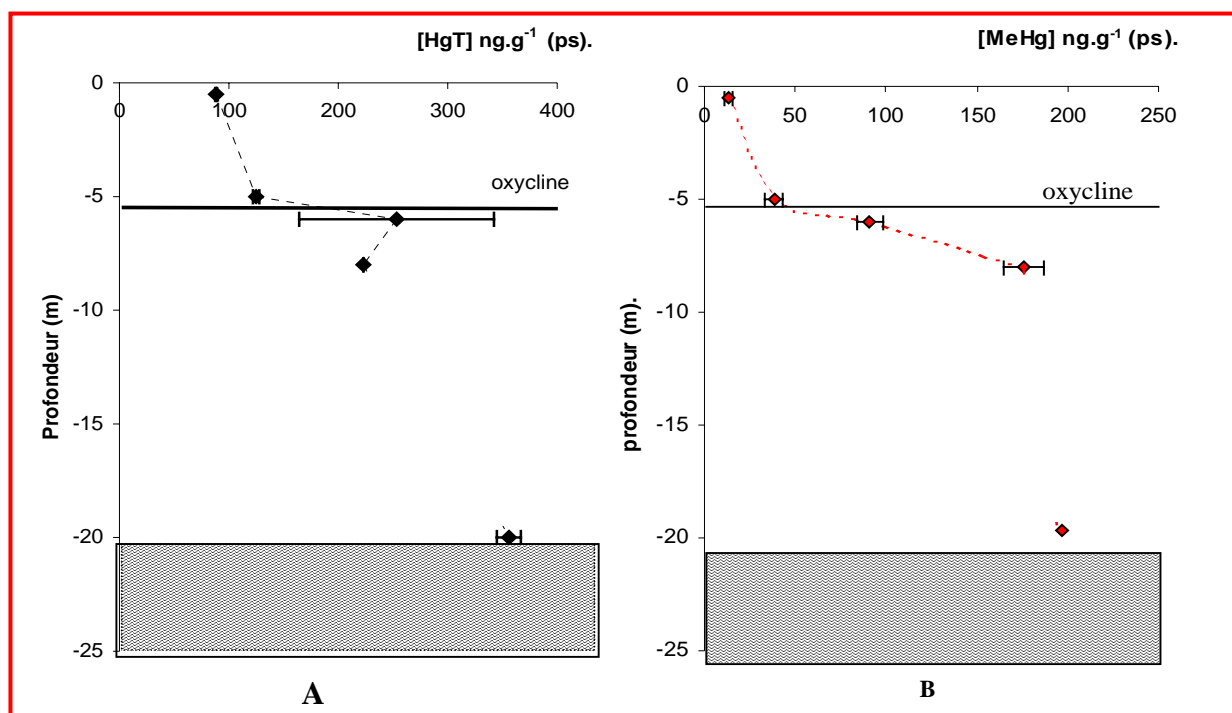


Figure 82 : Profils verticaux des concentrations en mercure total (HgT) (A) et méthylmercure (MeHg) (B) mesurées au sein des communautés périphytiques (biofilms), après 6 mois de colonisation en forêt inondée (mai-octobre 2003), au pK : 23.6 dans la retenue de Petit-Saut.

Moyennes \pm erreurs standards ; n = 3.

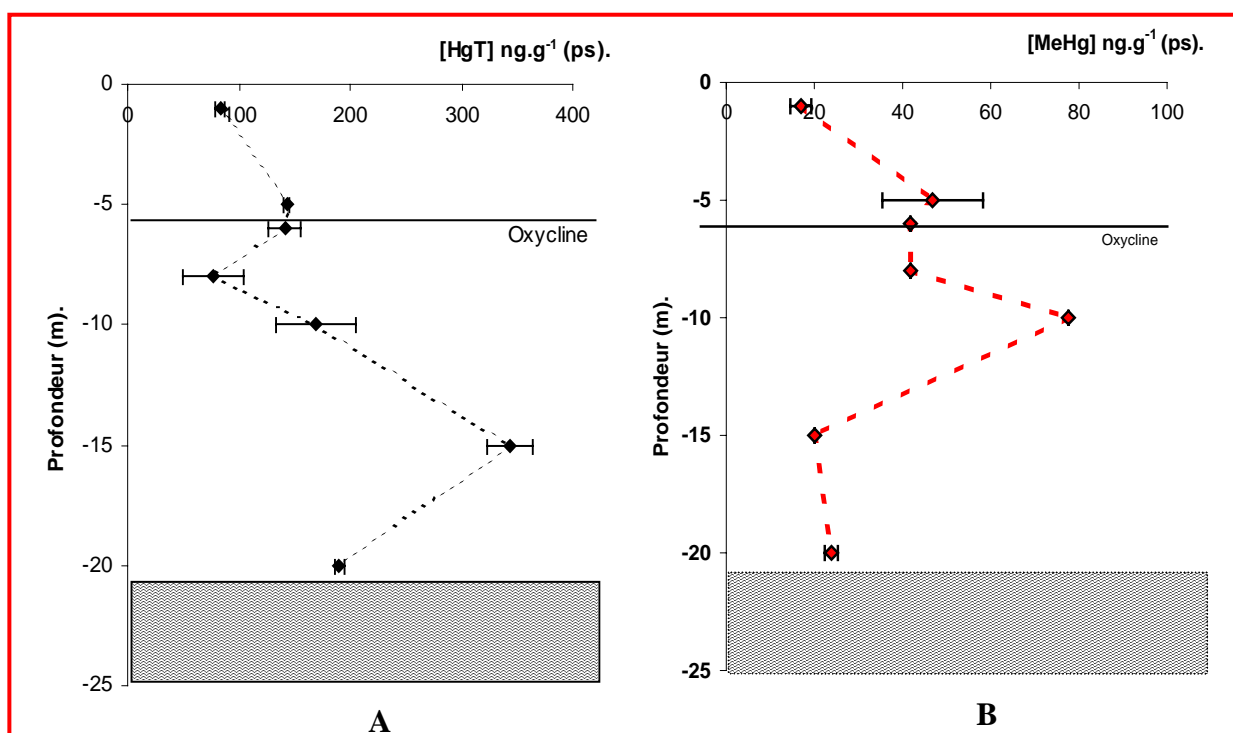


Figure 83 : Profils verticaux des concentrations en mercure total (HgT) (A) et méthylmercure (MeHg) (B) mesurées au sein des communautés périphytiques (biofilms), après 6 mois de colonisation en forêt inondée (nov. 2003-avril 2004), au pK 23.6 dans la retenue de Petit-Saut.

Moyennes \pm erreurs standards ; n=3.

10 % en saison humide. Ce résultat peut être rapproché de l'hypothèse émise précédemment à propos des fortes concentrations en HgT (Fig. 83A), les particules exogènes en provenance du bassin-versant et transportées par les courants de fond étant majoritairement chargées en Hg inorganique.

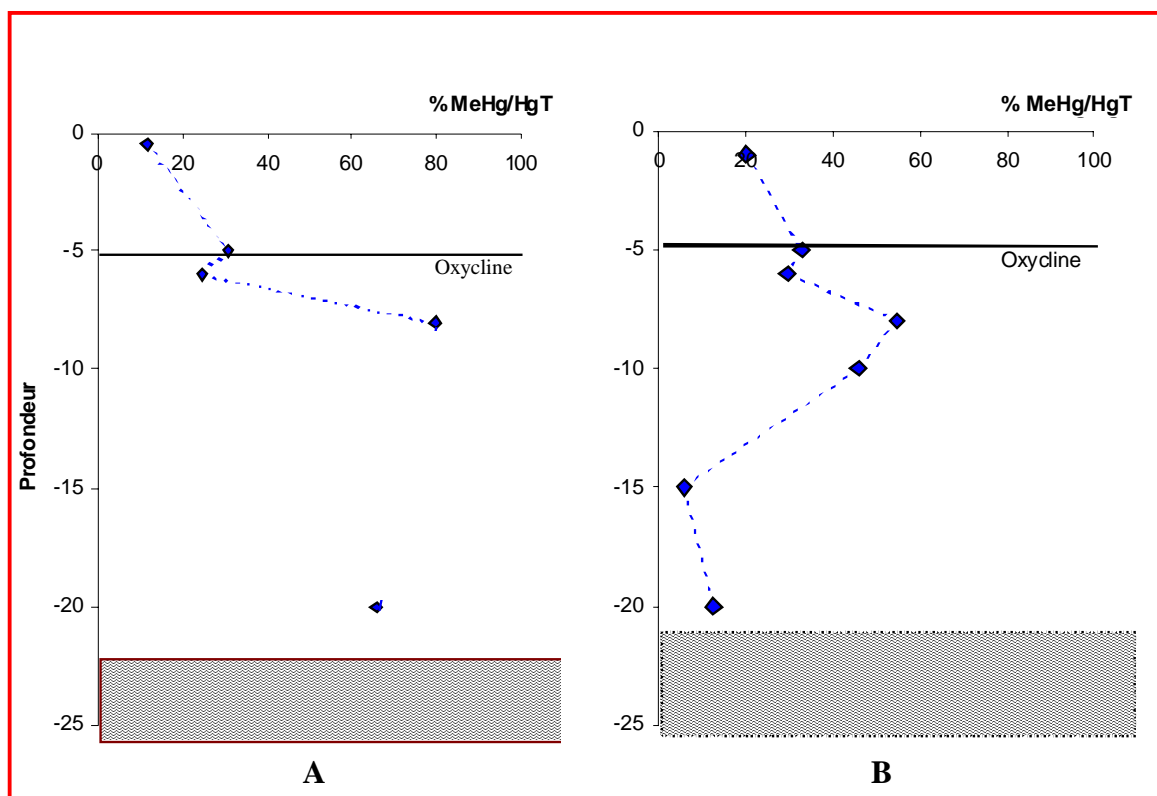


Figure 84 : Profils verticaux du pourcentage de la fraction méthylée du mercure mesurée au sein des communautés périphytiques (biofilms) en forêt inondée sur la retenue de Petit-Saut lors des deux périodes de colonisation : mai-oct. 2003 (A) et nov. 2003-avril 2004 (B).

Il est important de mentionner que nos résultats montrent que les concentrations en MeHg dans les biofilms, à l'image de ceux obtenus pour le seston, sont corrélées à celles mesurées dans la fraction dissoute de la colonne d'eau : les communautés périphytiques qui présentent les concentrations les plus élevées correspondent aux zones de production du MeHg dissous (MeHgD), *via* probablement le développement des bactéries sulfato-réductrices (BSR) sous l'oxycline et au fond de la retenue. Ces bactéries se localisent généralement dans la colonne d'eau, mais peuvent aussi être retrouvées fixées sur les substrats : les BSR sont donc susceptibles d'entrer dans la composition des biofilms, conférant alors un rôle important à ces compartiments biologiques dans la spéciation du mercure et ensuite dans la bioaccumulation/bioamplification par les organismes périphytophages et par l'ensemble des chaînes alimentaires. Les études microbiologiques qui vont être mises en place en 2006

sur le barrage de Petit-Saut et la zone aval, grâce à la participation du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME), UMR 7564 CNRS-Université Henri Poincaré Nancy1 (Nancy), permettront d'analyser le rôle des communautés bactériennes à l'égard de la méthylation du mercure, processus clef dans les mécanismes de transfert du métal vers les organismes aquatiques et, indirectement, vers les populations humaines lorsqu'elles consomment les produits de la pêche (poissons carnivores) (Boudou et al, 2005 ; Fréry et al., 2001 ; Durrieu et al., 2005).

La microfaune pélagique :

Les dosages de mercure effectués sur chaque taxon ont nécessité un important travail de préparation des échantillons, afin d'assurer une parfaite représentativité des analyses. Ainsi, chaque échantillon a résulté d'un tri effectué manuellement, conduisant à la collecte de 500 individus par dosage en moyenne. Les résultats montrent des concentrations en HgT homogènes, comprises entre 250 et 400 ng.g⁻¹ (ps) (Tableau 15). Les concentrations du MeHg sont, au contraire, plus hétérogènes (160 à 380 ng.g⁻¹, ps) et apparaissent liées aux différents comportements alimentaires (Fig. 85). En effet, les *Calanoidae*, qui se nourrissent principalement d'algues de grande taille (> 30µm) localisées dans la zone intermédiaire de l'épilimnion (- 3 m), possèdent les concentrations en MeHg les plus faibles (165 ± 32 ng.g⁻¹, ps) ; les Cladocères, broutant le bactérioplancton localisé autour de l'oxycline, sont plus riches en MeHg (285 ± 4 ng.g⁻¹, ps). Signalons également qu'à l'image de ce qui a été observé dans des lacs naturels tempérés (Back et Watras, 1995 ; Lucotte et al., 1999 ; Rask et al., 1994) ou en conditions expérimentales (mésocosmes - Pickhard et al., 2005), le métabolisme plus lent, ainsi que la stœchiométrie des éléments nutritifs essentiels reportée pour les *Calanoidae*, pourraient expliquer leurs faibles niveaux d'accumulation (Andersen et Hessen, 1991 ; Elser et al., 1996 ; Pickhard et al., 2005). Dans le cadre de la retenue de Petit-Saut, ces faibles valeurs sont importantes à l'égard des quantités globales de Hg potentiellement disponibles pour les poissons, au travers du « pool » planctonique. Rappelons en effet que les *Calanoidae* représentent plus de 60 % des organismes planctoniques. D'autre part, des concentrations plus élevées (355 ± 70 et 377 ± 60 ng.g⁻¹, ps), ont été mesurées pour les *Chaoboridae* et *Cyclopoidae*, qui sont essentiellement carnivores, situés à des niveaux trophiques supérieurs et soumis aux processus de bioamplification. En effet, la fraction méthylée du métal le long des réseaux trophiques planctoniques localisés à proximité de l'oxycline de la retenue (Fig. 85), montre un accroissement progressif, depuis les taxons détritivores et phytoplanctonophages localisés à la base du réseau trophique (Ostracodes et

Ordre	Ostracodes	Cladocères	Copépodes		Diptères
Famille	Candonidae		Calanoidae	Cyclopoidae	Chaoboridae
Taille (µm)	505 ± 20	352 ± 85	1245 ± 235	750 ± 205	6500 ± 1500
Poids sec (µg/ind.)	2.6 ± 0.6	0.9 ± 0.1	4.2 ± 0.5	1.9 ± 0.3	60 ± 6
Proies ingérées	Détritus organiques	Phytoplancton (<30µm) et bactéries	Phytoplancton (>30µm)	Phytoplancton. Zooplancton.	Phytoplancton. Zooplancton.
Zone de développement	Epilimnion + hypolimnion	Epilimnion	Epilimnion	Epilimnion	Epilimnion + hypolimnion
Nbre d'individus/dosage	500	500	500	500	50
[HgT] ng.g ⁻¹ (ps)	386 ± 40	296 ± 21	266 ± 29	395 ± 88	375 ± 42
[MeHg] ng.g ⁻¹ (ps)	299 ± 65	285 ± 4	165 ± 32	377 ± 60	355 ± 70

Tableau 15 : Biométrie, répartition, régime alimentaire et concentrations en mercure total (HgT) et méthylmercure (MeHg) du méso-zooplancton de la retenue de Petit-Saut. Moyennes ± erreurs standards ; n = 10 pour les variables biométriques (poids et taille) et n = 5 pour les variables d'accumulation ([HgT] et [MeHg]).

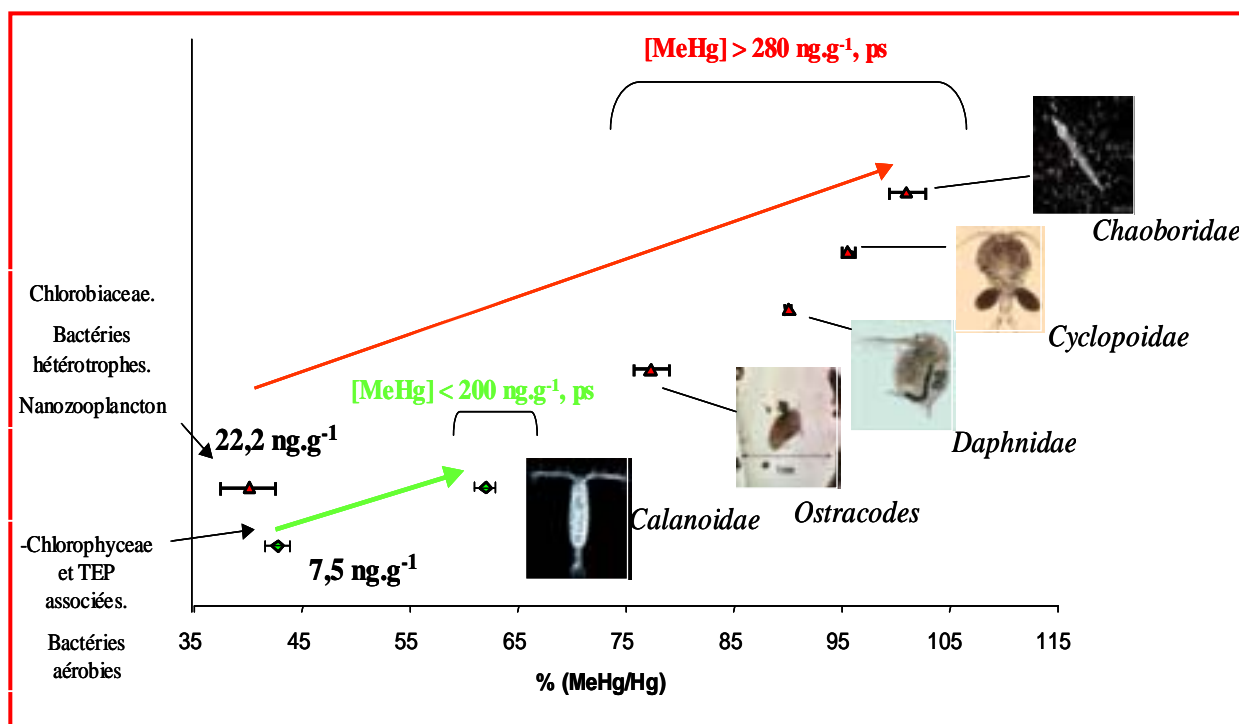


Figure 85 : Evolution de la fraction méthylée du mercure le long des réseaux trophiques pélagiques planctoniques de la retenue de Petit-Saut. En vert, réseau formé par les organismes évoluant dans la strate superficielle de l'épilimnion (0-3 m) ; en rouge, réseau formé par les organismes évoluant à proximité de l'oxycline de la retenue.

Moyennes ± erreurs standards ; n = 25 en moyenne ; 1 dosage = 500 à 1000 individus.

TEP : Particules exopolymériques transparentes.

Cladocères), jusqu'aux taxons principalement prédateurs situés en fin de réseau (*Chaoboridae*, *Cyclopoidae*).

Il est intéressant de mentionner que les ordres de grandeur que nous avons déterminés pour la retenue de Petit-Saut sont comparables à ceux décrits pour le zooplancton du lac de Little Rock, aux Etats-Unis (Watras et al., 1994). Ils sont en accord avec les modèles de transfert trophique du mercure établis entre le phytoplancton et le zooplancton (Mason et al., 1996 ; Morel et al., 1998) et selon lesquels le MeHg est préférentiellement accumulé, alors que le Hg(II) est très faiblement absorbé au travers de la barrière intestinale des prédateurs. Les études expérimentales réalisées par Mason et al. (1996) ont clairement mis en évidence que les enveloppes cellulaires des algues phytoplanctoniques (paroi pecto-cellulosique, sécrétions mucilagineuses et membrane plasmique) sont riches en Hg inorganique et, conjointement, en cellulose : lors de la digestion chez les espèces zooplanctoniques, cette part du mercure ingéré est très peu bioassimilable et se retrouve dans les faeces, alors que le MeHg, quasi-exclusivement localisé dans le compartiment cytoplasmique des algues, est absorbé avec un taux de transfert proche de 100 % et se retrouve bioaccumulé dans les tissus de l'organisme prédateur.

Comme nous l'avons mentionné lors de la description écologique des réseaux trophiques au sein de la retenue de Petit-Saut, les *Chaoboridae* et les *Ostracodes* se retrouvent une partie de la journée dans la zone anoxique au sein de laquelle s'effectue une importante méthylation du HgII. Ils peuvent de ce fait être exposés *via* la voie directe à des concentrations supérieures de MeHg par rapport aux strates superficielles de la retenue. Néanmoins, nos résultats montrent qu'ils ne présentent pas de concentrations significativement plus élevées que celles des autres taxons évoluant en permanence à proximité de l'oxycline. Il apparaît donc une nouvelle fois que la voie directe d'exposition de ces organismes aux différentes formes chimiques du mercure joue un rôle minoritaire ; la bioaccumulation du MeHg s'exerce principalement *via* la voie trophique d'exposition. Des résultats obtenus à partir d'études expérimentales, visant à analyser l'impact des substances humiques sur la bioaccumulation du Hg(II) et du MeHg, par des larves de *Chaoboridae*, conduisent à des conclusions similaires : les deux formes chimiques du mercure sont principalement accumulées *via* la voie trophique d'exposition (Sjöblom et al., 2000). Soulignons également qu'en milieu naturel, les larves de *Chaoborus sp.* bioaccumulent le cadmium, autre métal non essentiel, principalement *via* la voie trophique (Munger et al., 1999).

En résumé, la bioaccumulation préférentielle de la forme méthylée du mercure par le zooplancton du lac de Petit-Saut, génère un facteur de bioamplification pour le MeHg

(rapport entre les concentrations moyennes « prédateurs/proies »), de l'ordre de 10. Cette composante biologique apparaît donc comme un maillon important dans l'exportation du MeHg, qui serait principalement produit sous l'oxyclyne, vers les consommateurs terminaux de l'épilimnion, que sont les poissons planctonophages et piscivores.

Invertébrés benthiques :

L'ensemble des concentrations en HgT et MeHg mesurées dans les invertébrés benthiques de la retenue, sont résumées dans le Tableau 16. A l'image de invertébrés pélagiques, les organismes benthiques présentent des concentrations en HgT relativement homogènes, comprises entre 200 et 320 ng.g⁻¹ (ps). Notons que ces niveaux d'accumulation sont comparables à ceux caractérisant les invertébrés des réservoirs Nord Canadiens (Tremblay et al., 1996) et Nord européens, notamment en Suède (Lindqvist, 1991), où d'importantes concentrations en MeHg, très nettement supérieures à la norme de consommation de 2,5 µg.g⁻¹ (ps), ont été décrites chez les poissons piscivores (brochet par exemple).

A l'image de ce qui a été observé dans ces lacs de barrage et selon les principes de la bioamplification, la fraction méthylée du métal augmente au fur et à mesure que l'on progresse le long des réseaux trophiques benthiques : 55 % du métal est sous forme méthylée dans les organismes râcleurs, alors que plus de 85 % du HgT mesuré dans les invertébrés prédateurs-collecteurs est du MeHg (Fig. 86). Signalons toutefois l'importante fraction méthylée observée dans les larves collectrices de chironomes (82 %), qui évoluent dans les zones profondes des biofilms, peu oxygénées et où un développement bactérien est généralement observé. A l'image des biofilms de la zone épilimnique de la retenue et de la zone amont du fleuve, les invertébrés benthiques de ces deux zones présentent des concentrations en MeHg similaires. Ceci souligne une nouvelle fois, le rôle important de la composante périphytique dans l'exposition à la forme méthylée du métal des organismes benthiques, *via* la voie trophique. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les facteurs de bioamplification du MeHg observés entre les invertébrés benthiques et les biofilms, proches de 10, sont identiques à celui mesuré entre le zooplancton et le seston de la retenue.

Ordre	<i>Crustacea</i>	<i>Ephemeroptera</i>	<i>Trichoptera</i>	<i>Diptera</i>	<i>Heteroptera</i>	<i>Odonata</i>
Famille	<i>Conconstracae</i>	<i>Leptophlebiidae</i>		<i>Chironomidae</i>	<i>Corixidae</i>	
Poids sec (µg)	106 ± 9	210 ± 69	177 ± 14	34 ± 5	57 ± 7	449 ± 33
Régime alimentaire	détritivores	Brouteurs (périphyton)	Brouteurs-Filtreurs	Brouteurs (périphyton)	Piqueurs-suceurs	Carnivores
Zone de développement	Epilimnion	Epilimnion	Epilimnion	Epilimnion (enfouis dans le biofilm)	Epilimnion	Epilimnion
Nbre d'individus/dosage	50	10	10	50	10	5
[HgT] ng.g ⁻¹ (ps)	242 ± 63	322 ± 72	200 ± 18	245 ± 65	290 ± 10	321 ± 5
[MeHg] ng.g ⁻¹ (ps)	133 ± 19	180 ± 48	187 ± 43	202 ± 18	227 ± 30	292 ± 22

Tableau 16 : Biométrie, répartition, régime alimentaire et concentrations en mercure total (HgT) et méthylmercure (MeHg) de la microfaune benthique de la retenue de Petit-Saut. Moyennes ± erreurs standards ; n = 10 pour les variables biométriques (poids et taille) et n = 5 pour les variables d'accumulation ([HgT] et [MeHg]).

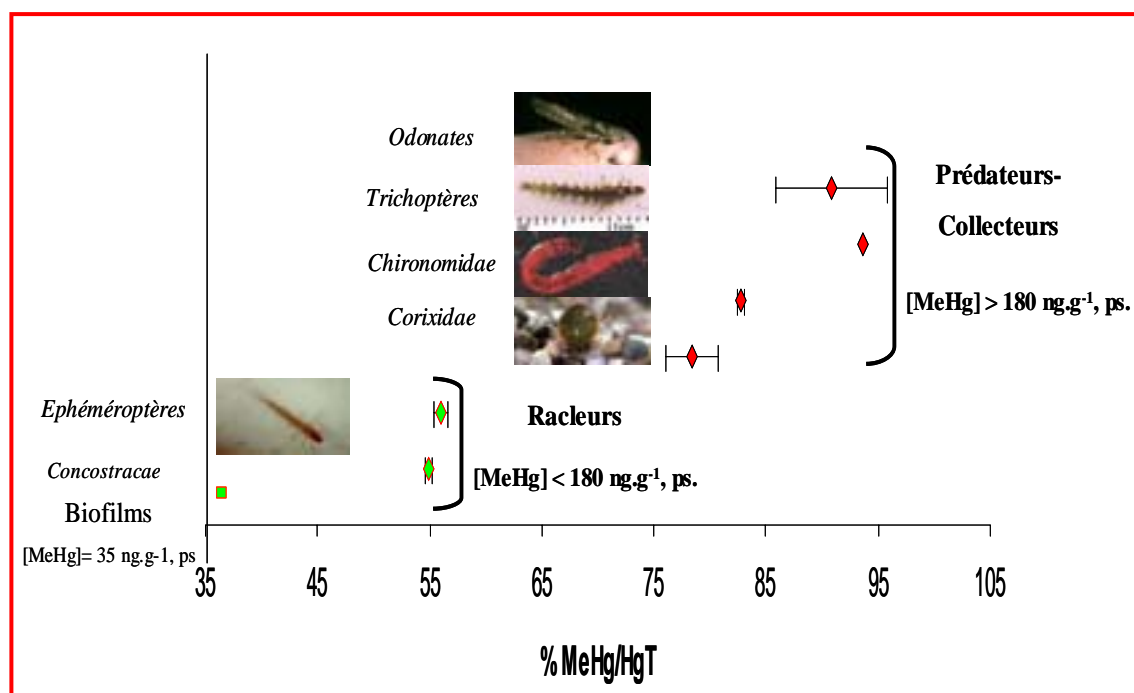


Figure 86 : Evolution de la fraction méthyliée du mercure à la base des réseaux benthiques de l'épilimnion de la retenue de Petit-Saut. Moyennes ± erreurs standards ; n = 25 ; 1 dosage = 5 à 50 individus.

En résumé, nos résultats permettent de considérer que la mise en eau de la retenue n'a pas amplifié les mécanismes de bioaccumulation et de bioamplification du mercure dans les réseaux trophiques benthiques. Toutefois, les nouvelles conditions hydrologiques du réservoir, en sélectionnant les organismes benthiques retrouvés entre les sauts dans les conditions "naturelles" du fleuve Sinnamary (biofilms, chironomes, trichoptères, ...), ont favorisé le maintien des composantes présentant les niveaux d'accumulation en MeHg les plus élevés, la majorité des taxons caractérisés par de faibles concentrations en MeHg n'étant pas retrouvés dans la retenue (cf.III-3.2.1.d.1).

Les communautés de poissons :

Les niveaux moyens d'accumulation en HgT mesurés dans le tissu musculaire dorsal de 13 espèces de poissons collectées dans la retenue de Petit-Saut et standardisés à partir de la longueur des individus, s'échelonnent de 109 ± 19 à 5390 ± 182 ng.g⁻¹ (ps) (Tableau 17). La concentration moyenne la plus faible est mesurée dans le muscle de l'espèce *Myleus ternetzi*, qui présentait déjà les valeurs de HgT minimales dans les conditions "naturelles" du fleuve, à l'amont du réservoir. A l'opposé, les concentrations les plus élevées correspondent à l'espèce piscivore *Hoplias aimara*.

L'analyse des correspondances (AC) réalisée à partir des concentrations en HgT mesurées dans le tissu musculaire de la totalité des poissons collectés dans la retenue, met en évidence des différences marquées entre les niveaux d'accumulation, exprimés à partir de classes de concentration, en fonction des différents régimes alimentaires. Les quartiles ont été utilisés afin de discrétiser en quatre classes d'effectifs égaux les concentrations en HgT mesurées dans les poissons. La projection de l'ensemble des points sur le plan défini par les deux premiers axes (Fig. 87), explique près de 50 % de la variabilité totale et permet de discriminer graphiquement quatre groupes de poissons en fonction de leurs habitudes alimentaires. Des tendances similaires sont obtenues en effectuant des projections dans le plan engendré 1-3. De la droite vers la gauche du plan, le long du premier axe (Facteur 1) : les poissons herbivores et détritivores sont associés aux classes de faibles concentrations en HgT (54 à 651 ng.g⁻¹, ps) et les espèces omnivores et piscivores aux classes de moyennes et fortes concentrations (706 à 1528 et 1603 à 7892 pour les omnivores et 706 à 1528 et 1884 à 7892 ng.g⁻¹, ps, pour les piscivores), le deuxième axe séparent distinctement les espèces omnivores des piscivores.

Famille	Espèces	N	Longueur standard (mm)	[HgT] ng.g ⁻¹ (ps)	Régime alimentaire (De Mérona et al., 2003)
<i>Anostomidae</i>	<i>Leporinus fasciatus</i> (Bloch, 1974)	7	218.5 ± 3.3	1160 ± 170	Omnivore
	<i>Leporinus friderici</i> (Bloch, 1794)	29	178.1 ± 5.7	970 ± 140	Omnivore
<i>Characidae</i>	<i>Acestrorhynchus microlepis</i> (Menezes, 1869)	16	184.3 ± 7.43	2660 ± 840	Piscivore
	<i>Bryconops caudomaculatus</i> (Günther, 1869)	12	97.3 ± 2.5	1420 ± 170	Invertivore
	<i>Charax pauciradiatus</i> (Günther, 1864)	22	86.1 ± 1.8	1030 ± 100	Piscivore
	<i>Cyphocharax sp</i> (Géry, 1991)	13	47.3 ± 4.1	110 ± 10	Détritivore
	<i>Poptella brevispina</i> (Reis, 1989)	21	91.7 ± 1.1	2470 ± 260	Omnivore
	<i>Triportheus rotundatus</i> (Schomburk, 1841)	26	188.8 ± 1	1690 ± 70	Omnivore
	<i>Curimata cyprinoides</i> (Linné, 1758)	34	169.3 ± 2.7	320 ± 30	Détritivores
<i>Erythrinidae</i>	<i>Hoplias aimara</i> (Valencienne, 1840)	3	525 ± 25	5390 ± 182	Piscivore
<i>Hemiodontidae</i>	<i>Hemodius quadrimaculatus</i> (Pellegrin, 1908)	10	153.6 ± 5.6	660 ± 320	Herbivore
<i>Serrasalminidae</i>	<i>Myleus ternetzi</i> (Norman, 1929)	10	186.88 ± 4.1	109 ± 19	Herbivore
<i>Doradidae</i>	<i>Doras carinatus</i> (Linné, 1766)	3	184 ± 7.0	578 ± 125	Omnivore

Table 17 : Longueurs standards et concentrations en HgT mesurées dans le tissu musculaire dorsal des différentes espèces de poissons collectées dans le réservoir hydroélectrique de Petit-Saut. Moyennes ± erreurs standards.

La classification hiérarchique de Ward établie à partir des résultats de l'AC, confirme les quatre classes définies graphiquement ci-dessus : de la première à la quatrième, ces classes contiennent respectivement 100 % des poissons herbivores, 67 % des détritivores, 87 % des omnivores et 100 % des piscivores. La localisation graphique de ces classes sur le plan engendré par les deux premiers axes de l'analyse, montre que les deux premières classes sont associées à de faibles concentrations en HgT (54 à 651 ng.g⁻¹, ps), la troisième et quatrième classe sont associées à la fois à un ensemble de concentrations en HgT intermédiaires (706 à 1528 ng.g⁻¹, ps) et un ensemble de fortes concentrations (1603 à 7892 et 1884 à 7892 ng.g⁻¹, ps, respectivement).

Cette distribution est en accord avec les principes de la bioamplification du MeHg le long des réseaux trophiques aquatiques, toutefois au niveau de ce site, cette analyse ne permet pas de distinguer nettement sur la base des classes de concentrations, les poissons omnivores et piscivores.

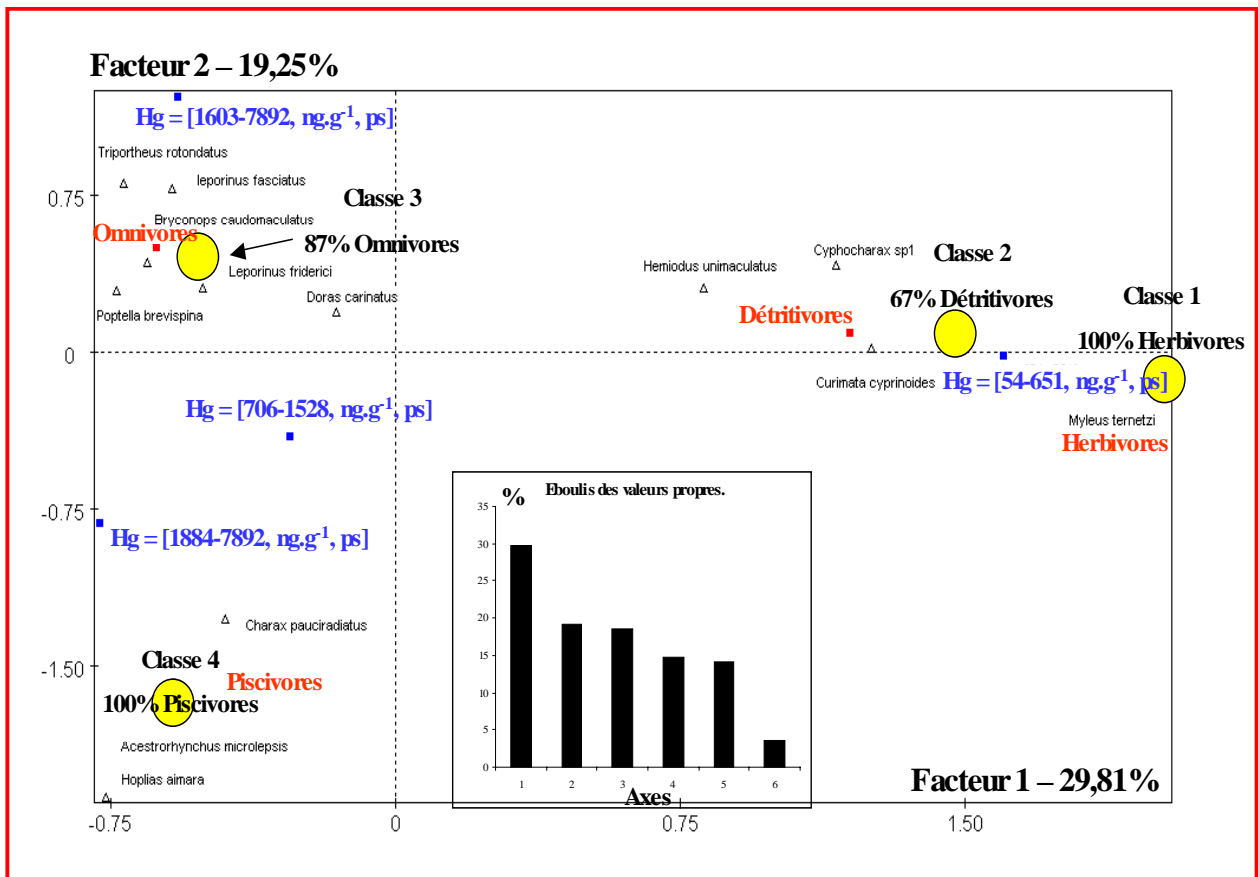


Figure 87 : Résultats de l’analyse des correspondances suivie de la classification hiérarchique de Ward sur les deux premiers axes factoriels, menée à partir des variables « concentrations en HgT dans le tissu musculaire », « espèces » et « régime alimentaire », relatives aux 126 individus et aux 13 espèces de poissons collectés dans la retenue de Petit-Saut.

● : classes issues de la classification hiérarchique de Ward.

III- 2.3 : IDENTIFICATION DES DIFFERENTES SOURCES DE MERCURE POUR LES POISSONS ET CARACTERISATION DU PROCESSUS DE BIOAMPLIFICATION DU MeHg LE LONG DES RESEAUX TROPHIQUES DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT, A L'AIDE DES ISOTOPES STABLES DU CARBONE ET DE L'AZOTE.

A l’image des données caractérisant le fleuve Sinnamary en amont de la retenue, les rapports des isotopes stables du carbone et de l’azote, mesurés sur un nombre limité d’organismes (ressources nutritives et poissons), ont permis une première caractérisation des différentes relations trophiques régissant les échanges de matière, et donc de mercure, entre les différents maillons biocénotiques du réservoir.

A la base des pyramides trophiques, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ mesurées dans les producteurs primaires pélagiques et benthiques diffèrent entre la surface et la zone profonde de

l'épilimnion de la retenue (Fig. 88). En effet, les végétaux tant pélagiques (seston) que benthiques (biofilms), qui colonisent la zone située à proximité de la surface, montrent des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ supérieures à celles reportées pour les producteurs primaires des strates plus profondes ($-26,4 \pm 1,3$ et $-31,9 \pm 0,6$ ‰, respectivement pour le seston et $-27,4 \pm 0,9$ et $-32,8 \pm 0,5$ ‰, respectivement pour les biofilms). Dans ces strates, la chute des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ s'explique par le développement d'une importante flore de bactéries méthanotrophes (Dumestre, 2000 et 2001). En effet, rappelons que ces organismes, en oxydant le méthane, donnent naissance à du CO_2 possédant un rapport isotopique du carbone très léger (-60 ‰ : Blair, 1998 ; Boschker et Middelburg, 2002) et qui, une fois incorporé par les végétaux lors de la photosynthèse, abaisse leur $\delta^{13}\text{C}$.

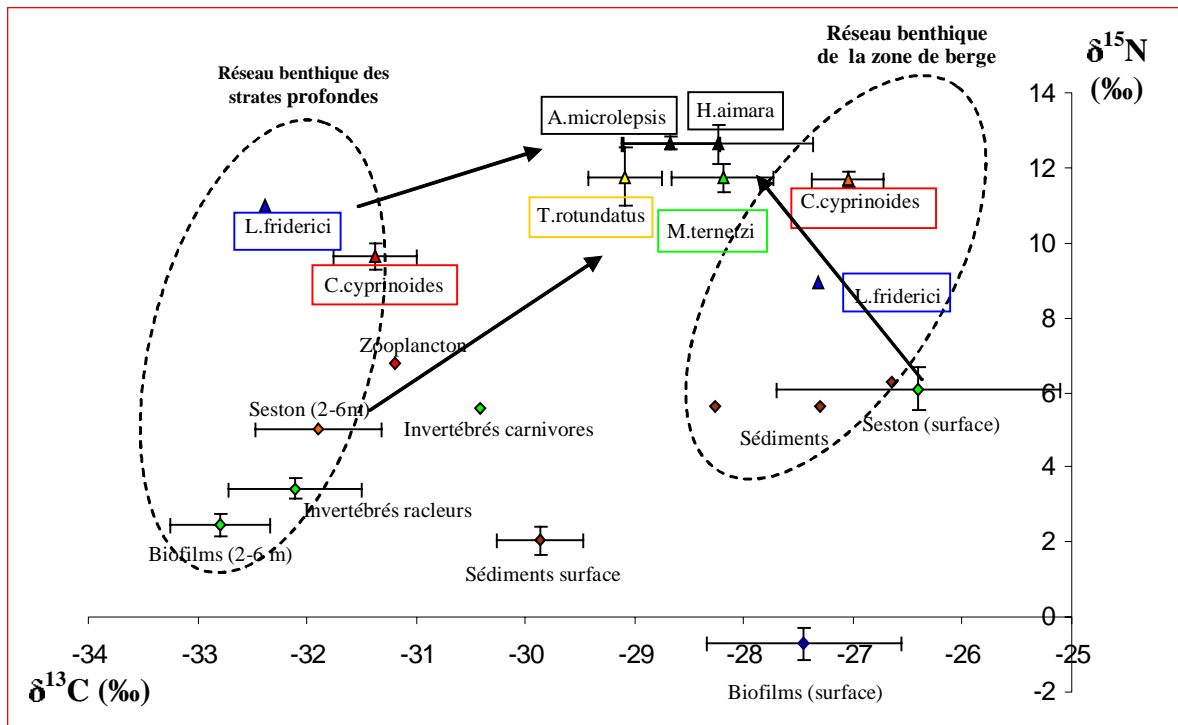


Figure 88 : Différents réseaux trophiques de la retenue de Petit-Saut établis à l'aide des isotopes stables du carbone et de l'azote ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$) mesurés dans l'ensemble des composantes biocénologiques étudiées: ▲ : poissons détritivores ; ▲ et ▲ : poissons omnivores ; ▲ : poissons herbivores ; ▲ : poissons piscivores. Moyennes \pm erreurs standards ; $n = 3$ pour les producteurs primaires et $n = 5$ pour les poissons.

Alors que les producteurs primaires benthiques et pélagiques de la retenue montrent une composition isotopique stable du carbone similaire, les $\delta^{15}\text{N}$ présentent au contraire des valeurs significativement différentes (test t ; $p < 0.05$). En effet, que ce soit en surface ou plus en profondeur, les biofilms possèdent des $\delta^{15}\text{N}$ plus faibles que ceux mesurés pour le seston pélagique ($-0,7 \pm 0,4$ et $6,1 \pm 0,6$ ‰ respectivement en surface et $2,4 \pm 0,3$ et $5,1 \pm 0,2$ ‰

respectivement en profondeur). Il semblerait que les algues diazotrophes²⁴ de la famille des *Cyanophyceae*, qui constituent une part importante des biofilms de surface, en fixant l'azote atmosphérique, abaissent le $\delta^{15}\text{N}$ (Fig. 88).

Au niveau des consommateurs primaires et secondaires, représentés par les différents invertébrés pélagiques et benthiques de la retenue, cette première étude des rapports des isotopes stables du carbone nous a permis d'affiner la caractérisation des liens alimentaires. Ainsi, les différents taxons benthiques racleurs et carnivores collectés le long des troncs immergés, à l'aide de substrats artificiels, présentent des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ faibles (-32,1 et -30,4 ‰, respectivement), similaires à celles mesurées dans les différents végétaux présents 2 m sous la surface (Fig. 88). Par ailleurs, les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ pour ces larves, inférieures à celles mesurées dans le seston et supérieures à celles des biofilms, confirment le caractère benthique et/ou épigée des ressources nutritives ingérées. L'enrichissement trophique de 2 ‰, observé entre les invertébrés racleurs et les taxons carnivores ($3,4 \pm 0,2$ et $5,5 \pm 0,1$ ‰, respectivement), corrobore les différents niveaux trophiques établis précédemment à partir des observations microscopiques et des données bibliographiques.

La très faible taille des différentes familles zooplanctoniques répertoriées dans la retenue, n'ont malheureusement pas permis d'effectuer de mesures précises des isotopes stables du carbone et de l'azote, hormis pour le taxon des *Calanoidae* qui possède la taille et l'abondance les plus importantes. Dans la retenue de Petit-Saut, les premières mesures effectuées sur ces organismes confirment les habitudes alimentaires mises en évidence à l'issue des observations écologiques : les faibles valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ (-31,2 ‰), relient les *Calanoidae* aux strates profondes de l'épilimnion (Fig. 88), en accord avec la distribution des pics d'abondance observés à 3 et 6 m sous la surface pour ce taxon (cf. III-3.2.1.c.1) ; le $\delta^{15}\text{N}$ élevé de ces organismes les positionne un niveau trophique au-dessus du seston (5,1 et 6,1 ‰), en accord avec leur caractère phytoplanctonophage.

Indiquons toutefois qu'un échantillonnage plus important et un nombre plus grand de mesures devront être effectués sur les invertébrés, afin de retracer précisément l'ensemble des transferts trophiques au niveau de la retenue.

Pour les poissons, les rapports des isotopes stables du carbone et de l'azote mesurés dans le tissu musculaire de plusieurs espèces représentatives des différentes habitudes alimentaires précédemment identifiées à l'aide des études bibliographiques, nous ont permis de décrire les liens trophiques les unissant aux différentes ressources nutritives du réservoir (Fig. 88).

²⁴ Diazotrophie : processus métabolique par lequel certaines Cyanobactéries parviennent à fixer le diazote (N_2), pour subvenir à leurs besoins azotés.

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ mesurées dans le tissu musculaire des différents individus de l'espèce *C. cyprinoides* (cadre rouge sur la Fig. 88), dominant le groupe des détritivores, se répartissent en deux ensembles distincts, suggérant l'existence, sur la base du type de nourriture ingérée, de deux sous-populations : (i) la première, caractérisée par de faibles valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ ($-31,4 \pm 0,4 \text{ ‰}$), serait associée aux ressources nutritives de la strate 2-6 m. Le comportement de cette espèce de poissons décrit dans la littérature, ainsi que la présence de nombreux invertébrés benthiques dans les contenus stomacaux (Vigouroux, 2003), permettent de considérer que cette sous-population se nourrit à partir des communautés benthiques (biofilms et invertébrés) développées le long des troncs immergés de la retenue. Par ailleurs, le $\delta^{15}\text{N}$ présente un enrichissement trophique important (7 ‰), en accord avec la présence d'un ou plusieurs maillons trophiques entre ce taxon et les producteurs primaires ; (ii) la deuxième sous-population présente des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ plus élevées ($-27,1 \pm 0,3 \text{ ‰}$), similaires à celles mesurées dans les biofilms localisés à proximité de la surface du réservoir et également proches des valeurs reportées pour les différentes couches sédimentaires de la zone des berges ($-27,4 \pm 0,9$ et $-28, \text{ ‰}$ – Junet et al., 2005 – Fig. 88). À l'image des isotopes stables du carbone, les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ mesurées dans le tissu musculaire de ces individus sont plus élevées que celles caractérisant la sous-population précédente ($11,7 \pm 0,2 \text{ ‰}$). D'autre part, rappelons que les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ mesurées dans les biofilms de la couche de surface sont faibles ($-0,71 \pm 0,4 \text{ ‰}$) : seule la présence de plusieurs maillons trophiques intermédiaires ou d'une source secondaire de matière organique présentant un $\delta^{15}\text{N}$ élevé peuvent expliquer le saut trophique important mis en évidence entre l'espèce *C. cyprinoides* et les biofilms (12,4 ‰). Les valeurs des isotopes stables de l'azote pour les différentes strates du sédiment de la zone de berges mesurées par Junet (2004), montrent une augmentation progressive du $\delta^{15}\text{N}$ avec la profondeur : proche de 2 ‰ à la surface, elles atteignent 5,6 ‰ à 6 cm de profondeur et 6,2 ‰ à 12 cm. Cette augmentation du $\delta^{15}\text{N}$ peut être attribuée au degré de dégradation de la matière organique, qui augmente avec la profondeur et qui généralement, conduit à un enrichissement progressif en ^{15}N des sédiments et des sols (Nadelhoffer and Fry, 1994). Par ailleurs, les analyses des contenus stomacaux mettent en évidence l'ingestion d'importantes quantités de sédiment (Vigouroux, 2003), suggérant que ces poissons se nourrissent des débris en décomposition qu'ils récupèrent en fouillant les sédiments, expliquant ainsi les valeurs élevées de $\delta^{15}\text{N}$.

Les mesures des isotopes stables du carbone effectuées dans le tissu musculaire des deux principales espèces omnivores du réservoir (*T. rotundatus* et *L. friderici* - cf. Tableau 18), mettent en évidence une distribution différente (Fig. 88) : distribution hétérogène pour *L. friderici* (cadre bleu sur la Fig. 88), comparable à celle décrite précédemment pour le taxon

C. cyprinoides et fluctuant entre des valeurs faibles, caractéristiques des ressources nutritives des strates profondes de la retenue, et des valeurs plus élevées, proches de celles observées près de la surface (-32,4 à -27,3 ‰) ; distribution homogène pour *T. rotundatus* (cadre jaune sur la Fig. 88 ; $-28,2 \pm 0,4$ ‰). Les valeurs des $\delta^{15}\text{N}$ mesurés pour les différents individus de ces deux taxons présentent une distribution similaire à celles des isotopes du carbone : 8,9 à 10,9 ‰ pour *L. friderici* et $11,7 \pm 0,4$ ‰ pour *T. rotundatus*.

Le taxon *L. friderici* serait caractérisé par un comportement alimentaire similaire à celui décrit pour les deux populations de *C. cyprinoides*, basé sur les biofilms développés dans les strates inférieures de l'épilimnion et sur les biofilms et la matière organique contenue dans les strates superficielles des sédiments des zones de berges (Fig. 88). Notons toutefois que dans cette dernière zone, le $\delta^{15}\text{N}$ plus faible de *L. friderici*, comparativement à celui mesuré pour *C. cyprinoides*, positionnerait cette espèce à un niveau trophique inférieur (8,9 et 11,7 ‰).

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ observées pour *T. rotundatus* apparaissent intermédiaires entre celles mesurées dans le seston de surface et dans celui développé plus en profondeur ($-26,4 \pm 1,3$ et $-31,9 \pm 0,6$ ‰, respectivement), indiquant une ingestion indifférenciée du plancton des différentes strates de la retenue. Par ailleurs, le $\delta^{15}\text{N}$ élevé de ce taxon nécessite la présence de niveaux trophiques intermédiaires entre le seston et cette espèce, qui pourraient être représentés par les différents organismes planctoniques de la retenue (Fig. 88). Ces résultats sont en accord avec les études des contenus stomacaux menées depuis plusieurs années par le laboratoire Hydreco et selon lesquelles, cette espèce aurait modifié son régime alimentaire consécutivement à la mise en eau de la retenue et à la raréfaction des ressources d'origine terrestre, pour se nourrir principalement à partir du zooplancton (Horeau et al., 1997).

Dans la retenue, l'espèce herbivore *M. ternetzi* (cadre vert sur la Fig. 88) présente des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ similaires à celles reportées pour les populations collectées dans la zone amont du fleuve sennamary, où cette dernière se nourrit à partir des végétaux terrestres ($-29,1 \pm 0,3$ et $-28,4 \pm 0,1$ ‰ en amont et dans la retenue, respectivement). Par contre, les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des poissons du réservoir présentent des valeurs élevées ($11,7 \pm 0,7$ ‰), plaçant ce taxon au même niveau trophique que les espèces omnivores (Fig. 88). Par ailleurs, l'ensemble de ces valeurs, proches de celles reportées précédemment pour l'espèce planctonophage *T. rotundatus*, suggèrent une modification du régime alimentaire dans la retenue, où peu de végétaux terrestres sont accessibles aux poissons. Néanmoins, les analyses des contenus stomacaux, régulièrement menées sur *M. ternetzi* par le laboratoire Hydreco, n'ont jamais mis en évidence d'invertébrés pélagiques dans le bol alimentaire de cette espèce. Il semblerait donc que ce taxon ait conservé son régime herbivore (Vigouroux, comm.pers.). Au vu de l'ensemble des mesures effectuées dans la retenue, les seules ressources végétales présentant

un $\delta^{15}\text{N}$ suffisamment élevé sont les débris de végétaux terrestres en cours de dégradation dans les sédiments. Cette hypothèse devra être confirmée par un nouvel échantillonnage. Par ailleurs, en l'état actuel de nos connaissances, il est envisageable que cette espèce herbivore puisse profiter de sources de nourriture exogène à la retenue, notamment lors de la montée des eaux en saison des pluies, *via* des migrations vers les zones inondées.

Les $\delta^{15}\text{N}$ mesurés dans le tissu musculaire des poissons piscivores (*A. microlepis* et *H. aimara* ; cadre noir sur la Fig. 88) montrent des valeurs supérieures à la totalité de celles mesurées pour les autres poissons de la retenue (Fig. 88), en accord avec leur position au sommet des différents réseaux trophiques. Notons toutefois que ces valeurs (12,6 à 12,7 ‰), ne diffèrent pas nettement de celles mesurées pour les espèces omnivores planctonophages et herbivores. Le faible enrichissement trophique observé entre les poissons piscivores et les espèces planctonophages et herbivores, peut s'expliquer par la présence dans le bol alimentaire de *A. microlepis* et *H. aimara* de poissons omnivores provenant des zones profondes de l'épilimnion, dont le $\delta^{15}\text{N}$ est plus faible. Cette hypothèse est soutenue par le $\delta^{13}\text{C}$ de ces deux taxons, intermédiaires entre les valeurs caractéristiques des deux écotopes précédemment décrits (zone de berges et strates profondes de l'épilimnion).

En résumé, cette première étude des isotopes stables du carbone et de l'azote, réalisée sur les différents organismes vivant dans les couches superficielles oxygénées de la retenue de Petit-Saut, nous a permis d'approfondir les connaissances déjà acquises sur le comportement alimentaire des principales espèces de poissons. Nos résultats montrent que différents réseaux trophiques permettent le transfert d'énergie et de matière des différents producteurs primaires aux consommateurs terminaux : deux réseaux benthiques, initiés à partir des biofilms des différentes strates du réservoir et de la matière organique en dégradation contenue dans les sédiments des zones de berges ; un réseau pélagique, composé à sa base par les différents organismes planctoniques apparus consécutivement à la mise en eau de la retenue.

Nos résultats relatifs aux concentrations du HgT dans le tissu musculaire des différentes espèces de poissons collectées dans la retenue avaient mis en évidence une très nette augmentation des niveaux d'accumulation entre les poissons herbivores et piscivores, en accord avec la bioamplification du MeHg. L'analyse des isotopes stables du carbone et de l'azote, en identifiant la ou les sources de nourriture ingérées par ces différentes espèces, ainsi que les différents liens trophiques reliant l'ensemble des maillons biocénotiques, va nous permettre de préciser les différents processus à la base de la bioamplification du MeHg à l'échelle de la retenue de Petit-Saut.

Globalement, nos analyses ont montré une bonne corrélation entre les concentrations en MeHg et les rapports isotopiques du $\delta^{15}\text{N}$ mesurés dans les différentes composantes biocénétiques : les organismes présentant les plus faibles valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ et constituant donc la base des réseaux trophiques de la retenue, présentent les niveaux d'accumulation en MeHg les plus faibles, à l'opposé, les concentrations en MeHg les plus élevées ont été mesurées pour les poissons piscivores possédant les $\delta^{15}\text{N}$ les plus élevés (Fig. 89). Cette corrélation illustre parfaitement le concept de bioamplification du MeHg à l'échelle de la retenue. Il faut toutefois faire remarquer que les taxons herbivores *M. ternetzi*, ainsi que certains individus de l'espèce détritivore *C. cyprinoides*, apparaissent en première analyse faire exception à ce principe. En effet, ces poissons malgré un $\delta^{15}\text{N}$ élevé ($11,8 \pm 0,8$ et $11,7 \pm 0,2$ ‰, respectivement), similaire à celui de l'espèce *T. rotundatus* ($11,7 \pm 0,4$ ‰), poisson omnivore et *A. microlepis* et *H. aimara* ($12,6 \pm 0,5$ et $12,7 \pm 0,2$ ‰, respectivement), poissons piscivores, présentent des niveaux d'accumulation en MeHg faibles (Fig. 89).

Afin d'expliquer cette distribution particulière des concentrations en MeHg, il est nécessaire de considérer de manière séparée chaque chaîne alimentaire. En effet, comme l'illustre la figure 89, l'espèce *M. ternetzi* et la sous population de l'espèce *C. cyprinoides*, présentant des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ élevées, n'appartiennent ni aux réseaux pélagiques (en rouge) ni aux réseaux benthiques initiés à partir des biofilms (en vert), le long desquels une augmentation conjointe des concentrations en MeHg et des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ a été observée. Nous avons vu ci-dessus, que ces poissons seraient rattachés à une troisième chaîne alimentaire (en bleue sur la Fig. 89), dont les premiers maillons non identifiés avec certitude à ce jour, semblent présenter des compositions isotopiques en $\delta^{15}\text{N}$ élevées (matière organique végétale en dégradation dans les sédiments (6 ‰) ou une source de carbone allochtone à la retenue). Toutefois, les faibles concentrations en MeHg mesurées dans le muscle de ces espèces sont en accord avec leurs habitudes alimentaires herbivores et/ou détritivores définies sur la base de l'observation de leur contenu stomacal (Vigouroux, 2003) et confirment ainsi le fait que malgré un $\delta^{15}\text{N}$ élevé, ces poissons demeurent à la base des réseaux trophiques.

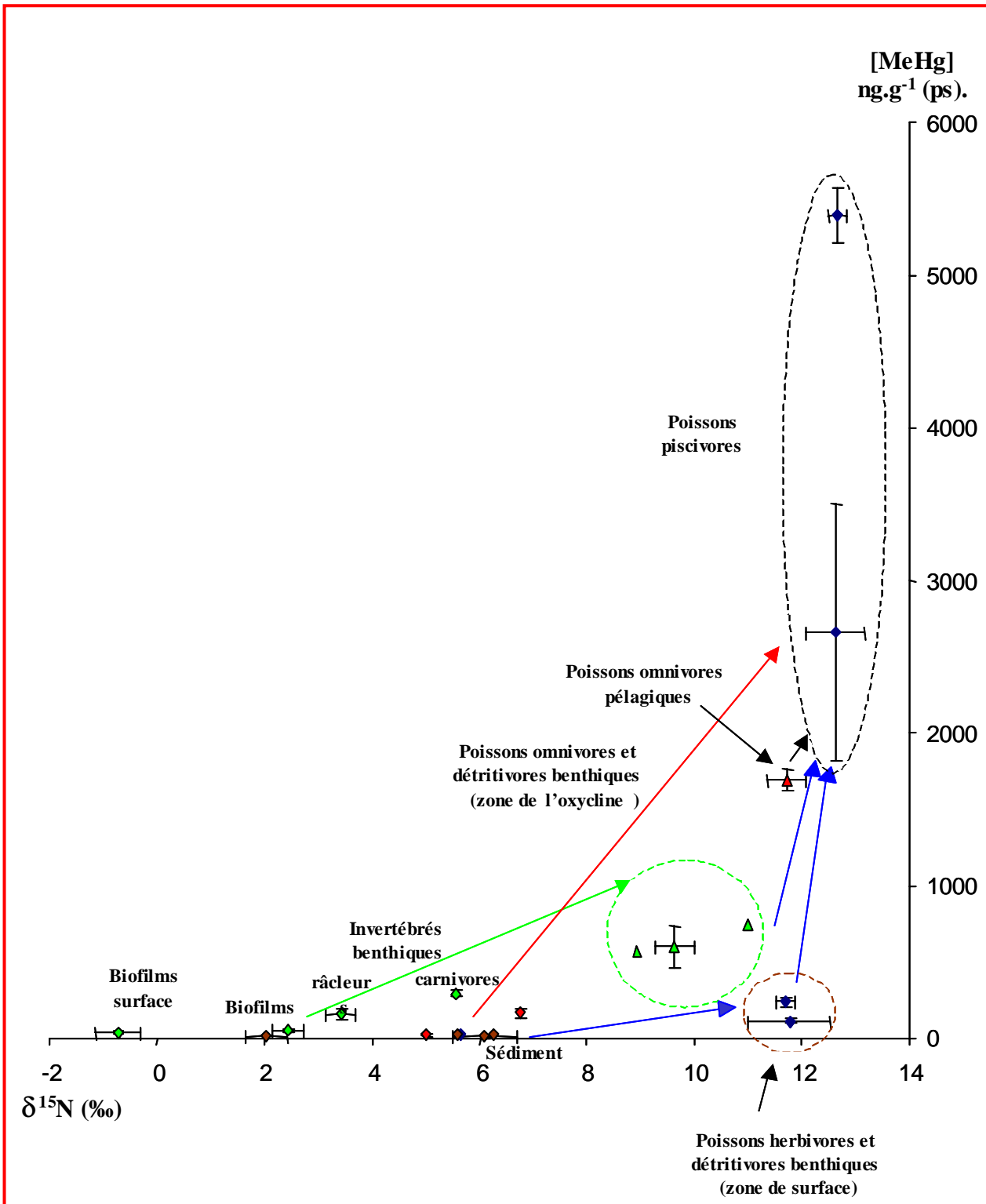


Figure 89 : Schématisation du processus de bioamplification du MeHg le long des différents réseaux trophiques de la retenue de Petit-Saut.

A l'image de la zone amont du fleuve Sinnamary, nous avons réalisé une approche intégrée de la bioamplification du mercure. Pour ce faire, nous avons distingué les deux réseaux trophiques définis à l'aide des isotopes stables du carbone et de l'azote : (i) chaîne trophique benthique (Fig. 90), avec à la base les biofilms et au sommet les espèces de poissons piscivores ; (ii) chaîne trophique pélagique (Fig. 91), allant du seston localisé dans les strates superficielles (épilimnion) et à l'interface avec l'hypolimnion anoxique (oxycline), aux poissons piscivores. Les niveaux de bioaccumulation du HgT (en noir sur les synoptiques) et du MeHg (en rouge) permettent de déterminer les facteurs de bioconcentration pour les compartiments « producteurs primaires », les facteurs de bioaccumulation entre chaque niveau trophique et les facteurs de bioamplification entre les producteurs primaires et les poissons piscivores.

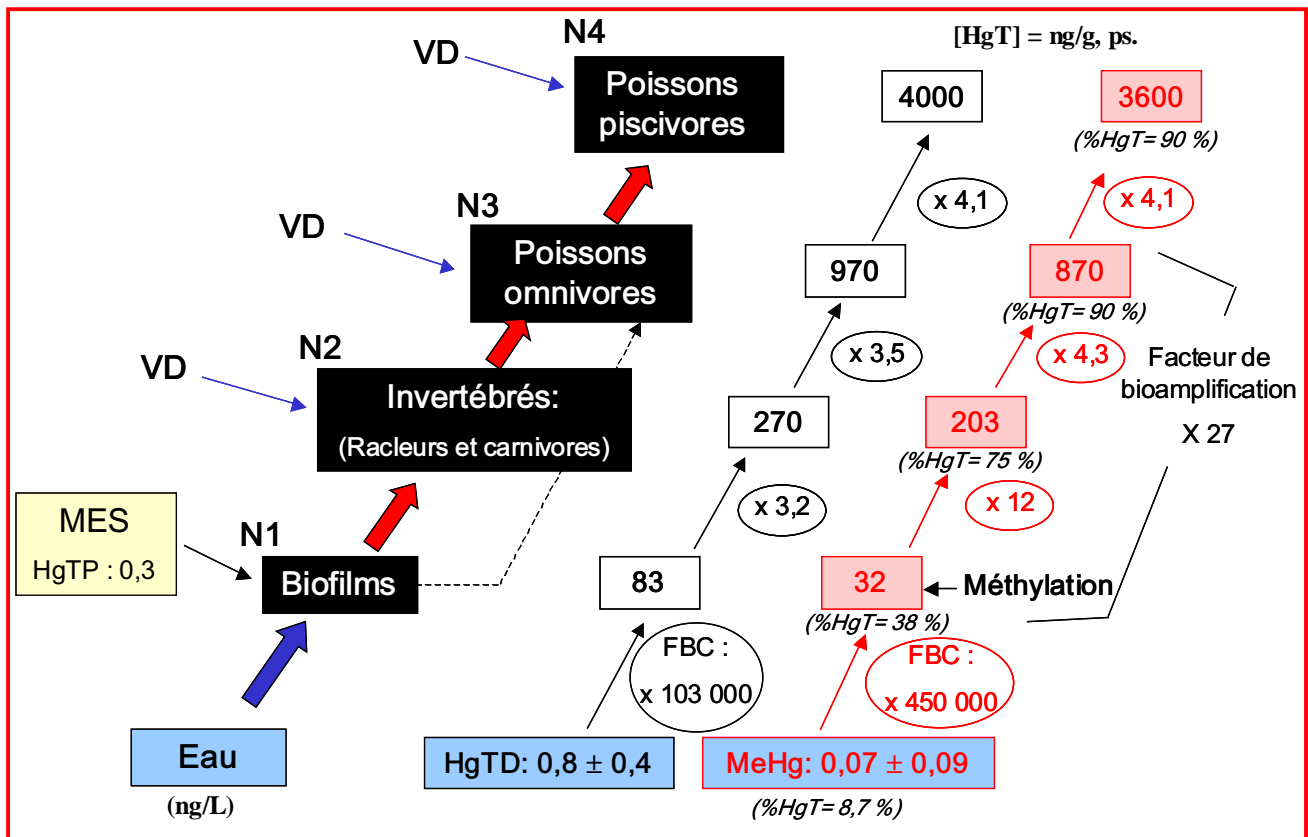


Figure 90 : Bilan quantitatif des niveaux d'accumulation en mercure total (HgT) et méthylmercure (MeHg) le long de la chaîne trophique benthique de la retenue.
 FBC : Facteur de bioconcentration ($[HgT]_{organismes}/[HgT]_{eau}$).
 FBA : Facteur de bioaccumulation ($[HgT]_{prédateurs}/[HgT]_{proies}$).
 VD : voie directe ; N : niveau trophique.

Cette approche quantitative met en évidence plusieurs résultats importants au regard des spécificités écotoxicologiques de la retenue de Petit Saut. Tout d'abord, un important facteur de bioconcentration est observé pour le MeHg entre les biofilms et la colonne d'eau : il est en

effet environ trois fois plus élevé que ceux déterminés pour le seston collecté en surface et à proximité de l'oxycline (450 000, 143 000 et 130 000, respectivement). Pour le HgT, les FBC sont du même ordre de grandeur (103 000, 142 000 et 125 000, respectivement). A l'image de ce qui a été observé dans la zone amont, ces résultats suggèrent l'existence d'une méthylation du mercure au sein même des tapis périphtiques.

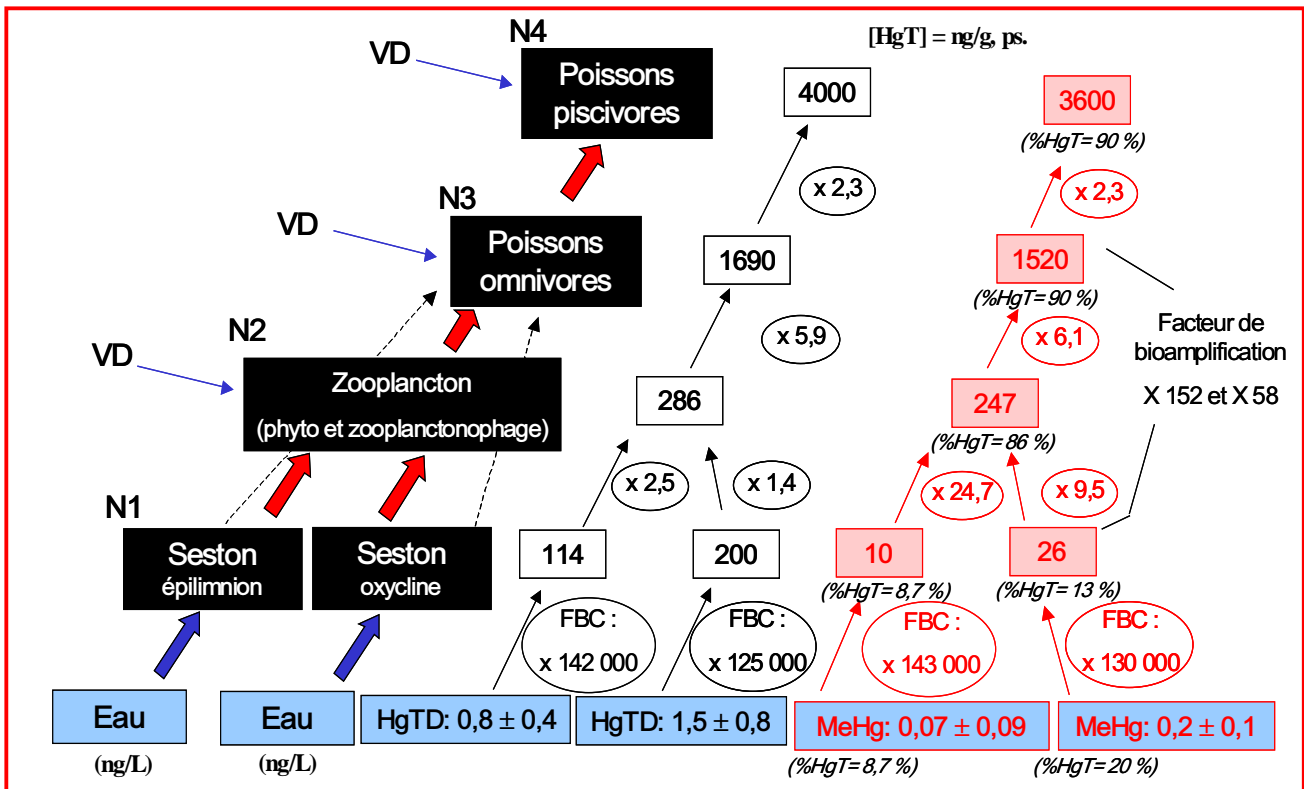


Figure 91: Bilan quantitatif des niveaux d'accumulation en mercure total (HgT) et méthylmercure (MeHg) le long de la chaîne trophique pélagique de la retenue.

FBC : Facteur de bioconcentration ($[\text{HgT}]_{\text{organismes}}/[\text{HgT}]_{\text{eau}}$).

FBA : Facteur de bioaccumulation ($[\text{HgT}]_{\text{prédateurs}}/[\text{HgT}]_{\text{proies}}$).

VD : voie directe ; N : niveau trophique.

A l'opposé, les facteurs de bioamplification entre les niveaux N3 et N1 sont plus élevés pour le réseau pélagique (58 à 152 contre 27 – Fig. 90 et 91). Cette différence peut être imputée à l'important facteur de bioaccumulation observé entre les poissons omnivores pélagiques (N3) et le zooplancton (FBA = 6,1). Le ratio élevé de la fraction méthylée du mercure contenue dans le zooplancton peut expliquer ce FBA. En effet, cette dernière représente plus de 85 % du métal contenu dans le zooplancton, alors qu'elle ne représente que 38 et 75% du mercure contenu respectivement dans les biofilms et les invertébrés benthiques. D'autre part, il faut noter que dans la retenue, les invertébrés benthiques sont dispersés sur les différents troncs et apparaissent beaucoup moins abondants que les invertébrés pélagiques. De ce fait, il se peut que la part des invertébrés contenus dans le bol alimentaire des poissons

omnivores des réseaux benthiques (N3) soit inférieure à celle des espèces pélagiques. Ce FBA élevé conduit à des concentrations en MeHg environ deux fois plus importantes au niveau des consommateurs secondaires (N3) du réseau pélagique par rapport au réseau benthique ; *in fine*, ces concentrations seraient responsables des niveaux d'accumulation en MeHg observés dans les poissons piscivores (3600 ng.g^{-1} , ps). A cet égard, il faut noter que le FBA calculé entre les niveaux N4 et N3 du réseau « benthique » est sûrement surestimé, une grande partie du MeHg accumulé par les poissons piscivores étant apporté par les proies pélagiques.

III- 3 : LE FLEUVE SINNAMARY A L'AVAL DU RESERVOIR DE PETIT-SAUT :

III- 3.1 : CARACTERISTIQUES ECOLOGIQUES DU BIOTOPE ET DES BIOCENOSSES DU FLEUVE A L'AVAL DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT.

III-3.1.a : Caractéristiques physico-chimiques.

De profondes différences ont été observées entre les paramètres physico-chimiques mesurés dans le fleuve Sinnamary à l'aval du barrage lors de nos différentes missions (2003 et 2004) et ceux reportés par le laboratoire Hydreco pour l'année précédant la mise en eau (1992 - Tableau 18). Le turbinage et le relargage à l'aval du barrage d'un mélange des eaux provenant majoritairement de l'hypolimnion de la retenue (cf. II-1.4), a entraîné une augmentation de la conductivité ($23,1$ en 1992 et $33,5 \mu\text{S.cm}^{-1}$ à la station « Passerelle » en 1992 ; $43,5$ en 2004 à la sortie des turbines), traduisant le passage au travers des turbines des éléments réduits produits dans l'hypolimnion de la retenue. Rappelons que l'oxydation de ces éléments, réalisée progressivement à l'aval du barrage, contribue à la chute de la concentration en oxygène dissous observée dans le fleuve suite à la mise en eau du réservoir (Richard, 1996). Les niveaux d'oxygène mesurés dans la zone aval demeurent toujours très nettement inférieurs à ceux reportés pour l'année 1992 et ce malgré la diminution des concentrations en éléments réduits et la construction des oxygénateurs. Soulignons également la présence à l'aval du barrage, de réactions d'oxydo-réduction du fer et du soufre, alimentées à la fois par les fortes concentrations en FeTD et en sulfures, issues des eaux hypolimniques du réservoir et par la ré-introduction artificielle de l'oxygène à la sortie du barrage. Nous verrons ultérieurement que ces réactions jouent un rôle important à l'égard du cycle biogéochimique du mercure.

	T (°C)	pH	Cond ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	O ₂ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	O ₂ (%)	Turbidité (NTU)	NH ₄ ⁺ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	PO ₄ ³⁻ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	FeD ²⁺ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Passerelle 1992	25.8	6.2	23.1	7.2	87	31.7	27.11	0.36	112
Amont oxygénateurs 2004	26.1	5.7	43.5	0.4	5	2.8	137.3	14.6	1290
Passerelle 2004	27.5	5.8	33.5	5.1	65	3.8	158.7	16.5	922
Kerenrock 2004	27.2	5.7	30.8	5.3	63	4.5	173.1	18.7	826
Vénus 2004	27.5	5.6	27.6	4.5	58	7.1	152.3	17.8	536
Pointe-Combi 2004	27.7	5.6	27.1	2.1	47	5.1	140.0	7.5	181

Tableau 18 : Paramètres physico-chimiques des différentes stations prospectées le long du fleuve Sinnamary à l'aval de la retenue (données Muresan et Dominique, 2005 ; Richard, 1992).

Moyennes des mesures effectuées ; n = 9.

Cond. : conductivité ; FeD²⁺ : fer dissous à l'état réduit.

(cf. Fig. 40 pour la localisation des stations).

Outre la diminution des concentrations en oxygène dissous, une chute de la turbidité des eaux a également été observée à l'aval, suite à la mise en place du barrage. Rappelons à cet égard qu'en 1992, les nombreuses matières en suspension (MES) produites par le site minier de Saint-Elie et transportées par les criques Leblond et Tigre (Fig. 31), en se déversant dans le fleuve Sinnamary, induisaient une augmentation de la turbidité (Richard, 1996). La construction de la retenue, en créant une zone tampon permettant la sédimentation des particules, entre ces différentes criques et le fleuve, a fortement limité ces apports de MES, entraînant ainsi une diminution de la turbidité (Tableau 18).

In fine, la physico-chimie des eaux du fleuve Sinnamary à l'aval du barrage apparaît fortement conditionnée par la qualité des eaux issues de la retenue et par l'oxygénation artificielle du milieu aquatique, *via* l'ensemble des réactions d'oxydo-réduction.

III- 3.1.b : Caractérisation des biocénoses.

III- 3.1.b.1 : La flore du fleuve Sinnamary à l'aval du barrage de Petit-saut.

A l'image de ce qui a été observé pour la retenue, à l'aval du barrage la flore aquatique du fleuve est exclusivement représentée par le seston et les biofilms, aucun macrophytes n'ayant été observé.

Le seston :

Les différentes études menées depuis la mise en place du barrage de Petit-Saut ont montré une corrélation significative entre les concentrations en chlorophylle a de la retenue et celles de la zone aval (Vaquer, 1997). De même, les assemblages bactériens observés dans le fleuve à l'aval immédiat du barrage (10 premiers km), sont similaires à ceux décrits pour la zone anoxique de la retenue (Dumestre, 2001). Signalons enfin que les études récentes menées par Junet et coll. (2004 et 2005) ont estimé à 24 et 14 tonnes les quantités d'algues *Chlorophyceae* et de bactéries autotrophes vertes de la famille des *Chlorobiaceae*, exportées annuellement de la retenue vers la zone aval du fleuve Sinnamary. Ces résultats démontrent le caractère exogène du seston présent à l'aval du barrage de Petit-Saut : il est issu de la retenue et dérive du barrage jusqu'à l'océan, plus ou moins rapidement en fonction du débit turbiné par la centrale. Notons également qu'outre les régimes hydrologiques, la turbidité des eaux du fleuve, en freinant la diffusion de la lumière dans la colonne d'eau, inhibe tout développement important de producteurs primaires (Vaquer, 1997).

En plus de ces organismes phytoplanctoniques, une importante fraction inorganique, issue de la précipitation du fer réduit exportée par la retenue (7000 t/an – donnée Hydreco), est retrouvée dans le seston de la zone aval du fleuve Sinnamary.

Les biofilms :

L'étude des biofilms sur la zone aval a été menée en suivant le même protocole que celui mis en place dans la retenue et présenté dans le chapitre II de ce mémoire (cf.II-2.1.a). Des substrats artificiels ont été placés aux différentes stations localisées le long du fleuve, entre le barrage et la zone aval de l'estuaire (cf. Fig. 39). Dans cette zone, les tapis périphytiques collectés à l'aide des substrats artificiels, diffèrent notablement de ceux récoltés dans la retenue. Les observations microscopiques ont montré la présence d'un nombre restreint d'algues, la totalité étant des taxons unicellulaires. Autour de ces algues, une importante matrice ferrugineuse a été observée. Par ailleurs, de très faibles fractions de carbone organique ont été mesurées dans ces biofilms (entre 6 et 20 % de la biomasse sèche), les plus faibles valeurs ayant été observées dans les biofilms de la station "Passerelle", située à l'aval immédiat des oxygénateurs.

Au sein de cette faible fraction organique, les analyses des différents pigments nous ont permis d'identifier les différents organismes photosynthétiques présents dans les biofilms et difficilement identifiables au microscope.

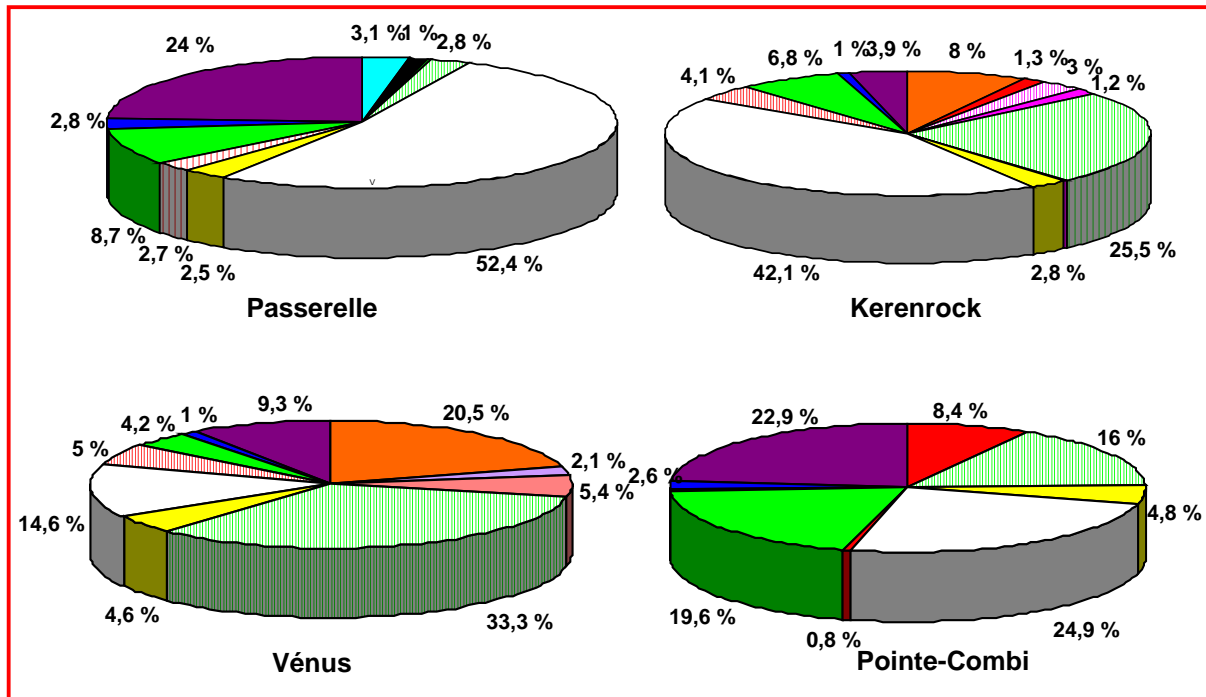


Figure 92 : Contribution relative à la biomasse pigmentaire des différents pigments identifiés dans les biofilms collectés dans le fleuve en aval de la retenue de Petit-Saut.

- | | |
|----------------------------------|--|
| ■ : Fucoxanthine | ■ : Chlorophylle b |
| ■ : 19'hex-fucoxanthine | □ : Chlorophylle a |
| ■ : Néaxanthine | ■ : Phéophytine b |
| ■ : Diadinoxanthine | ■ : Allomères des Bactériochlorophylles d et c |
| ■ : Violaxanthine | ■ : β-carotène |
| ■ : Lutéine | ■ : Phéophytine a |
| ■ : Bactériochlorophylles d et c | ■ : Scytonémine |

Outre la chlorophylle a, pigment ubiquiste du règne végétal et sa forme de dégradation la phéophytine a, qui représentent une part importante de la biomasse pigmentaire identifiée (Fig.78), plusieurs pigments accessoires, ainsi que des pigments bactériochlorophylliens, ont été retrouvés dans les biofilms. Au niveau de la station « Passerelle », la chlorophylle b et la lutéine, caractéristiques des *Chlorophyceae*, ainsi que les bactériochlorophylles d et ses allomères, typique des *Chlorobiaceae* de la retenue, sont retrouvées au sein des biofilms. La présence de ces pigments suggère qu'une partie du pico et nanophytoplancton issu du réservoir, se retrouve piégé dans les épais tapis périphytiques de cette zone. Par ailleurs, les bactériochlorophylles et leurs allomères apparaissent jouer un rôle important dans la biomasse pigmentaire des biofilms de la zone intermédiaire du fleuve (Kerenrock et Vénus), où elles représentent environ 25 à 34 % des pigments identifiés (Fig. 92). Au côté des pigments caractérisant les organismes issus de la retenue, de la scytonémine typique des *Cyanophyceae* est observée à la station passerelle. Ces algues disparaissent rapidement de la composition des biofilms du fleuve et ne sont pas retrouvées dans les sites échantillonnés en aval. A partir de 182

la station Kerenrock, de nouveaux pigments font leur apparition : la fucoxanthine des Diatomées, diadinoxanthine des Dinophycées, la 19'hexanoylefucoxanthine et 19'butanoylefucoxanthine des flagellés autotrophes. L'apparition de ces nouveaux organismes suggère un ensemencement du fleuve depuis les petites criques avoisinantes, mais aussi probablement *via* les remontées marines.

Les rapports des isotopes stables du carbone mesurés dans les différents biofilms collectés le long du fleuve à l'aval du barrage, sont à l'image de ce qui a été observé dans la retenue, fortement influencés par la présence des bactéries méthanotrophes. La diminution progressive des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ de la station « passerelle » à la station « Vénus » (Fig. 93), indique une contribution croissante de ces bactéries dans la composition des biofilms de la zone aval du fleuve Sinnamary. Il faut souligner que ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par Dumestre (2000), dont les mesures de l'activité respiratoire des bactéries méthanotrophes montraient une activité maximale de ces dernières au voisinage de la station « Vénus ». A la station Pointe-Combi, fortement influencée par les eaux marines, le $\delta^{13}\text{C}$ est plus élevé (-27,7 ‰) et se rapproche du $\delta^{13}\text{C}$ caractéristique des eaux de l'Amazonie (-25,5 ‰), qui une fois dans l'océan, remontent le long des côtes guyanaises et pénètrent dans le fleuve Sinnamary à marée haute (Junet et al., 2005).

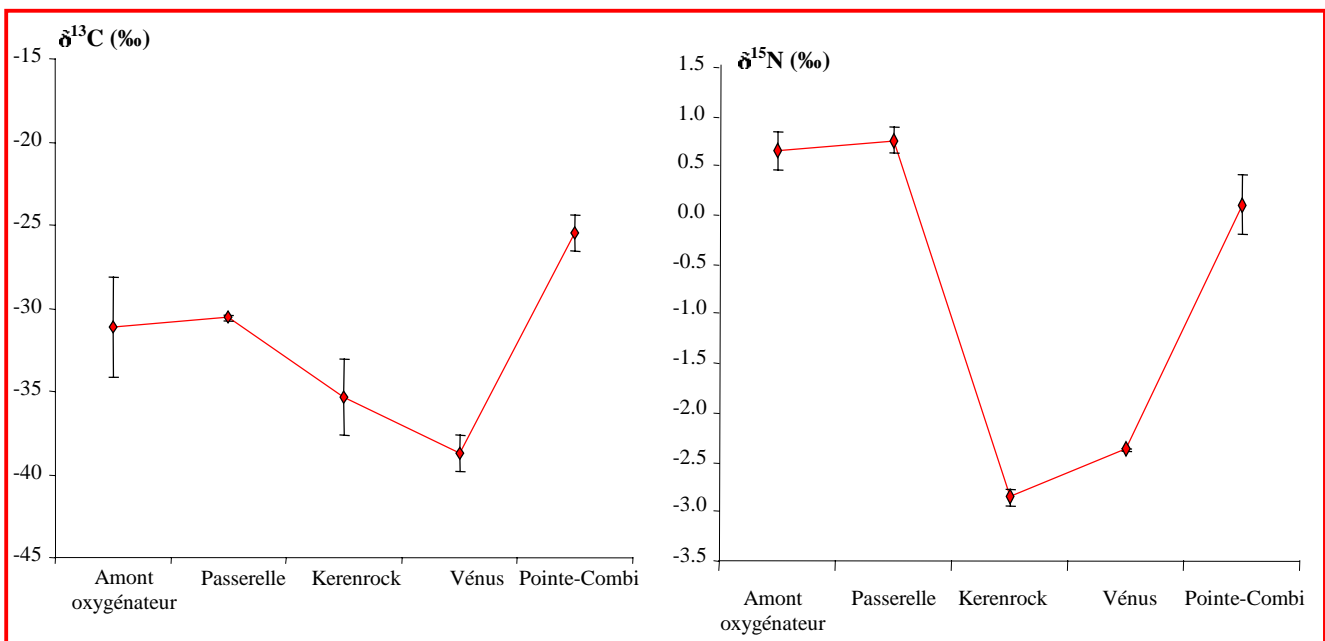


Figure 93 : Profil longitudinal des rapports des isotopes stables du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) et de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) mesurés dans les biofilms collectés à l'aide de substrats artificiels le long du fleuve Sinnamary à l'aval de la retenue de Petit-Saut.

Moyennes \pm erreurs standards ; n = 3.

Les $\delta^{15}\text{N}$ mesurés dans les biofilms des différentes stations sont très faibles (Fig. 93). Les valeurs les plus basses sont reportées pour les biofilms des stations Kerenrock et Vénus,

situées dans la partie intermédiaire du fleuve (-2,9 et -2,4 respectivement). Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ces faibles valeurs : (i) au niveau des stations les plus proches du barrage (« Amont oxygénateur » et « Passerelle »), la réintroduction dans le milieu aquatique *via* les oxygénateurs d'azote atmosphérique, dont le $\delta^{15}\text{N}$ est proche de zéro, et la présence de *Cyanophyceae* dans les biofilms, pourraient être à l'origine de la fixation de diazote atmosphérique ; (ii) dans les stations situées à mi-chemin sur le fleuve, la reminéralisation de la matière organique en provenance de la retenue, déjà hautement dégradée, peut générer de l'azote inorganique dissoute avec un $\delta^{15}\text{N}$ faible, qui, incorporée par les végétaux, abaisserait leur $\delta^{15}\text{N}$ (Kendall et al., 2001).

En conclusion, dans le fleuve à l'aval du barrage, les biofilms apparaissent fortement influencés par les matières en suspension et les minéraux dissous en provenance du réservoir. Le seuil oxygénant, en réintroduisant de l'oxygène dans le milieu aquatique, déclenche dans les premiers kilomètres du fleuve, une série de réactions à l'origine de la formation des biofilms : oxydation du fer II en fer III / co-précipitation du fer III et des organismes planctoniques issus de la retenue. Au fur et à mesure de sa progression vers l'océan, le fleuve reçoit les apports de différentes criques, dont les algues viennent participer à la formation des biofilms.

III- 3.1.b.2 : Les invertébrés du fleuve Sinnamary à l'aval du barrage de Petit-Saut.

Les invertébrés pélagiques :

A l'image du seston dans la zone aval du barrage, la faune pélagique est constituée d'organismes méso-zooplanctoniques provenant de la retenue et en situation de dérive suite à leur passage au travers des turbines. Notons que les conditions écologiques du fleuve (hydrologie, ressources nutritives, ...) ne permettent pas la poursuite du cycle biologique du zooplancton. De manière imagée, le fleuve Sinnamary peut être comparé à un « tuyau » véhiculant les organismes en dérive, du barrage jusqu'au système estuarien et à l'océan. Signalons également que dans cette zone, le zooplancton se retrouve rapidement mélangé aux "flocs" néoformés, flocs probablement constitués en majorité par des oxy-hydroxydes de fer.

Les invertébrés benthiques :

Les perturbations écologiques engendrées par la mise en place de l'ouvrage (colmatage des substrats, fluctuation des concentrations en oxygène dissous, ...), ont fortement réduit la

biodiversité benthique du fleuve à l'aval du barrage. Les larves de *Chironomidae* évoluant sur les substrats solides et se nourrissant à partir des biofilms très épais, représentent le seul taxon retrouvé dans les nombreux prélèvements que nous avons effectués à proximité du barrage (stations "Passerelle" et "Kerenrock"). Notons toutefois la réapparition de quelques larves d'Ephéméroptères dans la seconde partie du transect aval (stations "Vénus" et "Pointe Combi"). L'étude approfondie de ces communautés, qui en milieu non perturbé dominent les assemblages benthiques guyanais (Fossati et al., 2003 ; Horeau, 1996), a permis de caractériser les principaux impacts du barrage sur les communautés d'invertébrés benthiques endogènes du fleuve. Rappelons que la structure des communautés larvaires d'insectes aquatiques est étroitement dépendante de la qualité physico-chimique du milieu (Tachet et al., 2003), toutes perturbations naturelles ou anthropiques des paramètres abiotiques affectant cette dernière. Signalons également qu'aucune zonation "naturelle" amont-aval des fleuves guyanais, susceptible d'influer sur la structure des communautés, n'a été mise en évidence.

L'analyse comparative des communautés d'Ephéméroptères collectées en 1992 et en 2004, dans différentes stations du fleuve Sinnamary (Takari-Tanté, Passerelle et Vénus –Fig. 39), couplée à une analyse multivariée prenant en compte les variables abiotiques du milieu, nous a permis : (i) d'étudier les potentielles modifications de structure survenues suite à la mise en eau de la retenue ; (ii) d'établir des relations avec les principales perturbations physico-chimiques générées par l'ouvrage.

La totalité des 21 genres d'Ephéméroptères collectés dans le fleuve Sinnamary et des 8 variables abiotiques étudiées (température, turbidité, oxygène dissous, conductivité, fer dissous, NH_4^+ , PO_4^{3-} , pH) ont été appréhendés par une analyse en composantes principales (ACP -Fig. 94). Dans ce type d'analyse, la projection des variables résume la structure des corrélations existantes entre ces mêmes variables. Dans notre analyse que la projection sur les deux premiers axes représente plus de 50 % de la variabilité totale, traduisant ainsi une bonne représentation de l'ensemble des données. Sur l'axe 1, l'ensemble des variables ont un rôle discriminant sur la répartition des taxons. Cet axe permet d'opposer deux jeux de variables quantitatives : oxygène-turbidité-pH d'une part (partie négative de l'axe 1), et température-concentrations en éléments dissous (NH_4^+ , FeTD, PO_4^{3-})-conductivité d'autre part (partie positive de l'axe 1). Il est intéressant de noter que la projection des différents individus (stations et taxons) le long de cet axe, est fortement influencée par la concentration en oxygène du milieu. La projection de ces variables sur le deuxième axe, permet de distinguer une contribution plus importante de la variable turbidité (Fig. 94).

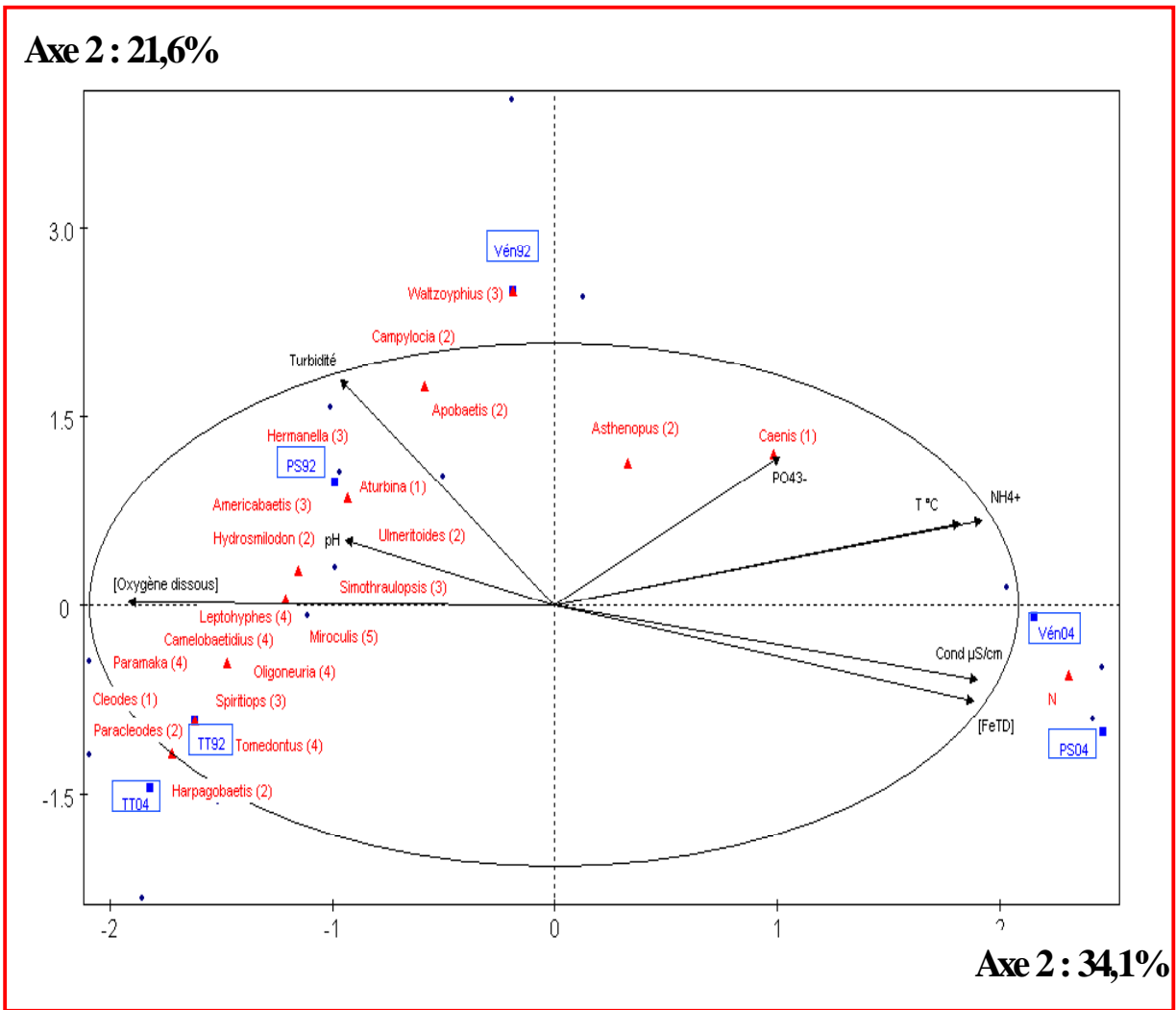


Figure 94 : Projections de l'ensemble des variables qualitatives (taxons) et quantitatives (variables abiotiques) sur le plan défini par les deux premiers axes de l'analyse en composantes principales (ACP) menée à partir de l'ensemble des variables physico-chimiques du fleuve Sinnamary à l'amont et à l'aval de la retenue de Petit-Saut en 1992 et 2004. ▲ : genres d'Ephéméroptères (21) ; ■ : Stations (TT 92 et TT 04 : Takari-Tanté en 1992 et 2004 ; PS 92 et PS 04 : Passerelle en 1992 et 2004 ; Vén 92 et 04 : Vénus en 1992 et 2004).

Trois groupes de stations se distinguent (Fig. 94 : (i) sur la gauche du plan, les stations « Takari-Tanté 1992 et 2004 », « Passerelle » et « Vénus 1992 ». Ces stations sont associées à de bonnes conditions d'oxygénation ($6,9$ à $7,2 \text{ mg.L}^{-1}$) et à de faibles concentrations en éléments minéraux ($20,2 \pm 5$; $0,5 \pm 0,1$ et $37,9 \pm 2,5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ en moyenne, pour NH_4^+ , PO_4^{3-} et FeTD, respectivement) ; (ii) à l'extrémité droite du plan sont isolées les stations « Passerelle 2004 » et « Vénus 2004 », caractérisées par des concentrations élevées en éléments azotés et FeTD (155 ± 3 ; $729 \pm 193 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ en moyenne, respectivement), ainsi que par de faibles niveaux d'oxygénation ($4,8 \pm 0,3 \text{ mg.L}^{-1}$) ; (iii) l'axe 2 du plan de projection permet de discriminer en deux ensembles distincts la station « Takari-Tanté 1992 et 2004 », caractérisée par une turbidité faible ($12 \pm 0,8 \text{ NTU}$) et les stations « Passerelle 1992 » et « Vénus 1992 », présentant une turbidité nettement plus élevée ($32,3 \pm 0,5 \text{ NTU}$).

La projection des différents taxons sur ce même plan met en évidence des assemblages d'Ephéméroptères bien diversifiés dans le groupe composé par la station « Takari-Tanté 1992 et 2004 ». Rappelons que lors de l'étude spécifique de la zone amont (cf. III-1.2), aucune perturbation majeure n'avait été observée tant dans les conditions abiotiques que dans les assemblages d'invertébrés benthiques, entre les périodes pré et post mise en eau (1992 et 2004). D'autre part, si on se réfère à la classification des différents genres d'Ephémères établie sur la base des critères de polluo-sensibilité (Dominique et al., 2000 ; Orth et al., 2000 – Tableau 19), ce groupe est caractérisé par la présence de plusieurs taxons polluo-sensibles (5)²⁵ (e.g. : *Miroculis*, *Tomodontus*, *Leptoxyphes*, *Camelobaetidius*, ...), traduisant une bonne qualité de l'eau. Les stations « Passerelle » et « Vénus » en 1992, associées à de fortes valeurs de turbidité générées par les importants rejets de MES en provenance du site orpaillé de Saint-Elie (cf. III-2.1.a), sont caractérisées par un nombre plus faible de taxons, tous assez (3) à peu (2) polluo-sensibles (e.g. : *Apobaetis*, *Hermanella*, *Aturbina*, ...). Notons également le remplacement successif, conjointement à l'augmentation de la turbidité, du pH et des éléments réduits (PO_4^{3-} et NH_4^+), des taxons assez polluo-sensibles (3) (*Hermanella*, *Americabaetis*, ...), par des taxons plus tolérants vis-à-vis de ces paramètres (*Campylocia*, *Apobaetis* - Fig. 94). Le troisième groupe, formé par les stations « Aval-oxygénateurs » et « Vénus en 2004 », soumis aux conditions abiotiques générées par la mise en place de l'ouvrage hydroélectrique, est associé à seulement deux taxons : *Asthenopus* et *Caenis*, respectivement peu (2) et très peu (1) polluo-sensibles. Parmi l'ensemble des modifications physico-chimiques induites par la construction du barrage, plusieurs apparaissent limitantes

²⁵ (5) : score individuel traduisant la polluo-sensibilité des différents taxons d'Ephéméroptères guyanais : 1 = très peu polluo-sensible ; 2 = peu polluo-sensible ; 3 = assez peu polluo-sensible ; 4 = polluo-sensible et 5 = très polluo-sensible.

pour le développement des Ephéméroptères : par exemple, de nombreux taxons ne supportent pas de faibles concentrations en oxygène dissous (Tachet et al., 2003). Toutefois, il est important de noter dans le cas du fleuve Sinnamary, que la station « Passerelle » est caractérisée par un niveau d'oxygénation supérieur à celui de la station « Vénus », où une réapparition des Ephéméroptères est observée. Si on se reporte au second axe du plan de l'ACP, les deux stations du tronçon aval du fleuve en 2004, peuvent être discriminées à partir de leurs concentrations respectives en FeTD : la station « Passerelle », située à proximité du barrage, présente des concentrations environ deux fois plus importantes que celles reportées pour la station « Vénus » (922 et 536 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivement). Ces résultats originaux mettent en évidence l'effet néfaste de l'énorme charge en FeTD issue de l'hypolimnion du réservoir (estimation : 7000 t/an), sur les communautés d'Ephémères : l'oxydation et la précipitation du FeTD, dans les premiers kilomètres du fleuve à l'aval du barrage, forment d'épais tapis recouvrant la totalité des substrats (cf.III-3.2.1.b.2), contribuant à la disparition des taxons polluo-résistants. Ce phénomène de précipitation a déjà été incriminé dans l'altération des communautés benthiques vivant dans des eaux de drainage de mines nord américaines. Les études menées par la suite dans ces cours d'eau, ont démontré que le colmatage des différents substrats, habitats et lieux de nutrition des larves benthiques, était à l'origine de la disparition des principaux taxons d'invertébrés ; seules les larves de *Chironomidae* sont capables d'évoluer dans de telles conditions (Roback, 1969 ; Kimmel, 1983). Signalons également que des études ont mis en évidence une altération du système respiratoire branchial des invertébrés, en relation directe avec la formation de ces précipités (Koryack, 1997). Notons à cet égard que dans le fleuve Sinnamary, les genres d'Ephémères retrouvés à la station « Vénus » en 2004, possèdent des adaptations morphologiques et/ou un mode de vie qui leur permettent d'éviter, du moins partiellement, le colmatage de leurs branchies et d'évoluer dans des milieux relativement pauvres en oxygène : le genre *Caenis* est caractérisé par la différenciation de sa première paire de branchies en opercule branchial protecteur et aérateur ; le genre *Asthenopus* possède des ramifications branchiales permettant une extraction accrue de l'oxygène dissous dans l'eau.

Score individuel	40 unités opérationnelles
1	Très peu polluo-sensibles (4 U.O.) <i>Caenis</i> <i>Callibaetis</i> <i>Aturbina</i> <i>Cleodes</i>
2	Peu polluo-sensibles (10 U.O.) <i>Asthenopus</i> <i>Leentvaaria</i> <i>Campsurus</i> <i>Apobaetis</i> <i>Bessierus</i> <i>Harpagobaetis</i> <i>Hydrosmilodon</i> <i>Paracleodes</i> <i>Campylocia</i> <i>Ulmetroides</i>
3	Assez polluo-sensibles (8 U.O.) <i>Hexagenia</i> <i>Americabaetis</i> <i>Tricorythodes</i> <i>Hermanelle sensu lato</i> <i>Spiritiops</i> <i>Simothraulopsis</i> <i>Waltzoyphius</i> <i>Terpides</i>
4	Polluo-sensibles (11 U.O.) <i>Brachycercus</i> <i>Microphlebia</i> <i>Leptohyphes</i> <i>Camelobaetidius</i> <i>Fittkaulus</i> <i>Tomedontus</i> <i>Hagenulopsis</i> <i>Zelusia</i> <i>Oligoneuriidae</i> <i>Paramaka</i> <i>Oligoneuria</i>
5	Très polluo-sensibles (7 U.O.) <i>Coryphus</i> <i>Miroculis</i> <i>Adrebotus</i> <i>Thraulodes</i> <i>Cryptonympha</i> <i>Guajirolus</i> <i>Rivudivia</i>

Tableau 19 : Ephéméroptères de Guyane française : unités opérationnelles (U.O.) et leurs scores individuels (d'après Dominique, 2000 ; actualisé).

²⁰ (5) : score individuel traduisant la polluo-sensibilité des différents taxons d'Ephéméroptères guyanais : 1 = très peu polluo-sensible ; 2 : peu polluo-sensible ; 3 : assez peu polluo-sensible ; 4 : polluo-sensible et 5 : très polluosensible.

III- 3.1.b.3 : Les communautés de poissons du fleuve Sinnamary à l'aval de la retenue de Petit-Saut.

L'étude des communautés piscicoles dans le fleuve Sinnamary à l'aval du barrage (Tableau 20), met en évidence l'apparition de nouveaux taxons (*Arius couma*, *Geophagus surinamensis*, *Tarpon atlanticus*, ...), fréquemment retrouvés dans la zone basse des cours d'eau guyanais (Planquette et al., 1996).

Hormis l'apparition de ces nouveaux taxons, la structure générale des assemblages est similaire à celle observée dans la retenue : les espèces dominantes sont toujours *Curimata cyprinoides* et *Triportheus rotundatus* (27,9 et 15,6 %, respectivement) et l'omnivorie et la détritivorie sont les deux habitudes alimentaires les plus fréquemment observées (40,3 et 32,6 %, respectivement – Fig. 95). Notons également que le déclin des espèces herbivores, déjà amorcé dans le réservoir, est amplifié à l'aval du barrage : aucun poisson herbivore n'a été pêché lors des différentes campagnes effectuées en compagnie du laboratoire Hydreco, sur le

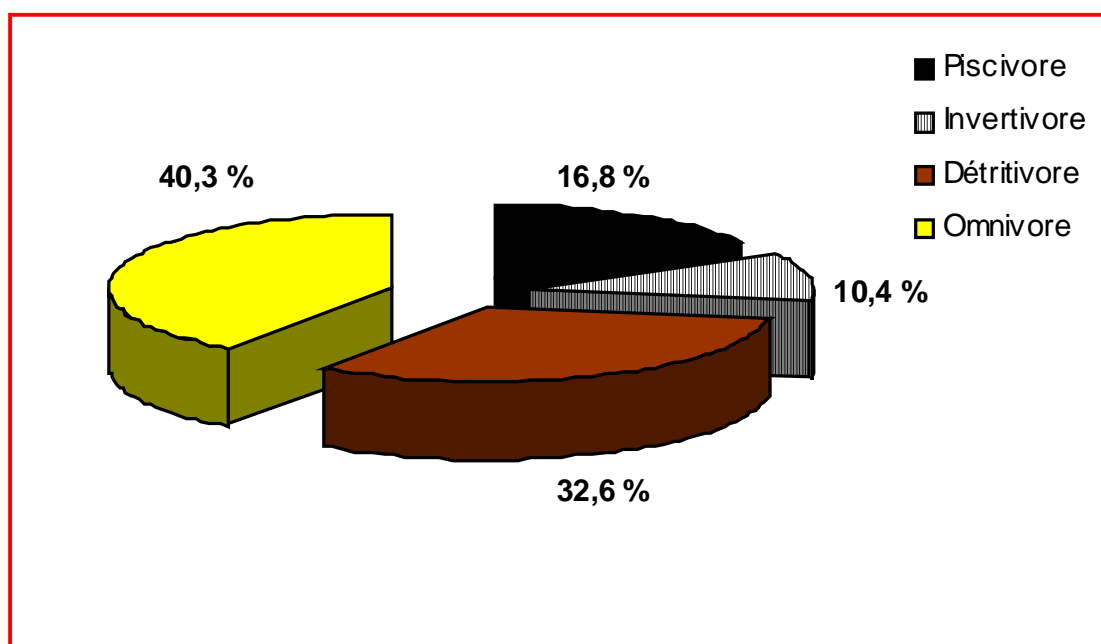


Figure 95 : Diagramme de répartition des fréquences d'occurrence des différents groupes trophiques de poissons collectés dans le fleuve Sinnamary à l'aval du réservoir de Petit-Saut en mars 2003.

Ordre	Famille	Espèces et auteurs	N	F	Habitudes alimentaires (De Mérona et al., 2003 ; Planquette et al., 1996)
Characiformes	<i>Anostomidae</i>	<i>Leporinus fasciatus</i> (Bloch, 1974)	8	5,4	Omnivore
		<i>Leporinus friderici</i> (Bloch, 1794)	7	4,7	Omnivore
		<i>Leporinus granti</i> (Eigenmann, 1912)	3	2,1	Omnivore
	<i>Characidae</i>	<i>Acestrorhyncus microleptus</i> (Menezes, 1969)	3	2,1	Piscivore
		<i>Astyanax bimaculatus</i> (Linné, 1858)	4	2,7	Détritivore
		<i>Bryconops caudomaculatus</i> (Günther, 1869)	5	3,4	Invertivore
		<i>Charax pauciradiatus</i> (Günther, 1864)	10	6,8	Piscivore
		<i>Poptella brevispina</i> (Reis, 1989)	4	2,7	Omnivore
		<i>Triportheus rotundatus</i> (Schomburgk, 1841)	23	15,6	Omnivore
		<i>Curimata cyprinoides</i> (Linné, 1758)	41	27,9	Détritivore
	<i>Erythrinidae</i>	<i>Hoplias aimara</i> (Valencienne, 1840)	6	4,1	Piscivore
		<i>Hoplias malabaricus</i> (Bloch, 1794)	1	0,7	Piscivore
	Elopiiformes	<i>Megalopidae</i>	<i>Tarpon atlanticus</i> (Cuvier et Valenciennes, 1846)	1	0,7
Perciformes	<i>Cichlidae</i>	<i>Cichlasoma bimaculatum</i> (Linné, 1758)	1	0,7	Omnivore
		<i>Geophagus surinamensis</i> (Bloch, 1791)	9	6,1	Omnivore
		<i>Satanoperca aff. Jurupari</i> (Heckel, 1840)	2	1,3	Omnivore
Siluriformes	<i>Ariidae</i>	<i>Arius couma</i> (Valenciennes, 1839)	10	6,8	Invertivore
	<i>Loricariidae</i>	<i>Hypostomus gymnorhynchus</i> (Norman, 1926)	2	1,4	Détritivore
	<i>Pimelodidae</i>	<i>Pimelodella cristata</i> (Müller et Troschel, 1848)	1	0,7	Omnivore
<i>Pimelodus ornatus</i> (Kner, 1858)		3	2,1	Piscivore	

Tableau 20 : Inventaire faunistique et habitudes alimentaires des différentes espèces de poissons capturées en mars 2003, dans le fleuve Sinnamary à l'aval du réservoir hydroélectrique de Petit-Saut (échantillonnage et détermination systématique réalisés avec l'aide du Laboratoire Hydreco – R. Vigouroux et coll.).

N : effectifs collectés- F : fréquence d'occurrence (%).

fleuve Sinnamary à l'aval du barrage, cela malgré la réapparition dans cette zone du fleuve de la végétation terrestre rivulaire.

A l'image de la retenue, la nouvelle distribution des ressources nutritives de la zone aval, dominée par les détritiques de nature organique et le plancton pélagique issus du réservoir,

a favorisé le maintien des poissons omnivores et le développement important des poissons détritiformes.

En résumé, les différentes études taxonomiques et écologiques menées au niveau du fleuve à l'aval du réservoir hydroélectrique de Petit Saut, mettent en évidence de profondes modifications subséquentes à la construction de l'ouvrage.

A l'image de la retenue, une composante pélagique est apparue dans le fleuve. Cette dernière est essentiellement composée par des organismes issus du réservoir (seston et zooplancton), en dérive vers l'estuaire. Nos analyses ont également montré la présence de ces organismes dans la partie organique des biofilms de la zone aval, suggérant que la partie organique de l'épais tapis ferrugineux résultant de la précipitation des floccs néoformés, est constituée à partir des microorganismes et algues issus de la retenue. Ces organismes constituent la base du réseau trophique benthique détritiforme du fleuve à l'aval du barrage où les larves de chironomes sont devenues les seuls organismes consommateurs secondaires dans les stations situées à proximité de l'ouvrage.

*La mise en place de ce réseau trophique détritiforme a modifié la structure des communautés piscicoles du fleuve. En effet, un tel réseau a favorisé le développement des poissons détritiformes et inversement, entraîné la disparition de certains taxons spécialisés, tels le poisson herbivore *M. ternetzi*.*

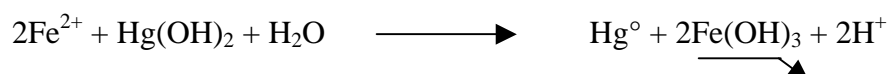
III- 3.2 : ANALYSES DES CONCENTRATIONS EN HgT ET MeHg DANS LE BIOTOPE ET LES DIFFÉRENTES COMPOSANTES BIOCENOTIQUES DU FLEUVE SINNAMARY A L'AVAL LA RETENUE DE PETIT-SAUT.

III- 3.2.a : Cycle biogéochimique du mercure.

A l'image de la totalité des paramètres physico-chimiques, le cycle géochimique du mercure dans le fleuve Sinnamary à l'aval de la retenue de Petit-Saut est fortement influencé par la qualité des eaux turbinées, issues de l'hypolimnion. Rappelons que la retenue exporterait entre 12 et 16 kg/an de HgT vers le fleuve Sinnamary, dont 1,3 à 2,7 kg sous forme méthylée et majoritairement particulaire (75% du MeHg exporté est associé à la fraction $> 0,45 \mu\text{m}$), contribuant ainsi à maintenir des concentrations en HgT et MeHg similaires à celles reportées pour l'hypolimnion anoxique du réservoir.

Quelques mètres à l'aval du barrage, le dégazage des éléments dissous, les réactions d'oxydo-réduction, de dissolution et de précipitation, induites par le passage des eaux sur le

seuil oxygénant influencent fortement le devenir du mercure, plus précisément du MeHg, au sein du fleuve Sinnamary. Cet ouvrage, qui a pour principale fonction la réoxygénation des eaux du fleuve (Richard, 1996 ; Gally-Lacaux, 1997), induit une chute de 20% et 40 % des concentrations en mercure gazeux dissous (DGM) et réactif (HgR), *via* un dégazage vers l'atmosphère (Muresan, 2005). Notons toutefois que les concentrations similaires en HgT et HgTD mesurées en amont des oxygénateurs et en aval (Tableau 21 et Fig. 96), indiquent que l'exportation vers l'atmosphère du DGM et du HgR, n'influence pas de manière significative le flux global de mercure à l'aval du seuil (Muresan, 2005). Soulignons également l'existence d'une réduction abiotique du mercure dans le fleuve à l'aval de cette zone (Peretyazhko et al., 2005), catalysée par l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} selon la réaction :



La quantité de mercure réduit de manière abiotique a été estimée à 0,35 kg/an pour les 30 premiers kilomètres du fleuve à l'aval de la retenue (entre les stations « Barrage » et « Kerenrock » : cf. Fig. 39), dont environ les deux tiers (0,23 kg) seraient transférés vers l'atmosphère et un tiers (0,12 kg) seraient ré-oxydés par la matière organique (Muresan, 2005). Ces résultats montrent que les processus de réduction et d'exportation du mercure vers l'atmosphère, reportés dans la littérature comme des facteurs contribuant à la limitation de l'exposition des biocénoses aquatiques au mercure (Rolfhus et Fitzgerald, 2001), sont quantitativement très peu importants dans le fleuve Sinnamary à l'aval de la retenue, où seulement 1,5 % du mercure exporté serait « dégazé » vers l'atmosphère.

Stations	HgT (ng.L ⁻¹)	HgTD (ng.L ⁻¹)	HgTP (ng.g ⁻¹)	MeHgD (ng.L ⁻¹)	MeHgP (ng.g ⁻¹)
Amont	2,6 ± 1	1,6 ± 0,4	150 ± 130	0,3 ± 0,16	56 ± 20
oxygénateur	[0,7 – 5,6]	[0,1 – 2,1]	[6 – 660]	[0,02 – 0,68]	[5 – 64]
Fleuve Sinnamary	2,6 ± 0,6	1,2 ± 0,4	120 ± 40	0,4 ± 0,18	44 ± 26
Aval	[1,2 – 3,4]	[0,3 – 2,1]	[40 – 500]	[0,05 – 0,89]	[11 – 118]

Tableau 21 : Concentrations moyennes en mercure total (HgT), mercure total dissous (HgTD) et particulaire (HgTP), méthylmercure dissous (MeHgD) et particulaire (MeHgP), mesurées dans le fleuve Sinnamary au niveau du chenal de fuite en amont des oxygénateurs et dans le fleuve en aval (moyennes des valeurs mesurées dans les 8 stations situées le long du fleuve). Moyennes ± erreurs standards; entre crochet : valeurs minimales et maximales (d'après Muresan, 2006).

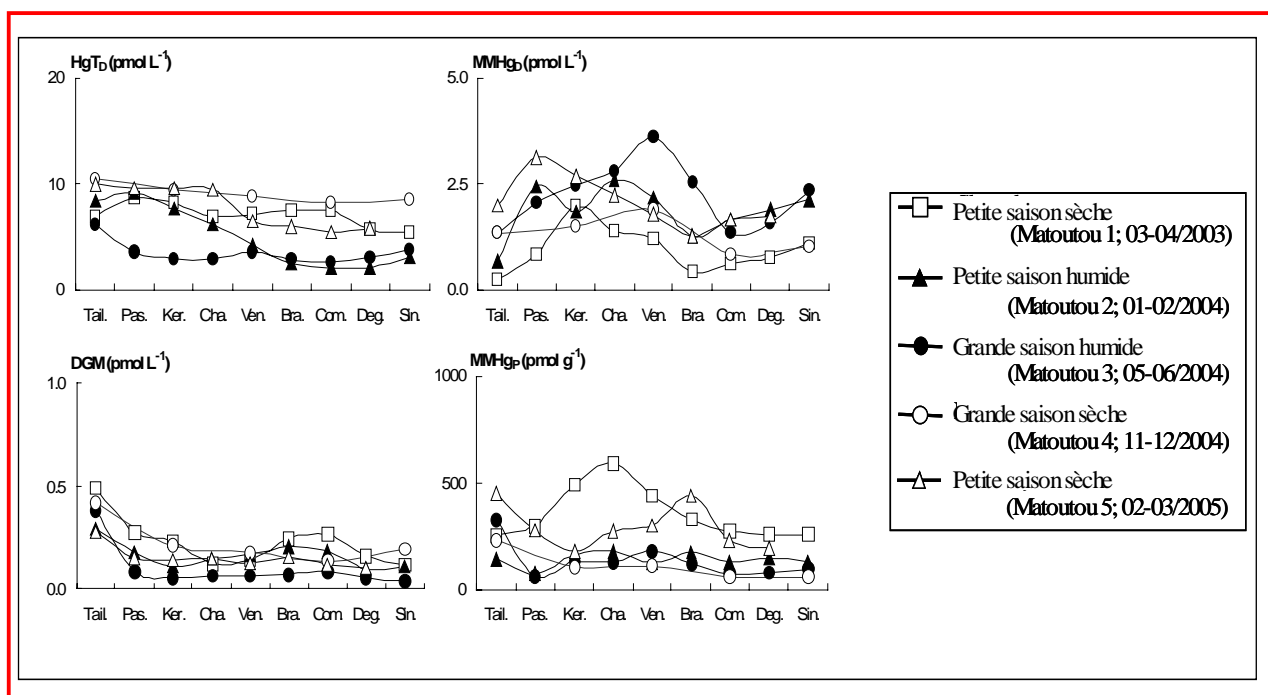


Figure 96 : Evolution des concentrations du mercure total dissous (HgTD) et mercure gazeux dissous (DGM), ainsi que du méthylmercure total dissous (MeHgD) et particulaire (MeHgP), le long du transect : Amont oxygénateur/village de Sinnamary (données Muresan, 2006).
1 pmol = 200 pg Hg.

Outre ces phénomènes de dégazage, un ensemble de réactions chimiques influence le devenir du mercure dans la zone aval et apparaissent liées à la présence du seuil oxygénant. A la sortie des turbines, la concentration moyenne du MeHg dans la fraction dissoute de la colonne d'eau est de 0,3 ng.L⁻¹, la concentration en MeHg de la fraction particulaire étant de 56 ng.g⁻¹ (ps). Consécutivement au passage des oxygénateurs, une chute des concentrations en MeHgP est observée, alors qu'au contraire celles en MeHgD augmentent (Fig. 96 - Muresan, 2006). Cette augmentation des concentrations du MeHg dans la fraction dissoute de la colonne d'eau serait induite à la fois par la réactivation de la sulfato-réduction, subséquente à la formation de sulfates catalysée par la réintroduction dans le milieu de l'oxygène, et par la dissolution des AVS²⁷, responsable du relargage du MeHg complexé à la phase particulaire vers la fraction dissoute (Muresan, 2005 et 2006). Précisons que les bactéries sulfo-oxydantes vertes et sulfato-réductrices présentes dans l'hypolimnion anoxique du réservoir, ont également été mises en évidence à l'aval du barrage (Dumestre, 2001). Il semblerait que dans la zone aval du fleuve, ces bactéries anaérobies trouvent, au sein des zones anoxiques des

²⁷ AVS : acid volatile sulfides. En présence de sulfure d'hydrogène (H₂S), certains métaux, dont le fer, précipitent sous forme de sulfures : FeS (monosulfures amorphes, mackinawite et greigite, communément appelés AVS) et FeS₂ (pyrite). Les concentrations en AVS dans les sédiments ont été utilisées comme des bioindicateurs de la disponibilité et de la toxicité des métaux, notamment le cadmium (Di Torro et al., 1990)

épais tapis de "biofilms" néoformés, toutes les conditions nécessaires à leur développement et à la méthylation du mercure : sulfates, sulfures, Hg(II), ...

Le long du transect longitudinal s'étendant du seuil oxygénant jusqu'à l'océan, les concentrations en HgT et MeHg dans la colonne d'eau sont contrôlées par un ensemble de processus de piégeage/relargage et de méthylation/déméthylation (Fig. 96). Ces processus apparaissent étroitement liés à la chimie du fer et du soufre. La diminution progressive des concentrations en HgTD est attribuable à la formation de précipités ferriques présentant une grande affinité pour le mercure et qui seraient responsables du passage du mercure de la phase dissoute à la phase particulaire : 10 kg de HgT seraient ainsi piégés annuellement par la formation de Fe(OH)₃ (Muresan, 2005 et 2006). Notons également que ces transferts à partir du HgTD et du MeHgD ne sont pas homogènes le long du transect aval. Par exemple, dans les premiers kilomètres après les oxygénateurs, la dissolution des AVS et la réactivation de la méthylation contribuent à l'augmentation des concentrations en MeHgD, contre-balançant ainsi la diminution générée par le piégeage du MeHg par les oxyhydroxydes de fer (Muresan, 2005).

Outre les mécanismes de piégeage-relargage influençant la spéciation chimique du métal, la méthylation du mercure à l'aval du barrage est étroitement liée à la concentration en sulfure du milieu : la présence de sulfures à faibles concentrations (< 30 µg/L) catalyserait la méthylation du mercure ; inversement, de trop fortes concentrations induiraient la précipitation du mercure sous forme de sulfure insoluble (HgS), inhibant ainsi la formation de MeHg (Benoit et al., 2003 ; Muresan, 2005). L'hétérogénéité de la distribution longitudinale des concentrations de MeHg dans l'estuaire du Sinnamary, depuis le barrage jusqu'à la station « Pointe Combi », résulterait principalement de la variabilité de la méthylation nette, fonction notamment de la biodisponibilité du HgII et des niveaux modérés de sulfures en solution (Fig. 97).

Enfin, il est important de noter que les concentrations des différentes formes chimiques du mercure mesurées le long de cette partie du fleuve montrent une importante variabilité saisonnière, les maxima de chaque espèce étant décalés en fonction de la saison de prélèvement (Fig. 96). L'ensemble des processus de piégeage-relargage, ainsi que la méthylation du mercure, décrits ci-dessus présentent en effet des cinétiques assujetties à l'alimentation en composés réduits, à l'efficacité de l'enrichissement des eaux, l'ensemble de ces facteurs étant principalement dépendant du débit sortant du barrage (Muresan, 2005).

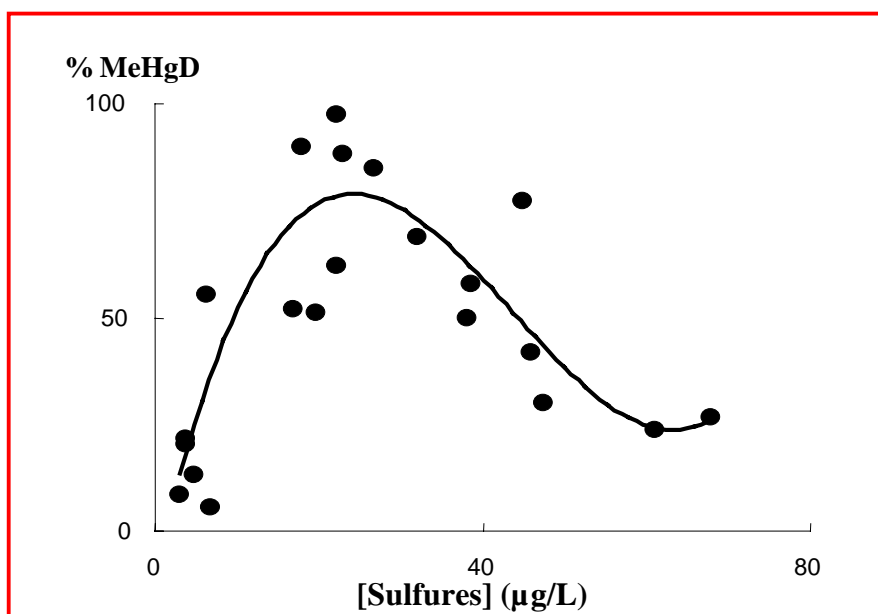


Figure 97: Evolution de la fraction méthylée du mercure dans la fraction dissoute en fonction de la concentration en sulfures, dans le fleuve Sinnamary à l'aval du barrage (d'après Muresan, 2005).

Ainsi, les études géochimiques mettent clairement en évidence que la zone estuarienne du Sinnamary, à l'aval du barrage de Petit-Saut, se comporte comme un deuxième « réacteur biogéochimique » qui tend à accroître très significativement les quantités de MeHg expulsées vers l'océan atlantique. Selon Muresan (2005, 2006), le flux annuel de MeHg total à l'aval serait deux fois plus élevé que celui déterminé à la sortie des turbines ; sur la base des concentrations en MeHg dans la fraction dissoute ($<0,45 \mu\text{m}$), le rapport estimé serait 4 fois supérieur (2,3 contre 0,6 kgMeHgD/an).

III- 3.2.b. : Concentrations en HgT et MeHg dans les biocénoses aquatiques du fleuve Sinnamary en aval de la retenue de Petit-Saut

Le seston :

Les concentrations en HgT et MeHg mesurées dans le seston prélevé sur la partie aval du fleuve ont été mesurées lors des deux principales saisons. A l'image de ce qui a été décrit pour la retenue, les niveaux d'accumulation en HgT les plus importants sont observés en saison des pluies : 144 ± 77 contre $103 \pm 10 \text{ ng.g}^{-1}$, ps. A l'opposé, les concentrations en MeHg et les teneurs relatives de la fraction méthylée ne montrent pas de fluctuation saisonnière significative : 28 ± 2 et $21 \pm 6 \text{ ng.g}^{-1}$ ps, soit 27 et 15 % du HgT, en saison sèche et en saison des pluies, respectivement.

Rappelons que dans le fleuve Sinnamary à l'aval de la retenue, le seston est essentiellement constitué par des organismes pélagiques vivants et/ou morts (bactéries, phytoplancton, zooplancton, ...) et de matières minérales, l'ensemble provenant du réservoir *via* les transferts d'eau au travers des turbines (cf. III-2.1.a). Les concentrations en HgT et MeHg mesurées dans cette composante à l'aval résultent donc des processus d'accumulation et/ou d'adsorption qui se sont déroulés dans le réservoir. De plus, la vitesse de dérive élevée observée entre le barrage et l'océan (24 à 48 h) et la quasi-inactivité biologique de la majeure partie des organismes du seston en phase de dérive (nutrition, respiration, ...), suggèrent une faible bioaccumulation du mercure à l'aval du barrage. Signalons toutefois que des phénomènes d'adsorption du mercure peuvent se réaliser sur la fraction inorganique du seston (e.g. : $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Il est intéressant de noter que les concentrations des différentes formes chimiques du métal mesurées dans le seston à l'aval de la retenue, sont globalement du même ordre de grandeur que celles déterminées sur les échantillons collectés au niveau de l'oxycline du réservoir et fluctuent de façon identique (Tableau 14) : les concentrations en HgT sont maximales en saison humide, alors qu'aucune variation importante n'est observée pour les concentrations en MeHg.

Le seston localisé à proximité de l'oxycline du réservoir, principalement constitué de microorganismes (Dumestre, 2000), constituerait donc l'essentiel des transferts de MeHg du réservoir vers le fleuve à l'aval du barrage. Nos analyses des isotopes stables du carbone et de l'azote permettront de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. Nous verrons ultérieurement que le seston est également impliqué dans le cycle biogéochimique du mercure dans la zone aval.

Les biofilms :

Les concentrations en HgT dans les biofilms le long du transect jusqu'à l'estuaire du Sinnamary (station « Pointe-Combi »), montrent pour l'ensemble des stations échantillonnées des valeurs 2 à 3 fois supérieures à celles mesurées dans l'épilimnion de la retenue (0 à - 4 m) et similaires à celles mesurées dans la zone sous l'oxycline (- 6 à - 10 m) (Fig. 98). Les concentrations en HgT les plus élevées correspondent à la station "Kerenrock", à environ 10 km en aval du barrage, atteignant 200 ngHg.g^{-1} (ps). De même, la forme méthylée du mercure présente des concentrations 2 à 5 fois plus élevées que celles mesurées dans les biofilms de l'épilimnion et identiques à celles caractérisant la couche comprise entre - 6 m et - 10 m. La distribution des concentrations du MeHg diffère légèrement de celle observée pour le HgT. En effet, les concentrations les plus élevées sont mesurées dans le chenal de fuite situé à l'aval

immédiat du barrage et en amont des oxygénateurs : elles représentent en moyenne 75 % du mercure présent dans les biofilms (Fig. 99). En aval des oxygénateurs, le profil des concentrations en MeHg est globalement comparable à celui du HgT, avec un maximum au niveau de la station "Kerenrock" (Fig. 98). Si on se réfère aux travaux de Bogdan Muresan (2006), les concentrations en sulfures qui caractérisent cette zone ne sont ni trop faibles, ni trop élevées pour inhiber la méthylation du métal par la communauté bactérienne constitutive des biofilms de la première partie du tronçon aval (similaire à celle du réservoir), l'épais tapis de biofilms générant des zones d'anoxie propices au développement des bactéries sulfato-réductrices.

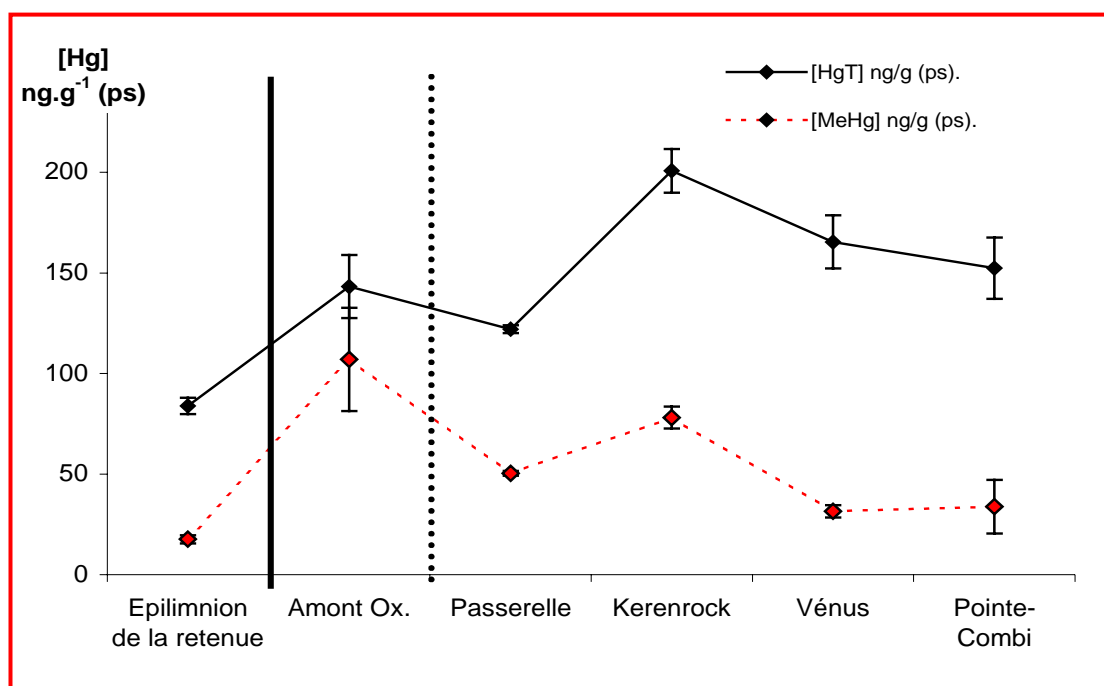


Figure 98 : Evolution des concentrations en mercure total (HgT) et méthylmercure (MeHg) au sein des biofilms du fleuve Sinnamary, le long du *continuum* « Retenue-Zone aval barrage ».

Moyennes \pm erreurs standards, $n = 3$.

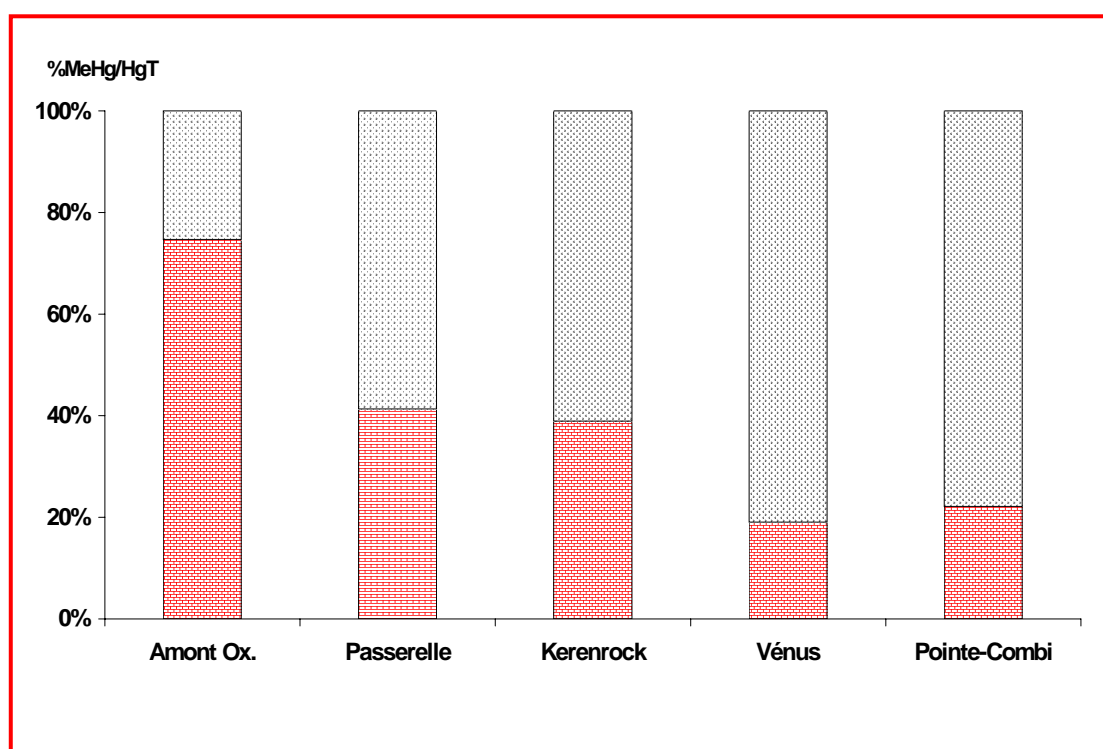


Figure 99 : Profil longitudinal du pourcentage de la fraction méthylée du mercure (MeHg) dans les biofilms de la zone située en aval du barrage de Petit-Saut (fleuve Sinnamary).

Les invertébrés benthiques :

Comme nous l'avons vu précédemment (cf. III-3.1.b.2), les conditions physico-chimiques à l'aval du barrage ont considérablement altéré les communautés d'invertébrés benthiques du fleuve Sinnamary. Seules les larves de *Chironomidae* sont présentes en abondance dans les épais tapis ferrugineux et ont pu être collectées en nombre suffisant pour permettre le dosage des différentes formes chimiques du mercure.

Les concentrations en HgT et MeHg des larves de *Chironomidae* récoltées le long d'un transect allant du barrage à la station « Pointe-Combi », située à proximité de la zone estuarienne (cf. Fig. 39), montrent qu'une importante partie du mercure accumulé dans ces organismes est sous forme méthylée : 57 à 93 % (Fig. 100 et 101). Les concentrations en MeHg, comme cela avait été observé pour les biofilms de cette zone, sont les plus élevées au niveau de la station "Kerenrock" ($844 \pm 341 \text{ ng.g}^{-1}$, ps), et apparaissent corrélées aux concentrations en MeHg mesurées dans les biofilms, en accord avec l'exposition importante *via* la voie trophique, précédemment observée dans le réservoir et la zone amont.

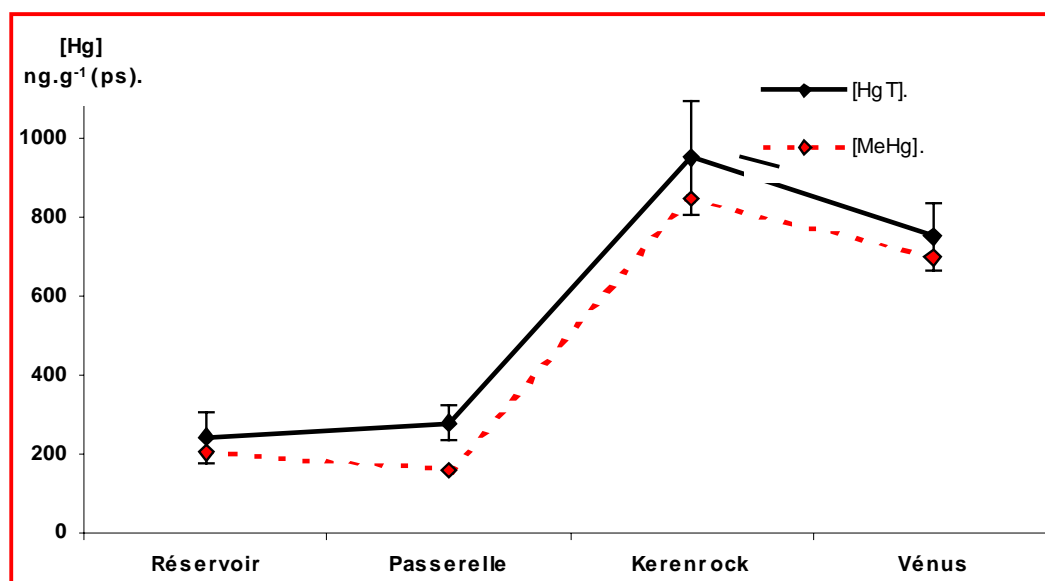


Figure 100 : Profils des concentrations en mercure total (HgT) et méthylmercure (MeHg) mesurées dans les larves de *Chironomidae* le long du *continuum* « Retenue de Petit-Saut-Zone aval du Barrage ». Moyennes \pm erreurs standard, n = 5 et n = 3 dosages de HgT et MeHg, respectivement.

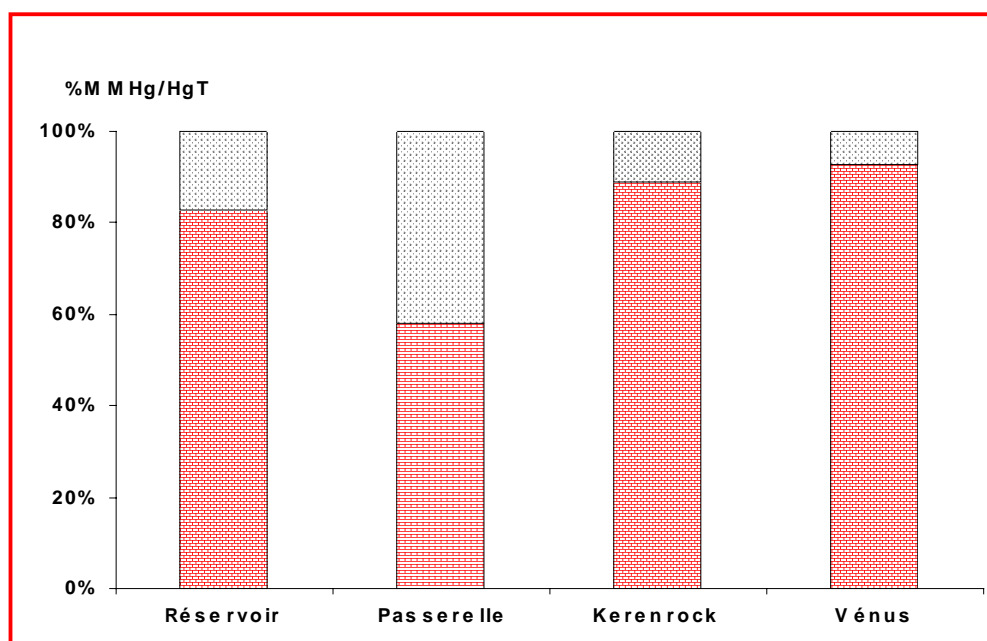


Figure 101 : Profil longitudinal du pourcentage de la fraction méthylée du mercure (MeHg) dans les larves de *Chironomidae*, le long du *continuum* « Retenue de Petit-Saut-Zone aval du Barrage ».

Par ailleurs, les concentrations en MeHg mesurées dans les larves de chironomes, témoins de la biodisponibilité de cette forme organique du métal, peuvent être comparées aux concentrations des sulfures dans le milieu, comme cela a été effectué par Muresan (2005)

avec la fraction méthylée dissoute du mercure dans la colonne d'eau : pour de faibles concentrations en sulfures ($< 50 \mu\text{g.L}^{-1}$), les niveaux d'accumulations en HgT et MeHg dans les chironomes suivent l'augmentation des concentrations en sulfures ; au contraire, pour de fortes concentrations, les sulfures précipitent avec le HgT, inhibant ainsi la méthylation du métal et sa bioaccumulation par les chironomes. Le long du fleuve Sinnamary à l'aval du barrage, il est probable que la méthylation du mercure *via* la sulfato-réduction se déroule à l'intérieur des tapis périphytiques ; dans ces conditions, la station « Kerenrock », avec des concentrations en sulfures ni trop élevées (formation de HgS), ni trop faibles (inhibition de la sulfato-réduction), serait le site le plus favorable à l'égard de la méthylation et donc de la bioaccumulation du mercure.

Nos résultats révèlent un facteur de bioamplification proche de 10 entre les larves de *Chironomidae* et les biofilms de cette zone. Ce facteur élevé, du même ordre de grandeur que celui mesuré entre les invertébrés de la retenue et le périphyton, fait des invertébrés benthiques, au même titre que les invertébrés pélagiques, un maillon important dans le processus de bioamplification de la forme organique du mercure le long des réseaux trophiques du réservoir et de la zone aval.

Les communautés piscicoles :

Dans le fleuve à l'aval du barrage, plus de 50 % des espèces collectées présentent des niveaux moyens d'accumulation en HgT supérieurs à la norme de consommation de l'OMS (Tableau 22).

L'analyse des correspondances (AC) menée à partir des 92 poissons collectés dans cette zone, montre, à l'image de ce qui vient d'être décrit pour la retenue, des différences nettes entre les niveaux d'accumulation en HgT des différentes espèces, en fonction de leurs habitudes alimentaires. La projection de l'ensemble des points sur le plan engendré par les deux premiers axes (expliquant près de 50 % de la variabilité totale), discrimine graphiquement de gauche à droite du plan, un premier groupe de poissons (Fig. 102), composé par l'ensemble des espèces omnivores associées aux deux classes de faibles concentrations en HgT (820 à 1543 et 1548 à 2422 ng.g^{-1} , ps), un deuxième groupe formé de poissons omnivores et invertivores, associés à la classe de concentrations [1548 à 2422 ng.g^{-1} , ps], un ensemble regroupant les espèces détritivores, associées à la classe de concentrations : [2428-4106 ng.g^{-1} , ps] et un groupe composé d'espèces piscivores, associées à de fortes concentrations en HgT. Plusieurs espèces ne sont rattachées à aucun de ces trois groupes : un ensemble d'espèce détritivores et piscivores (*H. gymnorhyncus*, *T. atlanticus* et *A. microlepsis*) est en effet, localisé entre les deux ensembles regroupant le reste de ces espèces.

Des tendances similaires sont obtenues en effectuant les projections dans le plan engendré par les axes 1 et 3 de l'analyse.

Ordre	Famille	Espèces et auteurs	N	Longueur standard (mm)	[HgT] ng.g ⁻¹ (ps)	Habitudes alimentaires (De Mérona et al., 2003 ; Planquette et al., 1996)	
Characiformes	<i>Anostomidae</i>	<i>Leporinus fasciatus</i> (Bloch, 1974)	8	148 ± 5	2509 ± 412	Omnivore	
		<i>Leporinus friderici</i> (Bloch, 1794)	4	145 ± 3	2140 ± 483	Omnivore	
		<i>Leporinus grantii</i> (Eigenmann, 1912)	2	160 ± 15	2531 ± 483	Omnivore	
	<i>Characidae</i>	<i>Acestorhyncus microlepis</i> (Menezes, 1969)	3	124 ± 28	3332 ± 264	Piscivore	
		<i>Astyanax bimaculatus</i> (Linné, 1858)	4	95 ± 2	1038 ± 28	Détritivore	
		<i>Bryconops caudomaculatus</i> (Günther, 1869)	5	73 ± 2	2505 ± 984	Invertivore	
		<i>Charax pauciradiatus</i> (Günther, 1864)	10	130 ± 2	5448 ± 440	Piscivore	
		<i>Poptella brevispina</i> (Reis, 1989)	4	66 ± 2	1362 ± 231	Omnivore	
		<i>Triportheus rotundatus</i> (Schomburk, 1841)	23	177 ± 2	1514 ± 113	Omnivore	
		<i>Curimata cyprinoides</i> (Linné, 1758)	41	165 ± 1	3400 ± 940	Détritivore	
	<i>Erythrinidae</i>	<i>Hoplias aimara</i> (Valencienne, 1840)	4	451 ± 35	5300 ± 519	Piscivore	
	Elopiformes	<i>Megalopidae</i>	<i>Tarpon atlanticus</i> (Cuvier et Valencienne, 1846)	1	430	3210	Piscivore
	Perciformes	<i>Cichlidae</i>	<i>Geophagus surinamensis</i> (Bloch, 1791)	9	122 ± 2	1530 ± 156	Omnivore
<i>Satanoperca aff. Jurupari</i> (Heckel, 1840)			2	103 ± 1	1596 ± 511	Omnivore	
Siluriformes	<i>Ariidae</i>	<i>Arius couma</i> (Valenciennes, 1839)	10	454 ± 19	4201 ± 550	Invertivore	
	<i>Loricariidae</i>	<i>Hypostomus gymnorhyncus</i> (Norman, 1926)	2	112 ± 7	4951 ± 809	Détritivore	

Tableau 22 : Inventaire faunistique et habitudes alimentaires des différentes espèces de poissons capturées en mars 2003, dans le fleuve Sinnamary à l'aval du réservoir hydroélectrique de Petit-Saut.

Moyennes ± erreurs standards.

La classification hiérarchique de Ward menée sur les 2 premiers axes factoriels, confirme les groupes mis en évidence graphiquement par l'AC : les classes 1, 3 et 4 contiennent respectivement 86 %, 85 % et 60 % des poissons omnivores, détritivores et piscivores, la classe 2 regroupant 100 % des espèces invertivores. La localisation de ces classes sur le plan défini par les deux premiers axes de l'analyse montre que la classe 1 contenant les poissons omnivores, est associée aux plus faibles concentrations en HgT et la classe 5 composée exclusivement de poissons piscivores est associée aux concentrations les plus élevées, en accord avec les principes de la bioamplification. Cette analyse montre également que la classes 3 composée de poissons détritivores, est associée à des

concentrations comprises entre 2428 et 4106 ng.g^{-1} , ps, supérieures à celles de la classe des omnivores. Plusieurs espèces ne sont retrouvées dans aucune des classes établies par la classification.

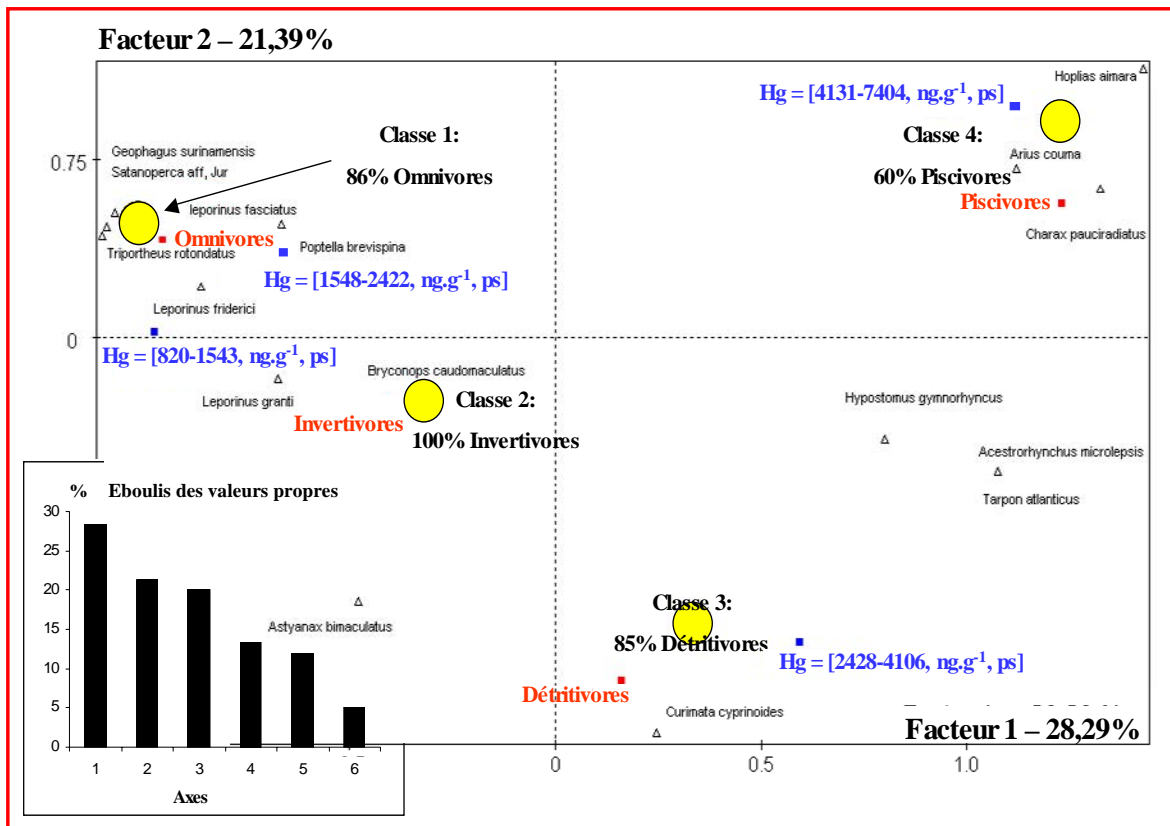


Figure 102 : Résultat de l’analyse des correspondances suivie d’une classification hiérarchique de Ward sur les deux premiers axes factoriels, menée à partir des variables « concentrations en HgT dans le tissu musculaire », « espèces » et « régime alimentaire », relatives aux 92 individus et aux 16 espèces de poissons collectés dans le fleuve Sinnamary à l’aval de la retenue de Petit-Saut.

● : classes issues de la classification Hiérarchique de Ward.

Cette analyse multivariée met en évidence une distribution des concentrations en HgT au sein du tissu musculaire des poissons différente de celle observée jusqu’ici dans le fleuve Sinnamary (cf. Fig. 58) et, de manière générale, à l’échelle de la Guyane (Fréry et al., 2001). Les poissons détritviores, jusqu’alors associés à de faibles concentrations, significativement inférieures à celles mesurées dans les espèces omnivores et carnivores/piscivores, présentent dans le fleuve à l’aval du barrage, des niveaux d’accumulation en HgT comparativement très élevés, du même ordre de grandeur que certains poissons carnivores.

III-3.3 : IDENTIFICATION DES DIFFERENTES SOURCES DE MERCURE POUR LES POISSONS ET CARACTERISATION DU PROCESSUS DE BIOAMPLIFICATION DU MeHg LE LONG DES RESEAUX TROPHIQUES DU FLEUVE SINNAMARY A L'AVAL DE LA RETENUE DE PETIT-SAUT, A L'AIDE DES ISOTOPES STABLES DU CARBONE ET DE L'AZOTE.

A l'aval du barrage, les différentes études que nous avons exposées précédemment, ont montré de profondes modifications des assemblages faunistiques du fleuve Sinnamary, suite à la mise en eau du barrage de Petit-Saut : certaines composantes ont vu leur diversité réduite (invertébrés benthiques) ; de nouvelles composantes sont au contraire apparues (plancton). Ces études ont également révélé que les différents producteurs primaires aquatiques, base des réseaux trophiques pélagiques et benthiques de cette zone, étaient issus de la retenue : le plancton de l'épilimnion oxygéné, ainsi que les organismes bactériens de l'hypolimnion, après leur passage au travers des turbines du barrage, se retrouvent en dérive dans le fleuve à l'aval ou piégés dans les épais tapis de biofilms néoformés.

L'ensemble des $\delta^{15}\text{N}$ observés sur un nombre restreint d'échantillons collectés dans cette partie aval du fleuve a globalement mis en évidence une augmentation progressive des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$, des premiers maillons constitués par les biofilms benthiques et le seston pélagique, aux poissons piscivores, consommateurs terminaux des réseaux trophiques ($> 10\text{‰}$ - Fig. 103). Par ailleurs, nos résultats montrent un écart important entre les $\delta^{15}\text{N}$ des biofilms et du seston : $-1,5 \pm 0,6$ et $5,5 \pm 0,6\text{‰}$, respectivement.

A l'image des isotopes de l'azote, les $\delta^{13}\text{C}$ mettent en évidence une différence marquée entre les biofilms benthiques et le seston pélagique : $-36,7 \pm 0,7$ et $-28,5 \pm 0,5\text{‰}$, respectivement. Ces faibles valeurs sont imputables aux bactéries méthanotrophes issues de la retenue ; elles seraient accentuées par la bioturbation exercée par les larves de *Chironomidae*, qui en creusant des galeries faciliteraient la circulation de l'oxygène dans les biofilms et catalyseraient l'oxydation du méthane *via* les bactéries méthanotrophes. Cette différence importante observée entre les rapports des isotopes stables du carbone des différents producteurs primaires du fleuve à l'aval du barrage, permet donc, sur la base du $\delta^{13}\text{C}$, de différencier le type de ressources (benthiques ou pélagiques) ingérées par les poissons.

Les analyses des $\delta^{13}\text{C}$ effectuées sur les différentes espèces de poissons ont permis de distinguer un premier groupe, représenté dans notre échantillonnage par l'espèce omnivore *L. friderici* (cadre bleu) et le taxon détritivore *C. cyprinoides* (cadre rouge). Ces poissons sont caractérisés par de faibles valeurs de $\delta^{13}\text{C}$, les reliant aux ressources benthiques du fleuve ($-38,6 \pm 0,9$ et $-36,6 \pm 0,3\text{‰}$, respectivement) ; ils présentent par rapport aux biofilms un enrichissement en ^{15}N de 7 à 10 ‰ (Fig. 103). Cet enrichissement important suggère la

présence d'un maillon trophique intermédiaire, qui, dans cette zone du fleuve, pourrait être représenté par les larves de Chironomes, seul taxon d'invertébrés benthiques présent et dont les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ sont comprises entre celles des biofilms et des poissons (2,2 ‰).

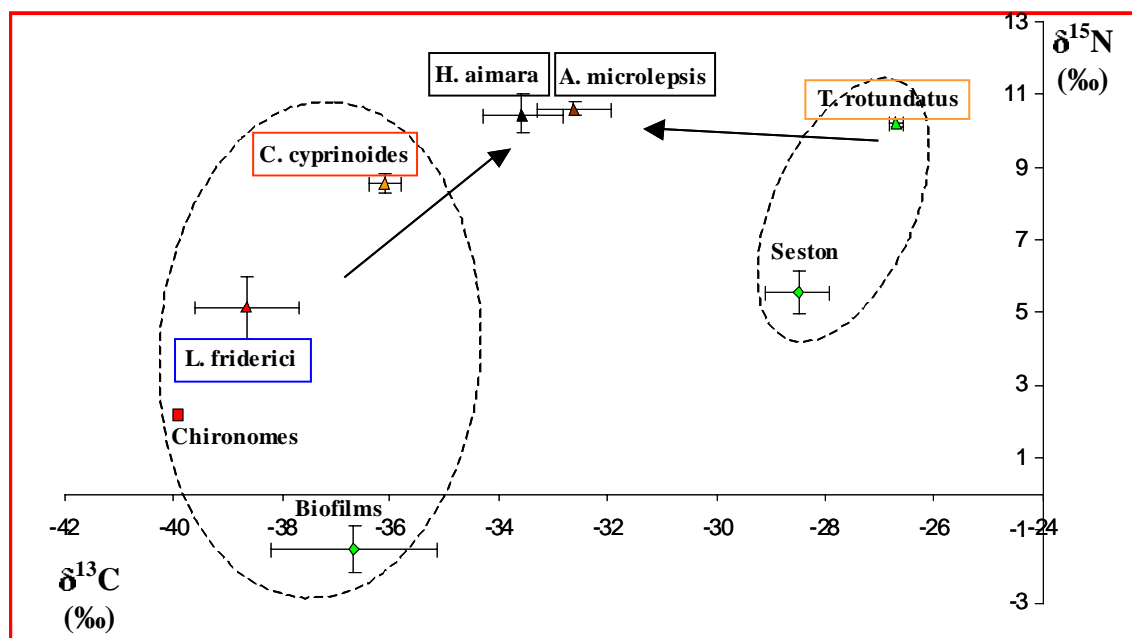


Figure 103 : Différents réseaux trophiques du fleuve à l'aval de la retenue de Petit-Saut établis à l'aide des isotopes stables du carbone et de l'azote ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$) mesurés dans l'ensemble des composantes biocénotiques étudiées: ▲ : poissons détritivores ; ▲ et ▲ : poissons omnivores ; ▲ et ▲ : poissons piscivores. Moyennes \pm erreurs standards ; n = 3 pour les producteurs primaires et n = 5 pour les poissons.

Le taxon omnivore *T. rotundatus* (cadre jaune) présente des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ nettement plus élevées ($-26,7 \pm 0,1$ ‰), qui le différencient des deux espèces précédentes et le relie au seston pélagique ($-28,5 \pm 0,5$ ‰). De même, le $\delta^{15}\text{N}$ mesuré dans le tissu musculaire de cette espèce est de $10,2 \pm 0,1$ ‰, la positionnant au même rang trophique que les espèces piscivores de cette zone ($10,5$ ‰ en moyenne). Au vu du $\delta^{15}\text{N}$ mesuré dans le seston ($5,5$ ‰), ce résultat traduit la présence d'un maillon trophique intermédiaire, qui pourrait être représenté par le zooplancton en dérive (Fig. 103). Nos résultats indiquent que ce taxon conserve à l'aval du barrage un régime de type planctonophage.

Les $\delta^{13}\text{C}$ mesurés dans le tissu musculaire des deux espèces piscivores *A. microlepis* et *H. aimara* (cadre noir), présentent des valeurs intermédiaires par rapport à celles caractérisant les réseaux benthiques et pélagiques ($-32,6 \pm 0,7$ et $-33,5 \pm 0,7$ ‰), en accord avec une prédation exercée indifféremment sur les espèces pélagiques et benthiques. D'autre part, les faibles valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des poissons benthiques ingérés par les poissons piscivores peuvent

expliquer le $\delta^{15}\text{N}$ de ces derniers et le faible enrichissement en ^{15}N observé entre les poissons piscivores et omnivores pélagiques (Fig. 103).

En résumé, cette première étude nous a permis de mettre en évidence pour le fleuve Sinnamary à l'aval du barrage de Petit-Saut, deux principales voies de transfert trophique : une première voie benthique, initiée à partir des épais tapis de biofilms néoformés ; une seconde pélagique, basée sur le seston et le zooplancton exportés par la retenue.

A l'aval de la retenue, notre analyse comparative des concentrations en HgT des différentes espèces de poissons, en fonction de leur régime alimentaire (Fig. 102), avait mis en évidence une distribution nettement différenciée par rapport à celle généralement observée dans les hydrosystèmes guyanais : les espèces détritivores présentaient des concentrations élevées, supérieures à celles reportées pour les poissons omnivores. L'analyse des isotopes stables du carbone et de l'azote présentée ci-dessus, en identifiant les principales sources de nourriture ingérées, va nous permettre de suivre précisément les différents processus à la base de la bioamplification du MeHg.

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{15}\text{N}$ ont fait apparaître deux grandes tendances alimentaires : un ensemble de poissons se nourrissant à partir des ressources benthiques ; un deuxième groupe ayant une alimentation essentiellement pélagique, basée sur la consommation du plancton et du matériel en suspension exporté par le barrage. La distribution des concentrations en MeHg des différentes espèces étudiées en fonction de leur niveau trophique, apparaît fortement influencée par l'existence de ces deux réseaux trophiques distincts (Fig. 104), soulignant une nouvelle fois, le rôle prédominant de la voie trophique d'exposition au MeHg des poissons de cette zone.

Le long de ces deux réseaux la distribution des niveaux d'accumulation en MeHg en fonction du niveau trophique illustré par la composition isotopique en azote ($\delta^{15}\text{N}$), des différents organismes suit les principes de la bioamplification : les concentrations les plus faibles sont observées au niveau des producteurs primaires constituant la base du réseau et augmentent progressivement jusqu'aux consommateurs terminaux représentés par les poissons piscivores (Fig. 104).

Nous avons vu précédemment que la distribution des concentrations en HgT en fonction du régime alimentaire des différentes populations de poissons de cette zone, différait de celle observée dans les deux autres stations et de manière plus générale dans les cours d'eau guyanais. Si on se réfère à la composition isotopique de l'azote des différentes espèces collectées dans le fleuve à l'aval du barrage, on observe des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ plus élevées pour la principale espèce omnivore *T. rotundatus* que pour l'espèce détritivore *C. cyprinoides*

($10,3 \pm 0,1$ et $8,6 \pm 0,3$ ‰, respectivement), valeurs en désaccord avec la distribution des concentrations en MeHg énoncée ci-dessus. Toutefois, il faut garder à l'esprit que ces deux types de poissons (omnivores et détritivores), au vu de leur composition isotopique en carbone, ne fourragent pas du tout sur les mêmes composantes biocénotiques : les premiers ingèrent le seston et zooplancton issus de la retenue, alors que les deuxièmes se nourrissent des biofilms. Ces résultats suggèrent que les biofilms néoformés dans cette partie du fleuve,

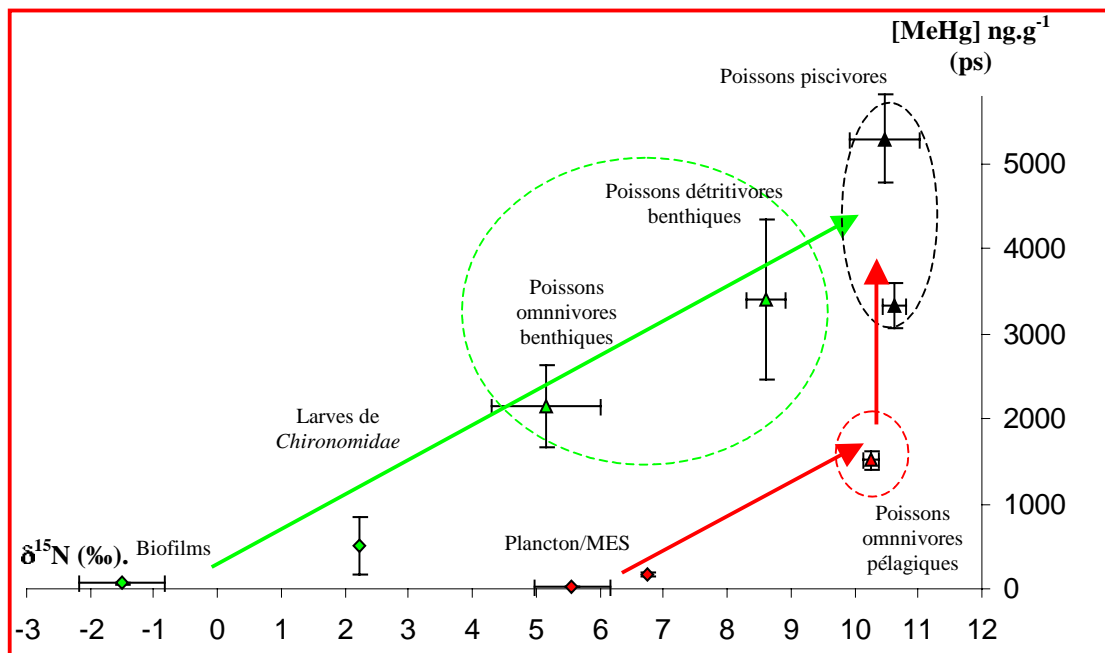


Figure 104 : Schématisation du processus de bioamplification du MeHg le long des chaînes alimentaires benthiques (en vert) et pélagiques (en rouge) du fleuve Sinnamary à l'aval du barrage de Petit-Saut. Moyennes \pm erreurs standards ; $n = 3$.

en amplifiant l'exposition des poissons détritivores, sont les principaux responsables de cette distribution originale des concentrations en MeHg.

Comme pour les deux zones précédentes, afin de conclure cette étude sur la dynamique du mercure au sein des réseaux trophiques du fleuve Sinnamary à l'aval de la retenue de Petit-Saut, nous avons utilisé l'ensemble des résultats acquis pour élaborer une approche intégrée de la bioamplification du mercure, en distinguant les deux chaînes ou réseaux trophiques benthique et pélagique, définis à l'aide des isotopes stables du carbone et de l'azote (Figs. 105 et 106).

A la base du réseau trophique benthique, les biofilms, essentiellement constitués d'oxyhydroxyde de fer, sont d'excellents pièges à mercure. L'important facteur de bioconcentration

mesuré entre la colonne d'eau et ces derniers ($1,6 \cdot 10^5$), conduit à des concentrations en MeHg élevées ($64 \pm 8 \text{ ng.g}^{-1}$, ps), qui représentent en moyenne 39 % du HgT (Fig. 105). Cette importante fraction méthylée est à l'origine des facteurs de bioaccumulation du MeHg observés entre les biofilms et les organismes brouteurs (larves de chironomes (x 8) et les poissons benthiques (x 48)), générant ainsi, *via* les transferts trophiques cumulatifs, de fortes concentrations en MeHg dans les différents maillons trophiques benthiques de cette zone : $503 \pm 342 \text{ ng.g}^{-1}$ (ps) dans les larves de chironomes et $3060 \pm 940 \text{ ng.g}^{-1}$ (ps) dans le tissu musculaire des poissons omnivores et détritivores.

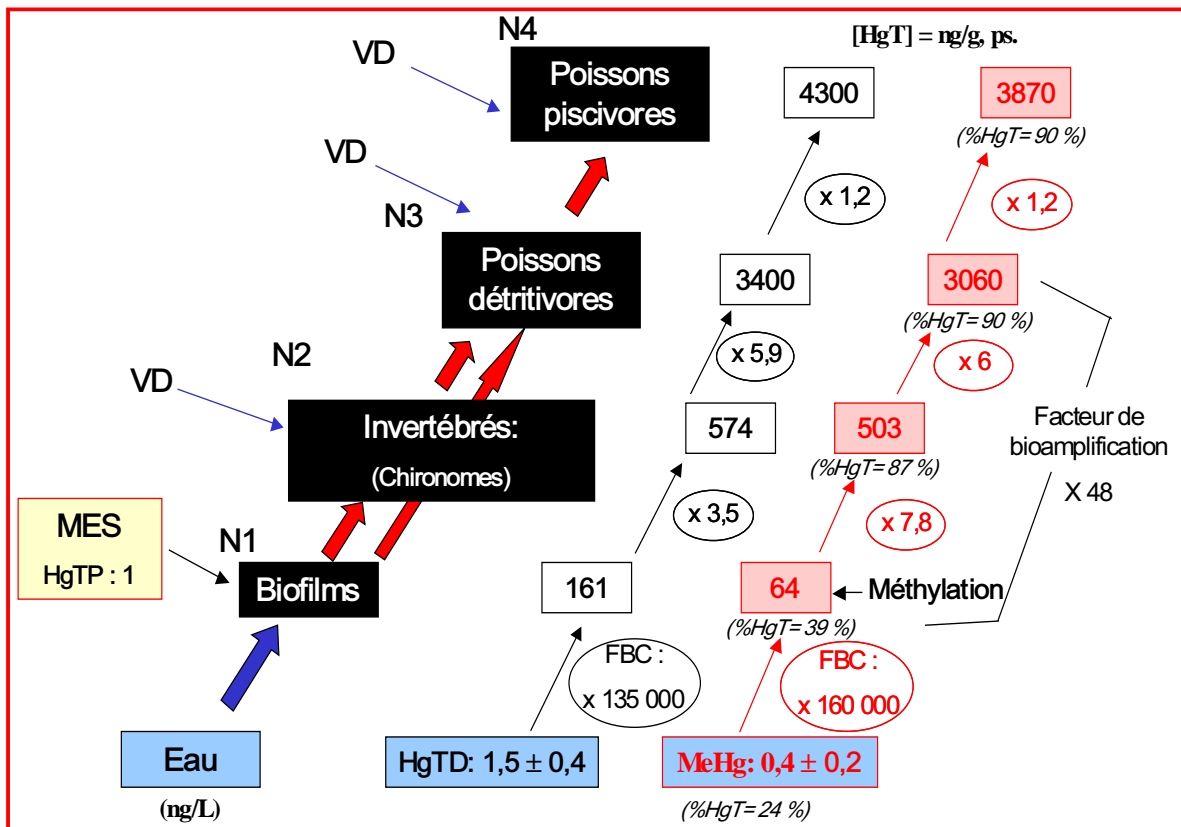


Figure 105 : Bilan quantitatif des niveaux d'accumulation en mercure total (HgT) et méthylmercure (MeHg) le long de la chaîne trophique benthique du fleuve Sinnamary en aval de la retenue.

FBC : Facteur de bioconcentration ($[\text{HgT}]_{\text{organismes}}/[\text{HgT}]_{\text{eau}}$).

FBA : Facteur de bioaccumulation ($[\text{HgT}]_{\text{prédateurs}}/[\text{HgT}]_{\text{proies}}$).

VD : voie directe ; N : niveau trophique.

Parallèlement, le facteur de bioconcentration mesuré pour le MeHg entre la composante pélagique et la colonne d'eau du fleuve Sinnamary (fraction dissoute), est un ordre de grandeur inférieur à celui mesuré pour les biofilms ($6 \cdot 10^4$), avec une concentration moyenne en MeHg de $24,4 \pm 4,7 \text{ ng.g}^{-1}$, ps (Fig. 106). Il est important de rappeler que le seston de cette zone aval, issu de la retenue, est en dérive dans le fleuve ; son temps de séjour est donc réduit, limitant ainsi, comparativement aux biofilms fixés, la bioaccumulation du HgT et du MeHg à

partir de la colonne d'eau. Ces niveaux d'accumulation en MeHg plus faibles à la base du réseau pélagique conduisent à des concentrations en HgT dans les poissons omnivores pélagiques plus faibles que celles de leurs homologues benthiques (1514 ± 113 et 3400 ± 483 ng.g^{-1} ps, respectivement).

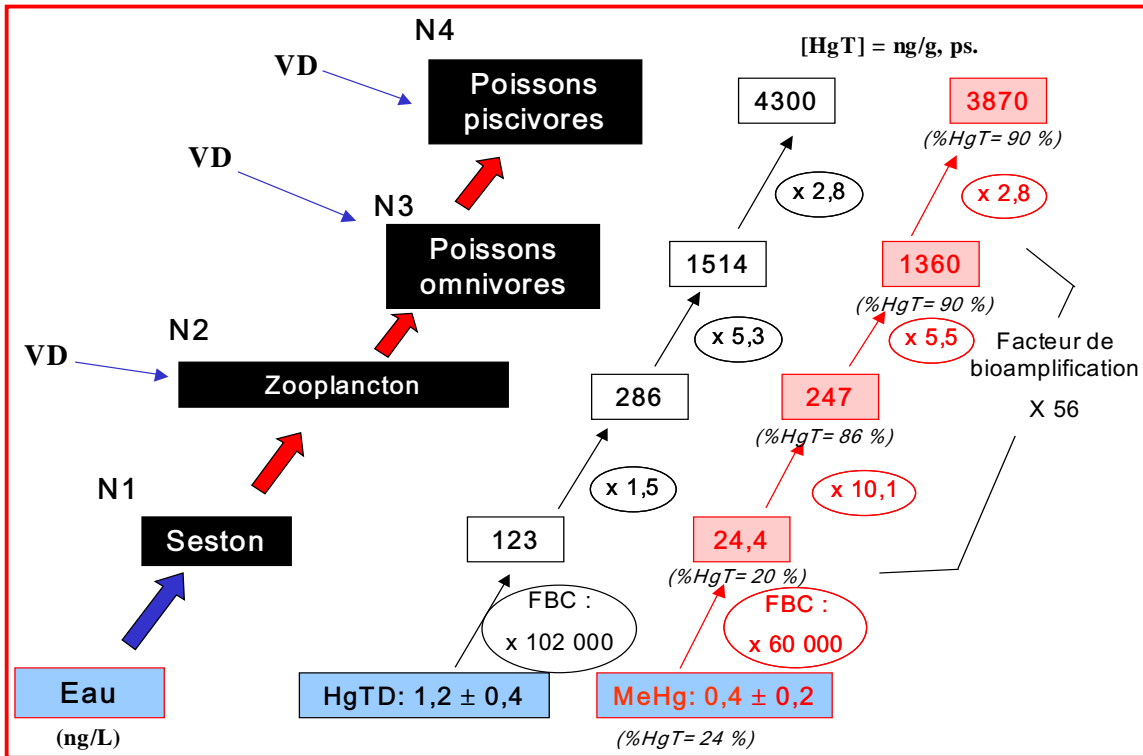


Figure 106 : Bilan quantitatif des niveaux d'accumulation en mercure total (HgT) et méthylmercure (MeHg) le long de la chaîne trophique pélagique du fleuve Sinnamary en aval de la retenue.

FBC : Facteur de bioconcentration ($[\text{HgT}]_{\text{organismes}}/[\text{HgT}]_{\text{eau}}$).

FBA : Facteur de bioaccumulation ($[\text{HgT}]_{\text{prédateurs}}/[\text{HgT}]_{\text{proies}}$).

VD : voie directe ; N : niveau trophique.

Les facteurs de bioamplification mesurés entre les niveaux N3 et N1 de ces deux chaînes sont voisins de 50 (48 et 56 pour la chaîne benthique et pélagique, respectivement) et conduisent au final, à des concentrations moyennes en MeHg mesurées dans le muscle squeletique des poissons piscivores élevées (3870 ng.g^{-1} , ps, en moyenne).

III-4 : ETUDE COMPARATIVE DE LA BIOAMPLIFICATION DU MERCURE LE LONG DES RESEAUX TROPHIQUES DU *CONTINUUM* « FLEUVE SINNAMARY AMONT - RETENUE DE PETIT-SAUT - FLEUVE SINNAMARY AVAL ».

Afin d'appréhender les effets générés par la mise en eau du réservoir de Petit-Saut sur la contamination mercurielle de la composante biologique des hydrosystèmes, une étude comparative de l'exposition des différents groupes de poissons, établie sur la base de leurs habitudes alimentaires, est présentée ci dessous.

III-4.1 : ETUDE COMPARATIVE DES POISSONS OMNIVORES.

Les deux espèces omnivores *Triporthes rotundatus* et *Leporinus friderici*, abondantes dans les trois sites du *continuum*, ont été retenues pour cette analyse.

Les concentrations moyennes en HgT mesurées dans le tissu musculaire présentent une évolution différente de l'amont à l'aval (Fig. 107) :

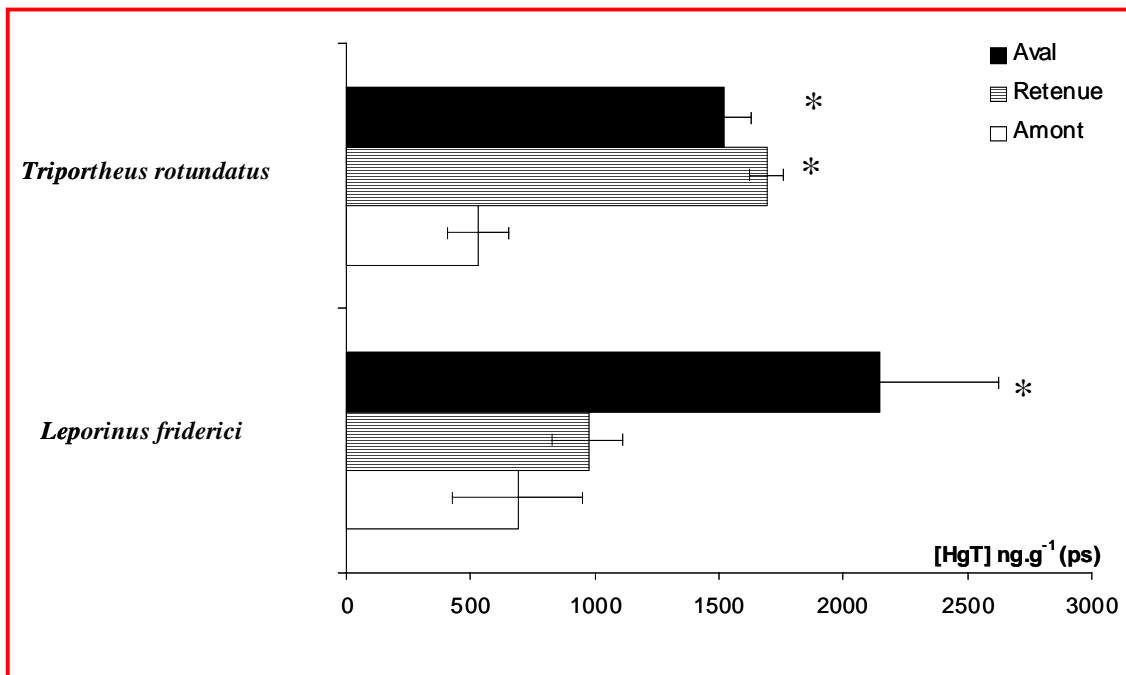


Figure 107 : Comparaisons inter-sites des concentrations en mercure total (HgT), mesurées dans le tissu musculaire de 2 espèces de poissons omnivores (*Leporinus friderici* et *Triporthes rotundatus*), collectés dans le réservoir et dans le fleuve Sinnamary à l'amont et à l'aval de la retenue de Petit-Saut.

Moyennes \pm erreurs standards, * : différences significatives par rapport à la zone amont ; $p < 0,05$.

- pour *L. friderici*, les niveaux d'accumulation sont comparables entre la zone amont et la retenue (690 ± 260 et 970 ± 140 ng.g⁻¹ ps, respectivement) ; seuls les poissons collectés dans le fleuve en aval du barrage montrent des concentrations significativement supérieures (2140 ± 283 ng.g⁻¹ ps) ;

- pour *T. rotundatus*, les niveaux d'accumulation sont similaires dans le réservoir et le fleuve à l'aval du barrage (1690 ± 70 et 1514 ± 113 ng.g⁻¹ ps), trois fois plus élevés que ceux mesurés dans le fleuve en amont (530 ± 124 ng.g⁻¹ ps).

Pour expliquer cette évolution différentielle des concentrations chez ces deux espèces omnivores, il faut intégrer les modifications de leurs habitudes alimentaires. Ainsi, dans la retenue et le fleuve, *L. friderici* a conservé des habitudes alimentaires proches de celles décrites dans le fleuve en amont. Ce taxon se nourrit dans les différents sites à partir des composantes benthiques (biofilms, invertébrés et matière organique en dégradation dans les sédiments). En amont de la retenue, en plus des ressources aquatiques, cette espèce ingère des végétaux et invertébrés terrestres (feuilles, graines, fourmis, ...) en provenance de la ripisylve. La mise en eau du réservoir de Petit-Saut n'aurait pas fondamentalement modifié les habitudes alimentaires de cette espèce dans la retenue et à l'aval.

Alors que les analyses des isotopes stables sur *T. rotundatus*, en amont de la retenue, ont montré que cette espèce se nourrissait essentiellement à partir des invertébrés terrestres et des ressources benthiques du fleuve, les mesures effectuées sur les individus collectés dans la retenue et le fleuve à l'aval, ont mis en évidence des différences importantes, leur alimentation étant basée sur la composante planctonique. Cette modification des habitudes alimentaires s'inscrit dans un comportement adaptatif face aux changements écologiques profonds générés sur la zone aval et, conjointement, aux nouvelles ressources trophiques disponibles.

L'analyse comparative des concentrations en HgT et MeHg des différentes ressources nutritives utilisées par ces deux espèces dans les différents sites, permet d'interpréter les différences entre les niveaux de bioaccumulation dans les poissons. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les biofilms et les invertébrés benthiques, qui possèdent des concentrations en MeHg nettement plus élevées que les apports terrestres, constituent la principale source de contamination pour *L. friderici*. Dans le fleuve en amont et dans la retenue, les concentrations en MeHg sont similaires dans les biofilms ($31,9 \pm 7$ et 32 à 47 ng.g⁻¹ ps, respectivement) et dans les invertébrés benthiques des deux zones (150 à 295 ng.g⁻¹ ps pour les invertébrés racleurs jusqu'aux espèces carnivores). Dans le fleuve à l'aval du barrage, les niveaux d'accumulation dans les biofilms et les larves de *Chironomidae*, seul

taxon d'invertébrés benthiques, sont en moyenne deux fois plus élevés (64 ± 8 et 503 ± 342 ng.g⁻¹ ps, respectivement).

La composante pélagique, principale ressource nutritive de *T. rotundatus*, est apparue consécutivement à la mise en eau du barrage ; les niveaux d'accumulation en MeHg dans la retenue et à l'aval sont compris entre 165 et 390 ng.g⁻¹ ps, très nettement supérieurs à ceux déterminés dans les végétaux terrestres de la zone amont (1,4 ng.g⁻¹ ps). Par ailleurs, la fraction méthylée dans le plancton de la retenue et de la zone aval présente des valeurs moyennes 6 à 10 fois supérieures à celle des végétaux terrestres (60 à 95 % et 9,5 %, respectivement). Dans le réservoir et la zone aval, l'augmentation des concentrations en mercure serait donc liée à l'apparition de la composante planctonique. Cette dernière, malgré des concentrations en MeHg proches de celles mesurées dans les invertébrés benthiques du réservoir, conduit à des niveaux d'accumulation dans les poissons plus élevés. Précisons que dans la retenue et la zone amont, les invertébrés benthiques sont peu abondants, les poissons omnivores ingérant principalement du périphyton et complétant leur régime alimentaire avec les quelques invertébrés qu'ils rencontrent. Au contraire, dans le réservoir, les invertébrés pélagiques sont abondants et, du fait de leur très petite taille, ils doivent être ingérés en grande quantité afin de satisfaire aux besoins énergétiques des poissons.

En conclusion, dans la retenue et le fleuve à l'aval du barrage, les espèces opportunistes qui ont modifié leur régime alimentaire, suite à la construction du barrage, et qui ont intégré dans leur alimentation la composante pélagique planctonique, ont été exposées à des concentrations plus élevées de MeHg et présentent des niveaux d'accumulation plus importants. D'autre part, dans le fleuve à l'aval, le MeHg néoformé dans la retenue, exporté principalement sous forme particulaire, se retrouve piégé dans les épais biofilms recouvrant l'ensemble des substrats, avec en parallèle des capacités de méthylation du HgII dans ce compartiment. L'ensemble de ces processus biogéochimiques a conduit à une forte augmentation des concentrations en MeHg dans l'ensemble des composantes benthiques du fleuve, qui, via les transferts trophiques cumulatifs, se répercute sur les niveaux d'accumulation dans les différentes espèces de poissons omnivores benthiques.

Afin de compléter cette analyse des processus à l'origine des différences entre les niveaux d'accumulation du mercure dans les poissons, selon les sites de capture, nous avons choisi l'espèce détritivore *Curimata cyprinoides*, pour laquelle les écarts entre les concentrations de mercure sont les plus élevés entre la zone aval et la retenue (x 10).

III-4.2 : ETUDE COMPARATIVE DES PROCESSUS D'ACCUMULATION DU MERCURE POUR L'ESPECE DETRITIVORE *CURIMATA CYPRINOIDES* AU NIVEAU DU CONTINUUM « RETENUE DE PETIT-SAUT/FLEUVE SINNAMARY A L'AVAL ».

Nos résultats ont clairement mis en évidence que les poissons détritivores benthiques de la retenue et de la zone aval du barrage, contrairement aux espèces pélagiques, présentent d'importants écarts d'accumulation de mercure, en faveur des individus localisés à l'aval de la retenue. Afin de caractériser les différents processus et mécanismes à l'origine de ces écarts, nous avons mis en place une étude pluridisciplinaire centrée sur l'espèce *Curimata cyprinoides* ; les différentes techniques utilisées et les résultats issus de cette approche comparative sont présentés dans l'article ci-dessous, en cours de publication dans « Environmental Toxicology and Chemistry ».

Biofilm composition and mercury availability as key complementary factors for mercury accumulation in fish (*Curimata cyprinoides*) from a disturbed Amazonian freshwater system

Yannick Dominique^{†§}, Régine Maury-Brachet[†], Bogdan Muresan[‡], Régis Vigouroux[§],
Sandrine Richard[§], Daniel Cossa[‡], André Mariotti^{||} and Alain Boudou^{†*}

Introduction

Numerous field studies have shown the key role of artificial reservoirs in the biogeochemical cycling of mercury, leading to the production of monomethylmercury (MeHg), the organic form of the metal able to biomagnify along the aquatic foodwebs [1, 2, 3, 4, 5]. There are marked differences between reservoirs, in relation to (i) the mercury sources (atmosphere, drainage basin, or direct anthropogenic discharges) and (ii) the ecological characteristics of the hydrosystems, including climatic conditions. These differences affect mercury methylation rates and biomagnification patterns along the aquatic foodwebs, within the reservoirs and/or downstream.

In the Amazonian Basin, several dams have been built in Brazil, Surinam, French Guiana, and are often affected by goldmining activities, with point source inputs of elemental mercury (Hg^0) from mining sites using the amalgamation technique for gold extraction, and the release into the water of eroded soil particles naturally enriched with mercury [6, 7]. In French Guiana, the Petit-Saut hydroelectric reservoir, in the Sinnamary basin, is an ideal area for assessing the impact of goldmining and reservoir construction on mercury contamination of freshwater systems [8, 9, 10, 11]. It was filled in 1994, flooding 360 km² of equatorial rain forest, and leading to anoxia in most of the water column. Ten years after flooding, the oxicleine was located around 6 m below the surface, with a maximal depth of 35 m. This reservoir covers former goldmining sites that were very active at the end of the 19th century and receives large contributions from present mining sites. The deep anoxic water column represents a large proportion of the water, which feeds the turbines of the hydroelectric plant and the Sinnamary River below the dam.

We present here a comparative study of mercury bioaccumulation levels in *Curimata cyprinoides*, a fish species abundant in the oxic layer of the hydroelectric reservoir and downstream, in the Sinnamary River. The results show a very marked difference between the two sites: Hg concentrations in the skeletal muscle were ten times higher in fish collected from the downstream zone. Marked differences were also observed in gills, liver and kidneys concentrations. We explain these differences using a multidisciplinary approach, which enables us to determine the mercury chemical forms in the water and investigate the trophic exposure conditions of the two fish populations, given that fish get most of their mercury from food [12, 13, 14]. Metal transfers from ingested food were analyzed using stomach content and stable carbon and nitrogen isotope ratio determinations, to define comparatively the diet pathways for the two populations and to measure the trophic sources of mercury (Hgtotal and MeHg).

Material and Methods

Study area

This field study was based on two sampling sites. The first site was located within the Petit-Saut hydroelectric reservoir, 20 km upstream of the dam, in a flooded forest zone (Reservoir site). The water depth varied between 12 and 20 m, at about 300 m from the lake bank. The primary forest was not cut before flooding in 1994; the submerged trees were still intact and represented an important support to biofilm development within the oxic and anoxic layers of the reservoir. The second site was on the Sinnamary River between 0.5 and 5 km downstream of the dam (Downstream site). The river depth was less than 3 m, with an average width of 30 m.

Water and biological samples were collected in March 2003. The main physico-chemical characteristics of the water in the oxic layers of the reservoir (0-6 m) and downstream in the Sinnamary River, based on monthly measurements during the period March 2002/March 2003, are shown in Table 1.

	Temperature (°C)	pH	Conductivity ($\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Oxygen ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Oxygen saturation (%)	Turbidity (NTU)	Redox potential (mV)
Reservoir site	29.6 (28-31.9)	5.9 (4.9-6.7)	21.0 (18-30)	4.6 (0-7.6)	60 (0-99)	3.1 (1.7-8.5)	379 (310-441)
Downstream site	27.4 (26.8-28.3)	5.5 (4.8-5.9)	28.6 (24-34)	5.7 (4.4-6.6)	73 (70-82)	3.9 (3.4-4.5)	281 (243-321)

Table 1: Physico-chemical characteristics of the water based on monthly measurements during the one year period (March 2002 to March 2003), in the superficial layers (0-6 m) of the Petit-Saut hydroelectric reservoir (Reservoir site) and downstream in the Sinnamary River (Downstream site).

Means and minimum-maximum values in brackets.

Water sampling and mercury species determinations

Water samples were collected in Teflon (FEP) bottles using a peristaltic pump (Masterflex) and polyethylene tubing or using a Teflon-coated Niskin bottle (General Oceanic). Arm-length polyethylene gloves were worn during the operations; further details of the sampling procedure are given elsewhere [15]. Teflon and plastic ware were washed and stored according to ultra-clean procedures. Filtrations were performed within 4 hours after the sampling through hydrophilized teflon membranes (LCR, Millipore; 0.45 μm pore size). Filtered water samples for total dissolved mercury (HgTD) and monomethylmercury (MeHgD) determinations were stored in Teflon bottles (FEP), acidified with concentrated HCl (0.5% v/v, Merck Suprapur) at 4°C. Filters for particulate mercury (HgTP) determination were stored at -18°C before analyses. All mercury species were detected by cold vapor atomic fluorescence spectrometry (AFS, Brooks Rand Ltd. or Tekran 2500). The HgTD was determined after BrCl oxidation according to U.S. EPA method 1631 [16]; HgTP was measured after nitric acid mineralization in Teflon (PFA) reactors, and MeHgD was determined after double extraction using dichloromethane, followed by aqueous phase ethylation (NaBEt_4), preconcentration on a Tenax column, separation by isothermal gas chromatography and electrothermal atomization (800°C) according to Bloom (1989) [17] modified by Horvat et al. (1993) [18]. Method accuracy and precision were checked by analysis of duplicate matrix spikes according to EPA method 1631 [16] and the use of available reference materials (MESS-2, marine sediment from the National Research Council of Canada and IAEA-356 sediment). Precisions (relative standard deviation evaluated by replicate determinations) averaged 15 % for HgTD, HgTP and MeHgD.

Biota sampling and mercury determinations

Adult fish were collected using nets (25 m x 2 m; 10 to 70 mm mesh size). An initial sorting was carried out on the boat in order to select individuals with a body length between 10 and 20 cm. Fish were individually weighed (total body weight, ± 0.5 g, wet wt) and measured (standard length, from nose to caudal fin basis: ± 0.5 cm) in order to select two homogeneous batches from each sampling site. Nevertheless, the age of the fish could differ between the two sites if, for example, food resources and energy expenditures led to different growth rates. It is difficult to determine the age of tropical fish using traditional techniques based on scales or otolites, because temperature variations between seasons are minimal. Using opercula bones, it was possible to identify the growth marks and to determine if there were significant differences between the two fish samples, without determining the exact age of the individuals. Age determination will necessitate a detailed study based on fish collected on a monthly basis in order to define the links between the numerous growth marks on the opercula bones and the impact of seasonal rhythms [19]. The numbers of main growth marks were estimated on ten fish from each site by three independent readers.

The sex of the fish was determined by visual examination of gonads. Liver, kidneys and gill arches were collected whole and a small muscle sample (2-4 g, wet wt) was taken from the dorsal lateral part of the body. Preliminary studies based on Hg measurements on several muscle samples taken from different parts of the fish body indicated homogeneity of metal distribution in this tissue (data not shown) and therefore the muscle fragment collected was representative of the whole skeletal muscle compartment. Organ samples were frozen and shipped from Cayenne to Arcachon, France, under dry ice, with final storage in the laboratory at -20°C .

Biofilms were collected using vertical artificial substrates (glass slides: 26 x 6 cm) immersed at different depths in the oxic layer of the reservoir (0.5, 2 and 5 m) and downstream on the Sinnamary River, close to the bank at a depth of -2 m. After a colonization period of 6 months (October 2002 to March 2003), biofilms were removed by scrapping and transferred to Teflon bottles, dried (72 h at 40°C) and analysed in order to determine HgT and MeHg concentrations.

Benthic invertebrates were collected using artificial substrates. Five traps were immersed for 15 days at each site, close by the artificial substrates for biofilm collection. Using this procedure representative samples of all the benthic invertebrate communities could be obtained. After 15 days of immersion, traps were removed and put into individual clean plastic bags. Once in the laboratory, each trap was placed at the top of a column composed of

three different mesh filters (1000, 500 and 100 μm) and washed abundantly three times with water collected from the two sampling sites. Previous studies have shown that with this procedure 95 % of invertebrates present in the substrate can be collected (data not shown). Next, each filter was placed under a stereomicroscope and each invertebrate present on the filter was manually removed and identified, before being pooled with individuals of the same taxon (family or genus level) in Teflon vials at -20°C .

Total Hg concentrations in biofilms invertebrates and fish organs were determined by flameless atomic absorption spectrometry. Analyses were carried out automatically after thermal decomposition at 750°C under an oxygen flow (AMA 254).

MeHg concentrations were determined in biological samples after extraction with KOH-methanol (v/v) solution, for 12 hours in the dark at room temperature, then 3 hours at 75°C . The pH of this solution was then adjusted to 4.9 with 2 M sodium acetate before ethylation with sodium tetraethylborate. Volatile Hg species were purged with mercury-free nitrogen and collected on Tenax. All mercury species were separated by isothermal gas chromatography (60°C) prior to pyrolysis (900°C) and detected using cold vapor atomic fluorescence spectrometry (CVAFS, Tekran 2500) [17]. The validity of the analytical methods was checked during each series of measurements against three standard biological reference materials (TORT2, DOLT2 and DOLT3 from the National Research Council of Canada, for total Hg and IAEA 142 for MeHg); values were consistently within the certified ranges (data not shown).

Method precision of total Hg and MeHg determinations, estimated from five replicates of fish muscle samples, was 5 and 9%, respectively. Mercury concentrations in biota were expressed on a dry weight basis (dry wt: 72 h at 60°C).

Fish diet determination

Fish diets for the two *C. cyprinoides* populations were defined from analysis of stomach contents and determination of stable nitrogen and carbon isotope ratios ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$) on skeletal muscles.

After dissection, stomach contents from a minimum of 10 fish per site were analysed under a stereomicroscope, using Dollfuss tanks, in order to make a semi-quantitative inventory of the different elements: sediment particles; terrestrial and aquatic vegetal materials; zooplankton; benthic invertebrates; other aquatic or terrestrial insects [20].

For stable isotope determinations, skeletal muscle samples (100 mg, wet wt) were treated with a methanol-chloroform (1/2) solution, to be defatted. This treatment is important

for soft tissues because lipids are poorer in ^{13}C than proteins and the amount of muscular lipids may directly influence $\delta^{13}\text{C}$ measurement. Moreover, muscular lipid ratios present inter- and intra-specific fluctuations [21]. After lipid removal, samples were dried (60°C for 48 h) and ground to a fine powder with a pestle and mortar. Samples were analysed for $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, total carbon and nitrogen with an Elemental Analyser coupled with an Isotope Ratio Mass Spectrometer (EA-IRMS). Samples were introduced in tin capsules and combusted in a flow of oxygen and helium to reduce all carbon and nitrogen forms to pure CO_2 and N_2 respectively; the pure gases were then separated on a GC column (3m PoropakQ) before being introduced in the “IsoPrime” mass spectrometer. Isotope ratios were reported in parts per thousand (‰) relative to standards (PeeDee Belemnite for carbon and atmospheric N for nitrogen), and defined in delta notation as:

$$\delta^{13}\text{C} \text{ or } \delta^{15}\text{N} = (\text{R}_{\text{sample}}/\text{R}_{\text{standard}} - 1) \times 10^3$$

where $\text{R} = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ or $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$.

Biota tend to have less ^{13}C than standard and have negative $\delta^{13}\text{C}$ values; conversely, most biota have more ^{15}N relative to air and have positive $\delta^{15}\text{N}$ signatures [22].

Statistical data treatment

All the results are expressed as means \pm standard errors. To study the site effect on biometric parameters, $\delta^{13}\text{C}/\delta^{15}\text{N}$ determinations and Hg concentrations in fish organs, we performed variance (ANOVA) and covariance (ANCOVA) analyses after checking assumptions (normality and homoscedasticity of the error term). If the assumption was met, the parametric Student t test was applied. If the assumption was not met, the non parametric Mann-Whitney U test was used. In each test, $p < 0.05$ was considered significant. All statistical investigations were performed using *STATISCA* version 6.1 software.

Results and Discussion

Total mercury and methylmercury concentrations in fish

Two fish sample sets consisting of 25 and 41 adults were collected from the Reservoir and downstream stations, respectively. No significant differences were observed between standard length and body weight ($p < 0.05$ – Student t test) (Table 2). The sex ratio was similar for the two sample sets (76 and 70% of females). The mean numbers of growth marks on the opercula bones were not statistically different ($p < 0.05$ - Mann-Whitney U test), indicating similar mean life span for the two fish samples.

	Number of fish	Sex ratio (% of females)	Body weight (g, wet wt)	Standard length (cm)	Opercula growth marks
Reservoir site	25	76	155 ± 45	16.8 ± 1.5	4.8 ± 0.3
Downstream site	41	70	136 ± 22	16.5 ± 0.9	5.0 ± 0.5

Table 2 : Biometric characteristics, sex ratio and number of growth marks on the opercula bones of the two fish samples collected from the superficial layers (0-6m) of the Petit-Saut hydroelectric reservoir (Reservoir site) and downstream in the Sinnamary River (Downstream site).

Means ± standard errors.

Mean HgT concentrations in dorsal skeletal muscle were ten times higher in fish sampled from downstream: $3.40 \pm 0.94 \mu\text{g g}^{-1}$ compared to $0.32 \pm 0.20 \mu\text{g g}^{-1}$ (dry wt) in the reservoir (Figure 1). In the other organs, similar differences were also observed with ratios of 2.6 for the liver, 6.3 for the gills and 9.8 for the kidneys. No significant differences were observed between males and females ($p < 0.05$ - Mann-Whitney U test).

In fish from the reservoir, similar MeHg fractions of HgT were observed in the skeletal muscle, gills and kidneys, close to 80 %. In the liver, only 33 ± 3 % of the metal was in the methylated form (Figure 2). These results are in agreement with numerous data obtained from freshwater or marine fish species. The Hg demethylation, which occurs in liver cells, leads to a low MeHg/HgT ratio and inorganic Hg elimination *via* the bile, sometimes with re-absorption through the gut wall [23, 24]. In fish collected from downstream, the MeHg fraction was close to 100% in the skeletal muscle, gills and kidneys, and was 46 ± 14 % in the liver (Figure 2).

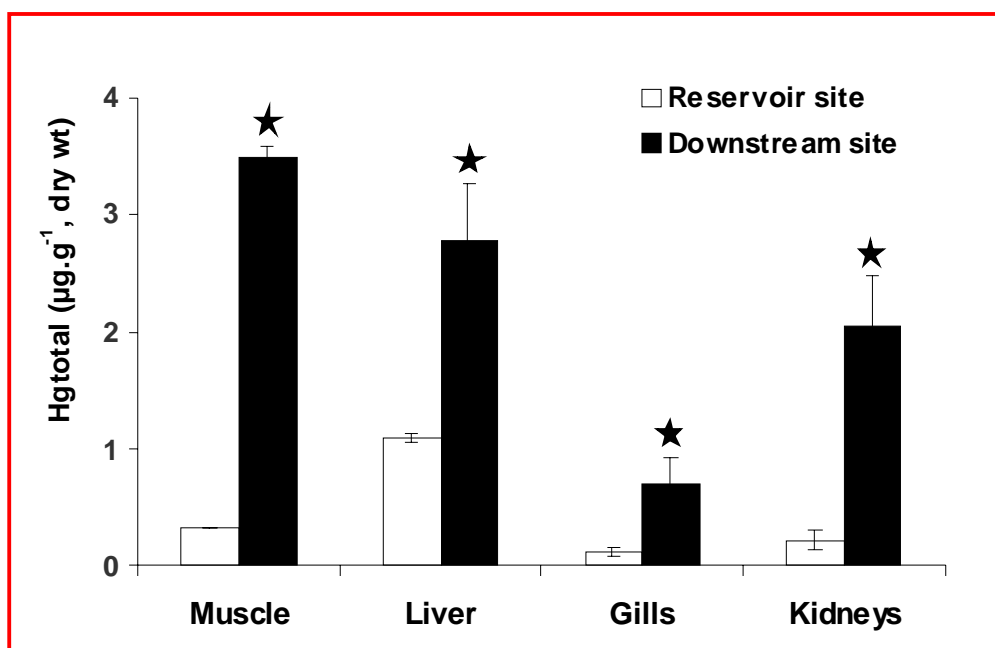


Figure 1: Mean total mercury concentrations in the skeletal dorsal muscle, liver, gills and kidneys of *Curimata cyprinoides* collected from the Petit-Saut hydroelectric reservoir (Reservoir site, n=25) and downstream in the Sinnamary River (Downstream site, n=41).

Bars represent standard errors.

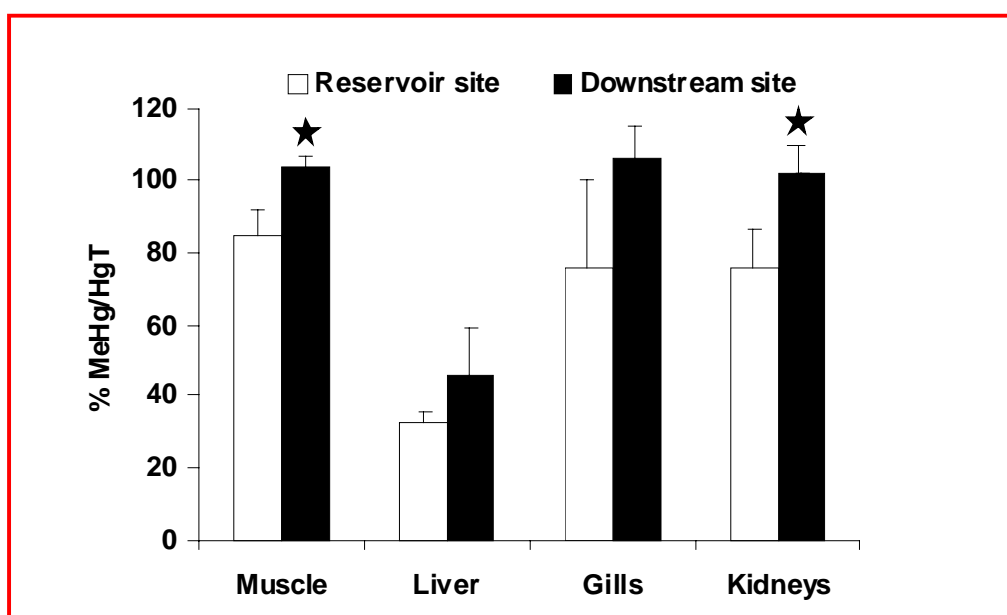


Figure 2: Mean percentages of methylmercury (MeHg) with regard to total mercury concentrations (HgT) in the skeletal dorsal muscle, liver, gills and kidneys of *Curimata cyprinoides* collected from the Petit-Saut hydroelectric reservoir (Reservoir site, n=25) and downstream in the Sinnamary River (Downstream site, n=41).

Bars represent standard errors.

Mercury availability

In contrast to Finland and some Canadian hydroelectric systems [25, 26, 27], where fish Hg contamination downstream is less than or equivalent to rates in the reservoir, and in agreement with data obtained on La Grande 2 Reservoir in North Québec [3], our results on *C. cyprinoides* show very marked differences in Hg accumulation levels in favour of individuals living in the downstream zone.

Mercury accumulation in fish results from the actions and interactions of a large set of abiotic, biotic and contamination factors [12, 23, 14]. Numerous field or experimental studies indicate the predominance of the trophic exposure route: estimations consider that the food uptake for MeHg represents more than 85 % of the total uptake [28, 23, 14]. In combination with exposure conditions, the structural and functional characteristics of the fish, which control uptake mechanisms, storage processes at organ and cell levels and depuration efficiency, also play a key role.

	HgT unfiltered (ng L ⁻¹)	HgT dissolved (ng L ⁻¹)	HgT particulate (ng g ⁻¹ , dry wt)	MeHg unfiltered (ng L ⁻¹)	MeHg dissolved (ng L ⁻¹)	MeHg particulate (ng g ⁻¹ , dry wt)
Reservoir site	0.52 ± 0.07	0.33 ± 0.03	37.2 ± 6.4	0.12 ± 0.02	0.06 ± 0.03	16.1 ± 5.7
Downstream site	2.27 ± 1.10	1.62 ± 0.48	66.8 ± 8.9	1.57 ± 0.26	0.53 ± 0.11	64.5 ± 13.3

Table 3: Total mercury (HgT) and methylmercury (MeHg) concentrations in the water from the two sampling sites: the superficial layers (0-6 m) in the Petit-Saut hydroelectric reservoir (Reservoir site) and downstream in the Sinnamary River (Downstream site).

Means ± standard errors (n=3).

HgT = inorganic Hg (Hg⁰ + Hg^{II}) + organic Hg (including MeHg).

HgT and MeHg concentrations measured in unfiltered and filtered water samples collected within the oxic layer in the reservoir (0-6 m) and downstream on the Sinnamary River are shown in Table 3. For all the different parameters, significantly higher levels were observed downstream. In the dissolved fraction, the ratios between the mean concentrations "Downdam/Reservoir" are 4.9 for HgT and 8.8 for MeHg. These data are in agreement with early results obtained in 1999 and 2001 at the same sites [10]. The anoxic layers of the Petit-Saut hydroelectric reservoir show high dissolved MeHg concentrations up to 0.6 ng L⁻¹ (about 30 % of the dissolved HgT concentration), while quite low levels were measured in the oxic superficial layers (0.06 ± 0.03 ng L⁻¹). These anoxic zones are associated to the development

of anaerobic bacteria, especially sulfate-reducing bacteria (SRB), considered as the main methylating agents in aquatic systems [29, 30, 31]. The four turbines of the hydroelectric power-station which supply the Sinnamary river downstream from the dam are fed with waters from the anoxic layers of the reservoir. This requires the construction of artificial falls downstream from the dam to maintain a dissolved oxygen concentration over 2 mg.L^{-1} [32]. Thus the hydroelectric reservoir contributes to a considerable exportation of MeHg downstream. Our measurements on water samples collected downstream in the Sinnamary River show that approximately 70 % of MeHg is exported in particulate form ($> 0.45 \mu\text{m}$ - Table 3), associated with living microorganisms and detrital organic matter with various minerals. These results clearly show the potential importance of MeHg export from the anoxic layers of this tropical reservoir, in agreement with data from North-Québec hydroelectric complexes [33].

Differences between Hg concentrations measured in the two fish samples collected in the reservoir and downstream, notably in the skeletal muscle, are in agreement and similar to those observed for MeHg in the dissolved fraction of the water. But, in the present case, two main arguments tend to confirm the weak importance of the direct route of exposure for *Curimata*. First, several other fish species living in the reservoir and downstream present similar Hg concentrations in the muscle, and this despite the large differences between HgT/MeHg levels in the water. For example, no significant difference was observed between Hg concentrations measured in the omnivorous species *Triportheus rotundatus* of similar body weight and length: $[\text{HgT}] = 1.8 \pm 0.1$ and $1.6 \pm 0.1 \mu\text{g.g}^{-1}$ (dry wt) from fish collected in the reservoir and the Sinnamary River downstream, respectively. Secondly, our results on the mercury organotropism in *C. cyprinoides* exhibit a distribution, which is typical of a MeHg exposure to the trophic route. In agreement with experimental studies based on a strict control of MeHg uptake from artificially contaminated prey [12, 34, 35], quite low Hg concentrations were determined in gills, which correspond to the main uptake interface for pollutants during exposure *via* the surrounding water. On the other hand, concentrations measured in the skeletal muscle are close to those determined in kidneys (Reservoir and Downstream sites) and liver (Downstream site).

Curimata cyprinoides feeding characteristics

C. cyprinoides from French Guiana is considered to be a benthivorous/omnivorous species, feeding on biofilms (submerged tree trunks, rocks, sediment surface) and associated small benthic invertebrates [20]. Detritivory and omnivory are particularly common foraging modes for tropical freshwater fish, which can be described as opportunist feeders [36]. The

environmental changes induced by the construction of the hydroelectric reservoir have led to severe ecological disturbances, including changes in the alimentary behaviour of *C. cyprinoides* living in the areas upstream and downstream from the dam. No marked differences were observed between the stomach content of the two fish groups. Organic detritus and sand particles represented more than 90% of stomach contents, with small amount of invertebrate carapace debris, in agreement with the detritivorous regime of this species. The origins of organic components in a detritical matrix in the stomach are difficult to identify. Thus, the detritivory and omnivory foraging modes are particularly difficult to define using conventional diet analyses. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ reflect the isotopic composition of ingested food during the fish life, the skeletal muscle being a long-term isotopic food signature integrator [37]. Enrichment in ^{13}C along the food chains is generally small (1‰ between two trophic levels) or not significant. This relative stability in ^{13}C ratio enables us to differentiate between sources of organic carbon: allochthonous versus autochthonous or pelagic versus benthic [38, 39]. In contrast, during nitrogen incorporation, ^{15}N enrichment occurs resulting in a progressive enrichment in $\delta^{15}\text{N}$ values of approximately 3-5‰ for each trophic transfer along a food chain [40, 41]. The simultaneous use of C and N isotopes is a useful strategy to reveal feeding links among consumers [38].

Significant differences were observed between C and N isotopes in fish muscles from the two sites ($p < 0.05$ - Mann-Whitney U test; Table 4), with a marked decrease for the $\delta^{13}\text{C}$ (7.9 ‰) and $\delta^{15}\text{N}$ (2.6 ‰) in favour of fish collected downstream. This suggest two different carbon sources at the bottom of the *C. cyprinoides* foodwebs in the reservoir and downstream. The primary producers in the superficial layers of the reservoir are represented by pelagic bacterio-phytoplankton and periphyton communities in the biofilms on the tree trunks of the flooded forest, which represent an important colonization surface since the dam impoundment in 1994: the estimated tree trunk surface in the whole flooded forest area is closed to 3.10^9 m^2 . $\delta^{13}\text{C}$ determinations on bacterio-phytoplankton samples indicate an average value of $-32.5 \pm 0.4 \text{ ‰}$ [42], significantly lower than that measured for *C. cyprinoides* from this reservoir site ($-28.2 \pm 0.8 \text{ ‰}$). On the other hand, $\delta^{13}\text{C}$ determinations on biofilms indicate an average value of $-27.4 \pm 0.9 \text{ ‰}$, very close to the fish muscle value. Downstream, $\delta^{13}\text{C}$ in *C. cyprinoides* muscle ($-36.1 \pm 0.3 \text{ ‰}$) was also similar to the carbon isotope ratio measured on biofilms collected from rocks in the Sinnamary River ($-36.3 \pm 1.6 \text{ ‰}$), whereas $\delta^{13}\text{C}$ in the pelagic organic matter was significantly higher ($-33.2 \pm 0.4 \text{ ‰}$) [42]. Pigment analysis (Junet and Abril, unpubl.) and microscopic observations [43], show that biofilms collected on the tree trunks in the reservoir are principally made of *Chlorophyceae*, exhibiting a $\delta^{13}\text{C}$ around -28 ‰ [42] (Junet 2004), associated with *Cyanophyceae* and small invertebrate species.

Downstream from the dam, lower $\delta^{13}\text{C}$ could be assigned to methanotrophic bacteria from the reservoir and characterized by a very low $\delta^{13}\text{C}$, between -40 and -70 ‰ [44, 42]. This effect may be magnified by the presence of chironomid larvae living in biofilms from the downstream zone: their tubes have been shown to act as microsites of intense methanogen methanotroph activity [45]. *Chlorobiaceae* are also present in the anoxic layers, with a $\delta^{13}\text{C}$ of around -15 ‰ [46, 42]. Thus the $\delta^{13}\text{C}$ characteristics of the biofilms strongly suggest that they represent an essential part of organic carbon input to *C. cyprinoides*. In the superficial layers of the flooded forest zone of the reservoir biofilms consist of endogenous primary producers; downstream in the Sinnamary River, they are based on exogenous organic matter and microorganisms, mainly from the anoxic layers of the reservoir.

Location	Organisms	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
Reservoir site	Biofilm	-27.4 ± 0.9	-0.7 ± 0.4
	Fish	-28.2 ± 0.8	11.2 ± 0.4
Downstream site	Biofilm	-36.3 ± 1.6	-3.1 ± 0.1
	Fish	-36.1 ± 0.3	8.6 ± 0.3

Table 4 : Carbon and nitrogen stable isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) in biofilms (n = 3) and in the skeletal muscle of *Curimata cyprinoides* (n = 8), from the two sampling sites: the superficial layer (0-6 m) in the Petit-Saut hydroelectric reservoir (Reservoir site) and downstream in the Sinnamary River (Downstream site). Means \pm standard errors.

There was a 2.6 ‰ difference of $\delta^{15}\text{N}$ from the two sites, suggesting that they differ by one trophic level within their respective foodwebs. $\delta^{15}\text{N}$ of biofilms, like $\delta^{13}\text{C}$ results, were also different between the two sites: -0.7 ± 0.4 ‰ in the reservoir and -3.1 ± 0.1 ‰ in the downstream zone [42]. These differences could be attributed to biofilm taxonomic composition. In the superficial oxic layers of the reservoir, with low dissolved nitrogen concentrations ($< 1 \mu\text{molN.L}^{-1}$), *Cyanophyceae* are able to incorporate an important part of atmospheric nitrogen, which contributes to negative values of $\delta^{15}\text{N}$. Downstream, the organic fraction in the biofilms is mainly based on highly recycled dead organic matter from the microbial loop located near the reservoir oxycline, and also on the living microorganisms that make up this microbial loop, responsible for important recycling processes in biofilms from the downstream zone. Moreover, artificial falls just below the dam are able to increase atmospheric nitrogen dissolution in the water, leading to a decrease in $\delta^{15}\text{N}$ values in microorganisms.

The marked differences observed between $\delta^{15}\text{N}$ measured in biofilms and fish from the two sampling zones, close to 12 ‰, could be explained by the presence of several

intermediary trophic levels [47, 48]. Stomach contents analysis reveals the presence of small invertebrate exoskeletons or carapaces, which represent between 5 and 10% of the stomach content. In the reservoir, benthic invertebrate communities associated with biofilms are well developed and composed of different grazer-filter taxa (*Leptophlebiidae* and *Trichoptera* larvae, *Concostracea*) and carnivorous *Odonate* larvae. Due to limiting physical and chemical parameters, the living invertebrate fauna downstream in the river is represented only by small *Chironomidae* larvae, with dead pelagic invertebrates from the reservoir (no endemic zooplanktonic species in the downstream zone up to the Sinnamary estuary). Recent studies on chironomid larvae in German lakes have shown high intraspecific variability for $\delta^{15}\text{N}$ values, which can exhibit a range equivalent to five trophic levels [49].

Sampling Sites	Biofilms		Benthic invertebrates	
	HgT (ng g ⁻¹ dry wt)	MeHg (ng g ⁻¹ dry wt)	HgT (ng g ⁻¹ dry wt)	MeHg (ng g ⁻¹ dry wt)
Reservoir	116 ± 10	32 ± 10	283	192
	(n=10)	(n=4)	(182-391)	(124-228)
Downstream	161 ± 14	64 ± 8	574 ± 128	503 ± 342
	(n=10)	(n=4)	(n=10)	(n=3)

Table 5: Total mercury (HgT) and methylmercury (MeHg) concentrations measured in biofilms (6 months' colonization on artificial substrates) and in benthic invertebrates collected from the two sites: oxic superficial layers in the flooded forest area in the Petit-Saut hydroelectric reservoir (Reservoir site) and on the Sinnamary River (Downstream site).

Means ± standard errors for Hg determinations in biofilms; means with min-max values for Hg determinations in benthic invertebrate samples of the Reservoir site (5 taxa: *Chironomidae*, *Concostracae*, *Corixidae*, *Leptophlebiidae* and *Trichoptera* larvae) – means ± standard errors for Hg determinations in benthic invertebrate samples from the Downstream site (*Chironomidae* larvae only).

HgT and MeHg means in biofilms were significantly higher in samples collected downstream (Table 5). MeHg concentrations in biofilms which represent 27% and 40% of HgT in the Reservoir and downstream, respectively, were two times higher downstream. In the benthic invertebrates collected (five taxa in biofilms and benthic communities from the reservoir and only *Chironomidae* larvae in the downstream zone), the MeHg concentrations were 2.5 higher downstream. In these organisms, MeHg represented 68 and 88% of HgT in the Reservoir and downstream, respectively.

Differences between MeHg concentrations determined in the food ingested from the two sites are large and could alone explain the differences observed between mercury accumulations levels in the fish organs. According to the structural and functional properties of the digestive barrier of fish, it is well known that mercury trophic transfers from ingested food are mainly based on MeHg uptake, with an absorption rate generally higher than 85% [12]. The MeHg transfers between prey and predators are cumulative, with a high storage capacity in the skeletal muscle compartment [12, 14]. Moreover, downstream, the water flow probably dictates greater swimming activity, whereas physical efforts are more reduced in the Reservoir. For this reason, energy requirements are probably greater downstream ; they necessitate an increase in the quantity of food ingested, all the more so because the organic carbon content in biofilms is lower in the downstream zone (40% against 17% on average – [42]) : fish living in the Sinnamary River would need to ingest more food than those living in the reservoir, increasing the differences between the trophic exposure to MeHg.

Curimatidae, and more especially *C. cyprinoides*, are widely distributed in French Guiana and also in the whole Amazonian basin. Our study clearly shows that this detritivorous/benthivorous species could be an excellent model to investigate the fundamental links between mercury contamination of freshwater systems and anthropogenic impacts, such as artificial reservoir construction, *via* metal trophic transfers from biofilms and benthic invertebrate communities. It could be used in close complementarity with a piscivorous fish species – *Hoplias aimara* or *H. malabaricus* -, as an indicator of methylmercury biomagnification along the foodwebs in the Amazonian basin [50].

Acknowledgments – We would like to thank the following: Prof. F.J. Meunier (Museum national d'histoire naturelle, Paris) for assisting in the determination of growth marks on fish opercula; Dr D. Gerdeaux (INRA, Station d'Hydrobiologie lacustre, Thonon, France) for advice on our results on stable isotopes in fish muscle samples; Dr G. Abril and his PhD student A. de Junet (UMR CNRS EPOC, University of Bordeaux 1) for unpublished data on stable isotopes which they generously made available to us. This work was supported by the French National Scientific Research Center (CNRS/PEVS, "Mercury in French Guiana" research programme), the European Union (E.C. Feder funds), the French Ministry of Research (FNS), the French Ministry of the Environment (DIREN Guyane), the Guiana Region and Electricity of France (EDF). We are grateful to authorities in French Guiana for assistance during organization and follow-up of the missions.

References

1. Verta M, Rekolainen S, Mannio J, Surma-Aho K. 1986. The origin and level of mercury in Finnish forest lakes. Report N° 65, Water Research Institute, Helsinki, Finland
2. Jackson TA. 1991. Biological and environmental control of mercury accumulation by fish in lakes and reservoirs of Northern Manitoba. *Canada. Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **48**: 2449-2470
3. Verdon R, Brouard D, Demers C, Lalumière R, Laperle M, Schetagne R. 1991. Mercury evolution (1978-1988) in fishes of the La Grande hydroelectric complex, Québec, Canada. *Water Air Soil Pollut.* **56**: 405-417
4. Porvari P. 1995. Mercury levels of fish in Tucuruí hydroelectric reservoir and in River Mojú in Amazonia, in state of Pará, Brazil. *Sci. Tot. Environ.* **175**: 109-117.
5. Lucotte M, Schetagne R, Thérien N, Langlois C, Tremblay A. 1999. *Mercury in the biogeochemical cycle: natural environment and hydroelectric reservoirs of northern Québec*. Springer, Berlin, Germany.
6. Lacerda LD, Salomons W. 1998. *Mercury from gold and silver mining: a chemical time bomb?* Springer, Berlin, Germany.
7. Roulet M, Lucotte M, Farella N, Serique G, Coelho H, Sousa Passos C J, Jesus da Silva E, Scavone de Andrade P, Mergler D, Guimaraes JRD, Amorim M. 1999. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. *Water Air Soil Pollut.* **112**: 297-313.
8. Richard S, Arnoux A, Cerdan P, Reynouard C, Horeau V. 2000. Mercury levels of soils, sediments and fish in French Guiana, South America. *Water Air Soil Pollut.* **124**: 221-244.
9. Charlet L, Boudou A. 2002. Cet or qui file un mauvais mercure. *La Recherche* **359**: 52-59.
10. Coquery M, Cossa D, Peretyazhko T, Azemard S, Charlet L. 2003. Methylmercury formation in the anoxic waters of Petit-Saut reservoir (French Guiana) and its spreading in adjacent Sinnamary River. *J. Phys.* **107**: 327-331.
11. Boudou A, Maury-Brachet R, Coquery M, Durrieu G, Cossa D. 2005. Synergic effect of goldmining and damming on mercury contamination in fish. *Environ. Sci. Technol.* **39**: 2448-2454.
12. Boudou A, Ribeyre F. 1997. Mercury in the food web: accumulation and transfer mechanisms. In Sigel A, Sigel H, eds, *Metal ions in biological systems - Mercury and its effects on environment and biology*. Dekker M, New-York, U.S.A., pp 289-320.

13. Morel FMM, Kraepiel AML, Amyot M. 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* **29**: 543-566.
14. Wiener JG, Krabbenhoft DP, Heinz GH, Scheuhammer AM. 2002. Ecotoxicology of mercury. In: Hoffman J, Rattner BA, Burton GA, Cairns J, eds, *Handbook of Ecotoxicology*. CRC Press, New-York, U.S.A., pp 409-463.
15. Coquery M, Cossa D. 1995. Mercury speciation in the surface waters of the North sea. *Neth. J. Sea. Res.* **34**: 245-257.
16. E.P.A (U.S. Environmental Protection Agency). 1999. Method 1631, Revision B: Mercury by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry.
17. Bloom NS. 1989. Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with cold vapour atomic fluorescence detection. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **46**: 1131-1140.
18. Horvat M, Liang L, Bloom NS. 1993. Comparison of distillation with other current isolation methods for the determination of methylmercury compound in low levels environmental samples. *Anal. Chim. Acta* **282**: 153-168.
19. Meunier JF, Rojas-Beltran R, Boujard T, Lecomte F. 1994. Rythmes saisonniers de la croissance chez quelques Téléostéens de Guyane française. *Rev. Hydrobiol. Trop.* **27**: 423-440.
20. Merona de B, Vigouroux R, Horeau V. 2003. Changes in food resources and their utilization by fish assemblages in large tropical reservoir in South America (Petit-Saut Dam, French Guiana). *Acta Oecologia* **24**: 147-156.
21. Niro de MJ, Epstein S. 1978. Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**: 495-506.
22. Jepsen DB, Winemiller KO. 2002. Structure of tropical river food webs revealed by stable isotope ratios. *Oikos* **96**: 46-55.
23. Jackson TA. 1998. Mercury in aquatic ecosystems. In Langston WJ, Bebianno MJ, eds, *Metal Metabolism in Aquatic Environments*. Chapman & Hall, London, U.K., pp 77-158.
24. Loumbourdis NS, Danscher G. 2004. Autometallographic tracing of mercury in frog liver. *Environ. Pollut.* **129**: 299-304.
25. Bodaly RA, St Louis VL, Paterson MJ, Fudge RJP, Hall BD, Rosenberg DM, Rudd J WM. 1997. Bioaccumulation of mercury in the aquatic food chain in newly flooded areas. In Sigel A, Sigel H, eds, *Metal ions in biological systems - Mercury and its effects on environment and biology*. Dekker M, New-York, U.S.A., pp 259-287.

26. Porvari P. 1998. Development of fish mercury concentrations in Finnish reservoirs from 1979 to 1994. *Sci. Tot. Environ.* **213**: 279-290.
27. Schetagne R, Verdon R. 1999. Post-impoundment evolution of fish mercury levels at the La Grande complex, Québec, Canada (from 1978 to 1996). In Lucotte M, Schetagne R, Thérien N, Langlois C, Tremblay A, eds, *Mercury in the biogeochemical cycle: natural environment and hydroelectric reservoirs of northern Québec*. Springer, Berlin, Germany, pp 235-258.
28. Hall BD, Bodaly RA, Fudge RJP, Rudd JWM, Rosenberg DM. 1997. Food as the dominant pathway of methylmercury uptake by fish. *Water Air Soil Pollut.* **100**: 13-24.
29. Gilmour CC, Henry E, Mitchell R. 1992. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. *Environ. Sci. Technol.* **26**: 2281-2287.
30. Rudd JWM. 1995. Sources of methylmercury to freshwater ecosystems: a review. *Water Air and Soil Pollut.* **80**: 697-713.
31. King JK, Kostka JE, Frisher ME, Saunders FM, Jahnke RA. 2001. A quantitative relationships that's demonstrates mercury methylation rates in marine sediments are based on the community composition and activity of sulfate-reducing bacteria. *Environ. Sci. Technol.* **35**: 2491-2496.
32. Richard S, Arnoux A, Cerdan P. 1997. Evolution in physico-chemical water quality in the reservoir and downstream following the filling of Petit-Saut Dam (French Guiana). *Hydroecol. Appl.* **9**: 57-83.
33. Schetagne R, Doyon JF, Fournier JJ. 2000. Export of mercury downstream from reservoirs. *Sci. Tot. Environ* **260**: 135-145.
34. Simon O, Boudou A. 2001. Direct and trophic contamination of the herbivorous carp *Ctenopharyngodon idella* by inorganic mercury and methylmercury. *Ecotoxicol. Environ. Safety* **50**: 48-59.
35. Gonzalez P, Dominique Y, Massabuau JC, Boudou A, Bourdineaud JP. 2005. Comparative effects of dietary methylmercury on gene expression in liver, skeletal muscle, and brain of the zebrafish (*Danio rerio*). *Environ. Sci. Technol.* **39**: 3972-3980.
36. Planquette P, Keith P, Le Bail PY, 1996. Atlas des poissons d'eau douce de Guyane (tome 1). Collection du Patrimoine Naturel, MNHN (Paris).
37. Heisslein RH, Hallard KA, Ramlal P. 1993. Replacement of sulfur, carbon, and nitrogen in tissue of growing broad whitefish (*Coregonus nasus*) in response to a change in diet traced by $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{15}\text{N}$. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **50**: 2071-2076.

38. Peterson BJ. 1999. Stable isotopes as tracers of inorganic matter input and transfer in benthic food webs: a review. *Acta Oecologia* **20**: 479-487.
39. Hobson KA, Fisk A. 2002. A stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) model for the North Sea Water food web: implications for evaluating trophodynamics and the flow of energy and contaminants. *Deep Sea Res.* **49**: 5131-5150.
40. Peterson CC, Fry B. 1987. Stable isotopes in ecosystem studies. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* **18**: 293-320.
41. Cabana G, Rasmussen JB. 1994. Modelling food chain structure and contaminant bioaccumulation using stable nitrogen isotopes. *Nature* **372**: 255-257.
42. Junet de A. 2004. Etude qualitative de la matière organique particulaire dans le réservoir de Petit-Saut (Guyane Française): composition isotopique ($\delta^{13}\text{C}$), élémentaire (C/N) et pigmentaire. Master II report, Univ. of Bordeaux 1, France.
43. Vaquer A, Pons V, Lautier J. 1997. Distribution spatio-temporelle du phytoplancton dans le réservoir de Petit-Saut (Guyane Française). *Hydroecol. Appl.* **9**: 169-193.
44. Boschker HTS, Middelburg JJ. 2002. Stable isotopes and biomarkers in microbial ecology. *FEMS Microbiol. Ecol.* **40**: 85-95.
45. Kajan R, Frenzel P. 1999. The effect of chironomid larvae on production, oxidation and fluxes of methane in a flooded rice soil. *FEMS Microbiol.* **28**: 121-129.
46. Schouten S, Rupstra W, Kok M, Hopmans E, Summons R, Volkan J, Sinninghe Damste J. 2001. Molecular organic tracers of biogeochemical process in a saline meromictic lake (Ace Lake). *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**: 1629-1640.
47. Mc Cutchan Jr. JH, Lewis Jr. M, Kendall C, McGrath C. 2003. Variation in trophic shift for stable isotope ratios of carbon, nitrogen, and sulfur. *Oikos* **102**: 378-390.
48. Haubert D, Langel R, Scheu S, Ruess L. 2005. Effects of food quality, starvation and life stage on stable isotope fractionation in Collembola. *Pedobiol.* **49**: 229-237.
49. Grey J, Kelly A, Jones RI. 2004. High intraspecific variability in carbon and nitrogen stable isotope ratios of lake chironomid larvae. *Limnol. Oceanogr.* **49**: 239-244.
50. Durrieu G, Maury-Brachet R, Boudou A. 2005. Gold mining and mercury contamination of the piscivorous fish *Hoplias aimara* in French Guiana (Amazon basin). *Ecotox. Environ. Safety* **60**: 315-323.

Notre étude de la contamination des poissons au niveau du *continuum* "Sinnamary amont/Retenue de Petit-Saut/Sinnamary aval" a pu être complétée, grâce à l'utilisation des données collectées par le Laboratoire Hydreco depuis 1993, par une approche cinétique, permettant de suivre sur une période de 11 ans, l'évolution des niveaux de contamination de l'espèce piscivore *Hoplias aimara*.

III-4.3 : ETUDE COMPARATIVE DE L'EVOLUTION TEMPORELLE DES CONCENTRATIONS EN MERCURE DES POISSONS DU FLEUVE SINNAMARY : LE MODELE *HOPLIAS AIMARA*.

H. aimara, de par ses caractéristiques biologiques (espèce essentiellement piscivore, sédentaire, n'effectuant que des migrations latérales en fonction des variations de débit des cours d'eau), a été sélectionnée comme espèce indicatrice de l'état de contamination mercurielle des cours d'eau guyanais, plus précisément des niveaux de bioamplification du MeHg au sommet des chaînes alimentaires aquatiques²⁸.

Les différentes campagnes de pêche que nous avons menées sur le fleuve Sinnamary à l'aval du barrage (1998, 2003), ainsi que l'achat de poissons provenant de la zone amont à des pêcheurs professionnels (zone située en amont du Saut Takari-Tanté), ont permis de constituer un lot important d'aymaras. A ces échantillons, nous avons, avec l'aide du Laboratoire Hydreco, ajouté les données "mercure" recueillies sur des poissons pêchés au cours de la période 1993-2002 sur l'ensemble du fleuve Sinnamary, amenant ainsi le nombre total d'échantillons à 1075. L'étude comparative des concentrations en HgT dans le muscle a permis de suivre l'évolution de la contamination de cette espèce, depuis la phase précédant la mise en eau du barrage (1993) jusqu'en 2003/2004. Le traitement de l'ensemble de ces données nous a permis d'évaluer l'impact de l'ouvrage hydroélectrique sur les concentrations en Hg de cette espèce piscivore.

Dans un premier temps, afin de se soustraire de l'influence exercée par les variables biométriques sur les concentrations en mercure des poissons (poids, longueur et âge) (Roulet et Maury-Brachet, 2001 ; Durrieu et al., 2005), un ensemble homogène d'individus a été sélectionné. Du fait de la bonne corrélation existant entre la longueur standard et le poids des aymaras (Fig. 108), sans distinction entre les trois zones étudiées, et compte-tenu de la difficulté à définir l'âge des poissons tropicaux et équatoriaux (absence de saisons marquées),

²⁸ L'axe I du Programme de Recherche "Mercure en Guyane – Phase II" repose sur l'utilisation de cette espèce, conjointement à la collecte de sédiments fins, afin de réaliser un inventaire des niveaux de contamination des hydrosystèmes guyanais par le mercure, au niveau des zones habitées (SIG). Cet inventaire est en cours d'extension à l'ensemble du territoire (programme BRGM/CNRS – 2005/2007).

la longueur standard (Ls) a été retenue comme variable de référence. Une classe modale a été sélectionnée comme catégorie de taille unique : $45 \text{ cm} < Ls < 65 \text{ cm}$.

Cette première sélection nous a permis d'obtenir un "pool" de 653 poissons, homogènes sur l'ensemble des trois stations étudiées (zone amont, au dessus du Saut Dalles, retenue et zone aval barrage).

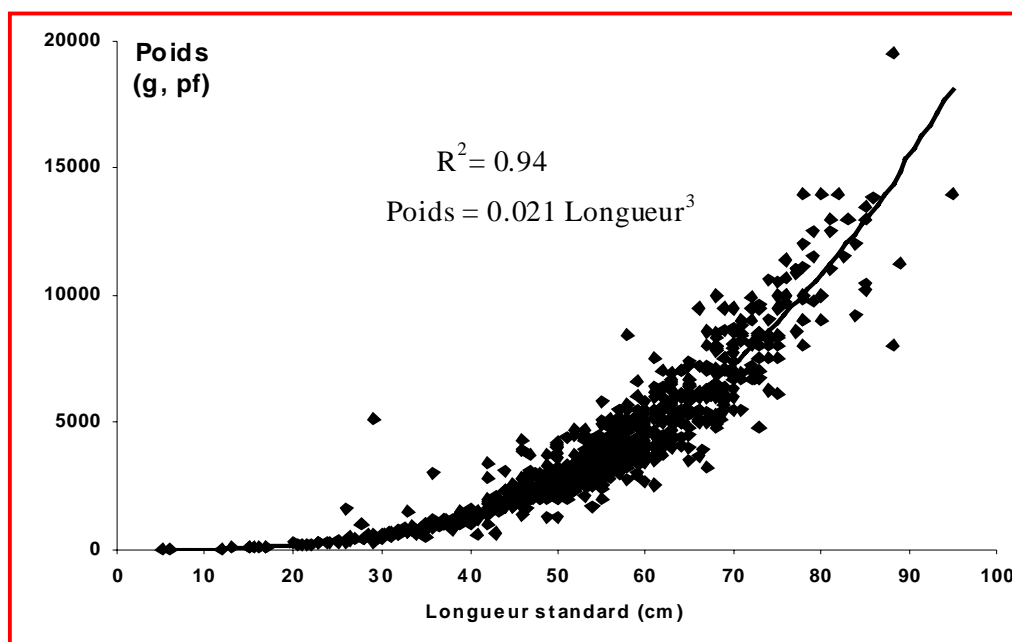


Figure 108 : Relation biométrique "poids/longueur" de l'ensemble des poissons de l'espèce *Hoplias aimara* (N=1075), collectés dans le fleuve Sinnamary, sur le site de Petit-Saut (amont et aval barrage).

Abordons, dans un premier temps, l'analyse comparative des concentrations moyennes du mercure déterminées en 1993, avant la mise en eau du barrage, sur les échantillons d'aymaras capturés au niveau des trois sites sur le fleuve Sinnamary : zone amont (N = 25), $2860 \pm 110 \text{ ng.g}^{-1}$ (ps) ; zone de la future retenue (N = 18), $2920 \pm 200 \text{ ng.g}^{-1}$ (ps) ; zone aval (N = 5), $2200 \pm 140 \text{ ng.g}^{-1}$ (ps). Ces valeurs traduisent des niveaux de contamination élevés, globalement supérieurs à la norme établie par l'OMS de 2500 ng.g^{-1} sur la base du poids sec du muscle squelettique. Ces fortes concentrations doivent être mises en relation avec l'activité d'orpaillage qui s'est développée dans cette zone à la fin du XIX^{ème} siècle, lors de la première ruée vers l'or en Guyane, et qui, rappelons-le, fut à l'origine d'importants rejets de mercure sur la quasi-totalité du bassin du fleuve Sinnamary.

En amont de la retenue, à plus de 15 km de l'entrée du Sinnamary dans le lac de Petit-Saut, l'évolution des concentrations moyennes du mercure met en évidence deux phases distinctes (Fig. 109) : de 1993 à 2000, une légère décroissance est observée, suivant une tendance linéaire, la valeur déterminée en 2000 (N= 10) étant de $1833 \pm 133 \text{ ng.g}^{-1}$, soit

environ 30 % inférieure par rapport au niveau de référence en 1993 ; en 2001, un accroissement très significatif, proche d'un facteur 2, est observé ($4102 \pm 435 \text{ ng.g}^{-1}$), avec ensuite une légère augmentation en 2003 et 2004 ($4911 \pm 502 \text{ ng.g}^{-1}$). Comment expliquer cette rupture de tendance entre 2000 et 2001, sachant qu'aucun argument d'ordre analytique ne peut être pris en compte²⁹ ? Nous ne disposons pas d'éléments pouvant être directement impliqués dans l'interprétation de ce résultat, hormis la crue déca-millénaire qui a eu lieu en juin 2000. Cet accroissement spectaculaire des débits du fleuve Sinnamary, consécutif à une très forte pluviométrie, a généré une érosion et un ruissellement intense sur le bassin-versant, susceptibles de libérer d'importantes quantités de mercure dans le milieu aquatique.

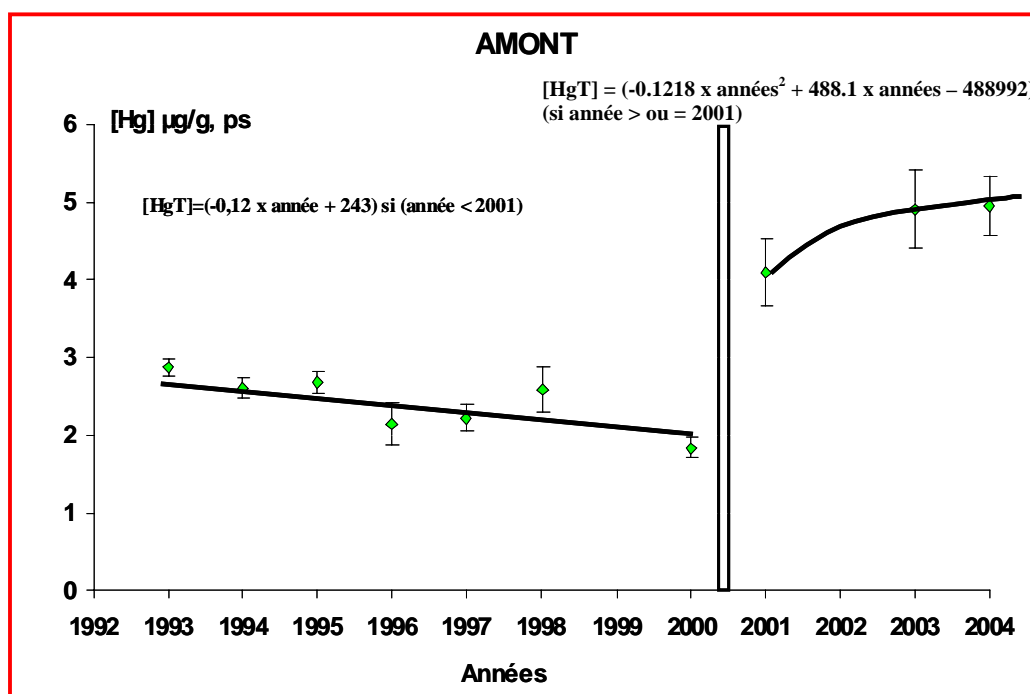


Figure 109 : Modélisation de l'évolution des concentrations en mercure total (HgT) dans le muscle des poissons de longueur standard comprise entre 45 et 65 cm (N = 209), de l'espèce *Hoplias aimara* depuis 1993, dans le fleuve Sinnamary à l'amont du barrage de Petit-Saut. Moyennes \pm erreurs standards.

Toutefois, un délai doit être nécessairement respecté avant de provoquer une augmentation significative des quantités de mercure bioaccumulées dans les poissons situés au sommet des chaînes trophiques aquatiques : il faut en effet produire du méthylmercure, les apports d'origine terrestre étant majoritairement sous forme inorganique, et surtout il faut

²⁹ L'utilisation de deux procédures de dosage par les deux laboratoires impliqués - Hydreco/LEESA - ne peut être prise en compte pour expliquer ces résultats : en effet, l'année 2001 ne correspond pas à un changement à ce niveau. De plus, des intercalibrations ont été réalisées entre les deux laboratoires sur plusieurs échantillons d'aymaras et elles ont conduit à des résultats statistiquement identiques. Notons enfin que cette rupture de tendance ne se retrouve pas pour les deux autres sites (retenue, zone aval).

permettre la mise en place de la bioamplification, *via* les transferts cumulatifs du MeHg depuis la base jusqu'au sommet des réseaux alimentaires. Par contre, la crue a pu permettre la remontée de certaines espèces de poissons, notamment des aymaras vivant dans la retenue : nous verrons lors de l'analyse des données relatives à ce site (Fig. 110) que les niveaux moyens de contamination en 1999 et 2000 étaient proches de 4000 ng.g^{-1} (ps), compatibles avec cette hypothèse. Si d'autres espèces de poissons ont pu profiter de l'augmentation très importante du niveau des eaux pour coloniser temporairement ces zones en amont de la retenue, elles ont pu représenter une source de MeHg pour les aymaras dont les niveaux de contamination étaient supérieurs à ceux des proies habituellement consommées dans cette zone. Il est également possible de prendre en compte l'arrivée d'orpailleurs clandestins sur la zone amont du barrage de Petit-Saut à partir de 1998-1999 (Cerdan, 2004), créant d'importants rejets de mercure dans l'atmosphère et les hydrosystèmes. Tous ces éléments doivent être considérés conjointement pour expliquer les niveaux de bioaccumulation observés depuis 2001 et jusqu'en 2004 dans cette zone amont

Au niveau de la retenue (Fig. 110), l'évolution de la concentration du mercure dans les aymaras met en évidence une augmentation progressive et linéaire depuis 1993 : en 2002, la concentration moyenne est 1,5 fois supérieure ($4046 \pm 685 \text{ ng.g}^{-1}$; N= 16). Notons que le nombre de poissons analysés en 2003 est très réduit (N = 2), ne permettant pas une analyse statistique pertinente par rapport aux points d'échantillonnage antérieurs (valeur non reportée sur le graphe).

En aval du barrage (Fig. 111), l'évolution des concentrations suit une tendance asymptotique ($R^2=0,79$), avec une quasi-stabilité des concentrations à partir de 1999/2000. En 2003, la concentration moyenne mesurée ($5410 \pm 1100 \text{ ng.g}^{-1}$, ps) est 2,5 fois plus élevée que la valeur de référence précédant la mise en eau du barrage, en 1993.

Ces résultats confirment l'intérêt des séries chronologiques de données acquises *in situ*, et on ne peut que regretter l'absence d'échantillons antérieurs à 1993. Il faut impérativement poursuivre ce type de suivi, qui est d'un grand intérêt d'un point de vue écotoxicologique : notons que les études réalisées sur les barrages hydroélectriques du Nord-Québec, le brochet ayant été sélectionné comme espèce de référence, sont extrêmement démonstratives à cet égard (Lucotte et al., 1999). Il faut toutefois signaler que les perturbations physico-chimiques engendrées à l'aval de la retenue se traduisent par une raréfaction de nombreuses espèces de poissons, notamment des aymaras ; l'acquisition de données à partir de 2004 est devenue très délicate et fortement aléatoire.

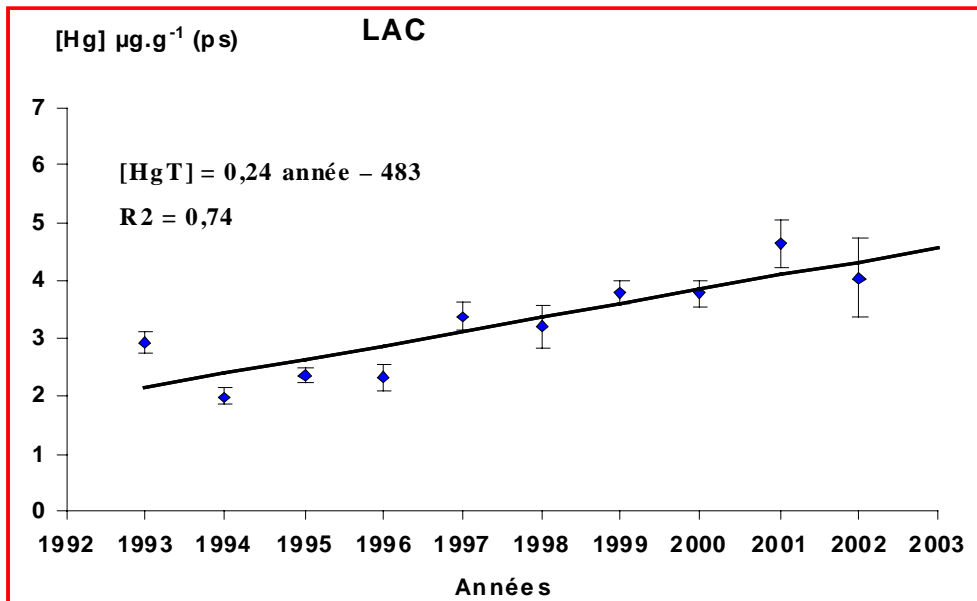


Figure 110 : Modélisation de l'évolution des concentrations en mercure total (HgT) dans le muscle des poissons de longueur standard comprise entre 45 et 65 cm (N = 310), de l'espèce *Hoplias aimara* depuis 1993, dans le réservoir de Petit-Saut. Moyennes \pm erreurs standards.

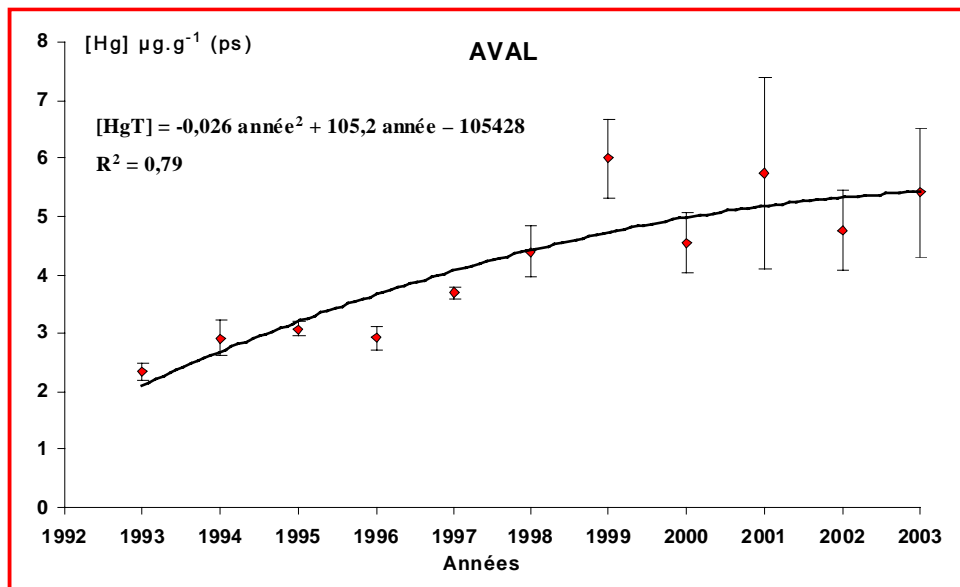


Figure 111 : Modélisation de l'évolution des concentrations en mercure total (HgT) dans le muscle des poissons de longueur standard comprise entre 45 et 65 cm (N = 134), de l'espèce *Hoplias aimara* depuis 1993, dans le fleuve Sinnamary à l'aval du barrage de Petit-Saut. Moyennes \pm erreurs standards.

Si l'on considère que les concentrations des échantillons prélevés en 1993 sur les trois sites et celles acquises sur la zone amont de 1993 à 2000 constituent le niveau de référence pour la bioaccumulation du mercure dans les aymaras du fleuve Sinnamary, nos résultats mettent en évidence un effet « barrage » qui se traduit par un accroissement significatif des

niveaux de contamination dans la retenue et à l'aval, cet accroissement étant proche d'un facteur 2.

Comme nous l'avons souligné précédemment, la poursuite des campagnes d'échantillonnage des aymaras devrait permettre de répondre à deux questions importantes : la première concerne la tendance d'évolution linéaire des concentrations pour la retenue, qui, si elle se prolonge, va conduire à des valeurs de plus en plus élevées par rapport à la norme de consommation et, conjointement, à des risques toxicologiques accrus lors de l'ingestion de ces produits de la pêche, surtout si les poissons capturés dans le barrage sont consommés par des populations humaines bien ciblées (ventes d'aymaras dans le village Saramaka de Kourou par exemple) ; la deuxième question est relative à la partie amont du fleuve Sinnamary : l'augmentation spectaculaire des concentrations en 2001 va-t-elle se poursuivre ou bien s'agit-il d'un phénomène transitoire ? Parallèlement à la poursuite des captures d'aymaras dans cette zone, qui permettra de suivre la tendance d'évolution, il serait intéressant d'aller échantillonner plus en amont, afin de rechercher une éventuelle limite longitudinale de l'effet « barrage/orpillage », qui se traduirait par des concentrations plus faibles au-delà de cette limite, comparables, voire inférieures, à celles déterminées au cours de la période 1993/2000.

Soulignons enfin que les résultats que nous avons obtenus sur les poissons au niveau du site de Petit-Saut conduisent à privilégier le choix de plusieurs espèces indicatrices, compte-tenu des particularités biogéochimiques de cet hydrosystème, dans la retenue et en aval du barrage : *H. aimara* reflète l'évolution de la bioamplification du MeHg grâce à sa position au sommet des réseaux trophiques ; *C. cyprinoides* reflète le rôle prépondérant joué par les biofilms dans la zone aval, en tant que compartiment à la base des chaînes alimentaires benthiques apte à stocker le mercure, à méthyler le HgII et à le transférer vers les organismes prédateurs.

Dans le cadre de la Phase 2 du Programme de recherche « Mercure en Guyane », une étude globale a été initiée en 2003, afin d'appréhender les niveaux de contamination de l'ensemble du territoire de la Guyane, *via* l'utilisation de deux indicateurs : (i) les sédiments fins déposés sur le fond des cours d'eau, reflétant les apports naturels et anthropiques de mercure et le transport du métal, qui s'effectue majoritairement sous forme particulaire ; (ii) le poisson piscivore *H. aimara*.

III- 4.4 : UTILISATION DU POISSON PISCIVORE *Hoplias aimara* COMME MODELE D'ETUDE DE LA CONTAMINATION PAR LE MERCURE DES HYDROSYSTEMES CONTINENTAUX A L'ECHELLE DE L'ENSEMBLE DE LA GUYANE.

Ces études sur *H. aimara* sont menées par le LEESA (UMR CNRS 5805, Université Bordeaux 1), sous la responsabilité de R. Maury-Brachet. L'échantillonnage des poissons a été réalisé dans un premier temps au niveau des zones habitées, *via* un réseau de collecte diversifié, impliquant les centres scolaires, les agents de Santé, les services de la Gendarmerie, plusieurs bénévoles, ... Depuis octobre 2005, dans le cadre d'un programme mis en place par le BRGM, les sites de collecte ont été étendus à l'ensemble des principaux fleuves, depuis leurs sources jusqu'aux estuaires, avec une étude conjointe des niveaux de contamination des sédiments.

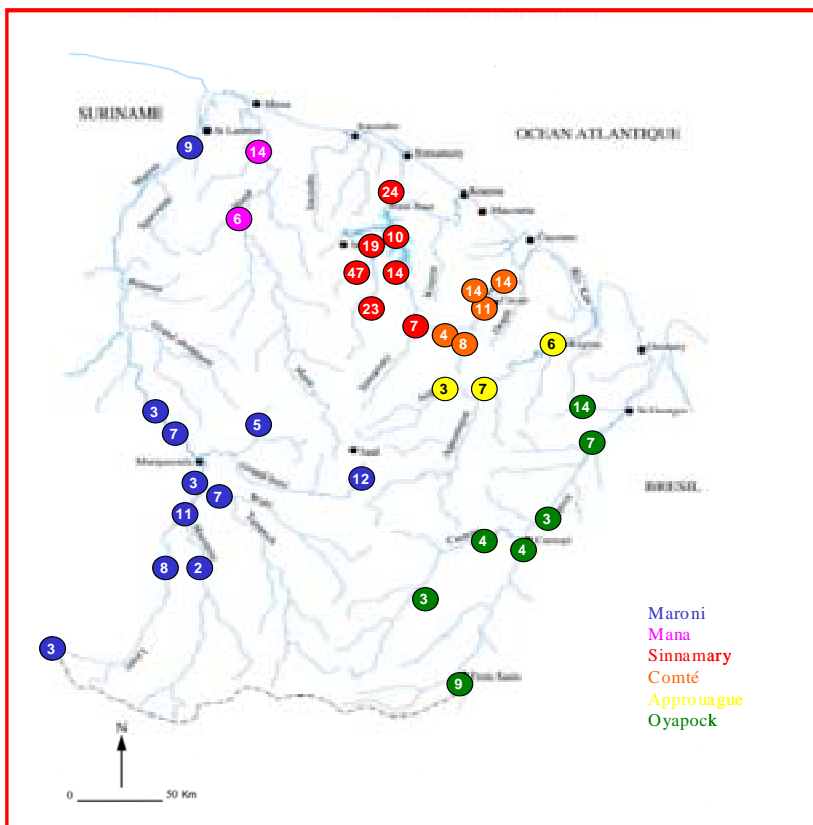


Figure 112 : Effectifs des *Hoplias aimara* collectés lors des campagnes d'échantillonnages effectuées dans les différents cours d'eau de la Guyane française de 2003 à 2005 (**N** : nombre de poissons collectés).

Fin 2005, 280 aymaras avaient été collectés (Fig. 112), en utilisant des "kits" de prélèvement spécialement conçus, constitués du matériel nécessaire à la dissection et au stockage des échantillons de tissu musculaire dorsal (scalpels, gants, flacons, formol³⁰ – Fig. 113), accompagnés d'un mode opératoire détaillé.

³⁰ Une procédure originale de stockage des échantillons de tissu musculaire a dû être mise en place afin de répondre aux conditions climatiques de la Guyane et à l'absence dans de nombreux sites d'électricité, interdisant le maintien de la chaîne du froid. De nombreux tests ont permis d'utiliser une procédure de stockage dans une solution formolée, qui ne modifie pas significativement après plusieurs mois les concentrations du HgT dans le muscle, exprimées sur la base du poids sec des échantillons.



Figure 113 : Kit pour le prélèvement des échantillons d'aymaras, distribué aux différentes institutions guyanaises dans le cadre de l'axe I du Programme Mercure en Guyane-phase II.

dessous de cette norme (Fig. 114), confirmant un bruit de fond en mercure globalement élevé, sans pour cela établir un lien direct avec les activités d'orpaillage anciennes et actuelles en Guyane ;

- les niveaux de contamination des poissons sont hétérogènes, traduisant selon les sites des différences importantes de bioamplification, en fonction d'un très grand nombre de facteurs potentiels : apports de mercure d'origine naturelle et/ou anthropique ; capacités de méthylation du HgII et biodisponibilité du MeHg ; structure et longueur des réseaux trophiques ; vitesse de croissance pondérale des aymaras ; ...

- la zone autour du barrage de Petit-Saut est la plus contaminée, par rapport à l'ensemble des autres sites étudiés, qu'il s'agisse de la retenue et de la partie aval, mais également dans les zones en amont sur le fleuve Sinnamary et la crique Courcibo. Au stade actuel des analyses réalisées par le LEESA, les valeurs moyennes mesurées dans le tissu musculaire de poissons collectés dans le fleuve Sinnamary sont 1,6 à 2,2 fois plus élevées que celles observées dans les 4 autres bassins versants guyanais (Approuague, Comté, Mana Maroni). Des niveaux d'accumulation en HgT supérieurs à $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (ps), soit 4 fois plus élevées que la norme de consommation OMS, ont même été observés dans certains individus. A ce jour, de telles concentrations n'ont été reportées dans aucun autre site guyanais. Notons toutefois que quelques aymaras évoluant dans le Petit-Inini, dans le Maroni entre Koti et Papaïchton et dans le bassin versant de la Comté (Cacao et Soucou), présentent des niveaux d'accumulation en HgT élevés, compris entre 6 et $8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (ps). Il est intéressant de noter que l'ensemble de ces sites sont situés à proximité de sites anciennement ou actuellement orpaillés et ont reçu et/ou recoivent encore d'importantes quantités de mercure élémentaire (cf. Fig.9): le Petit-Inini reçoit les effluents du camp d'orpaillage de Dorlin (44 t de Hg), qui se jettent ensuite dans le Maroni entre Koti et Papaïchton ; la rivière Soucou est située dans le bassin versant de la Comté où plus de 10 t de mercure ont été rejeté et comme nous l'avions déjà signalé (cf. II-1.1). A l'image de ces sites, les activités aurifères clandestines ou légales développées sur le bassin versant du Sinnamary sont responsables du rejet de près de 37 t de mercure élémentaires. Toutefois les écarts observés entre les concentrations en HgT des aymaras collectés dans le fleuve Sinnamary et ceux provenant des 4 autres bassins guyanais, suggèrent que l'augmentation des concentrations en HgT consécutive à la mise en place du barrage de Petit-Saut.

Références bibliographiques

- Abernathy A.R. et Cumbie P.M. 1977. Mercury accumulation in largemouth bass (*Micropterus salmoides*) in recently impounded reservoirs. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. **17**: 595-602.
- Abril G., Richard S. et Guérin F. 2004. In situ measurements of dissolved gases (CO₂ and CH₄) in a wide range of concentrations in a tropical reservoir using an equilibrator. *Sciences of the Total Environment*. **354** : 246-251.
- Allan J.D. 1995. Stream Ecology. Chapman et Hall, London, 388 p.
- Amouroux D., Wasserman J.C., Tessier E. et Donard O.F.X. 1999. Elemental mercury in the atmosphere of a tropical Amazonian Forest (French Guiana). *Environmental Science and Technology*. **33** : 3044-3048.
- Andersen T. et Henssen D.O. 1991. Carbon, nitrogen and phosphorus content of freshwater zooplankton. *Limnology and Oceanography*. **36** : 807-814.
- Andres S., Laporte J.-M. et Mason R.P. 2002. Mercury accumulation and flux across the gills and the intestine of the blue crab (*Callinectes sapidus*). *Aquatic Toxicology*. **56** : 303-320.
- Artaxo P., Campos R.C., Fernandes E.T., Martins J.V., Xiao Z., Lindqvist O., Fernandez-Jimenez M.T. et Maenhaut W. 2000. Large scale mercury trace element measurements in the Amazon basin. *Atmospheric Environment*. **34** : 4085-4096.
- Azim M.E., Wahab M.A., Biswas P.K., Asaeda T., Fujino T. et Verdegem M.C.J. 2004. The effect of periphyton substrate density on production in freshwater polyculture ponds. *Aquaculture*. **232** : 441-453.
- Back R.C. et Watras C.J. 1995. Mercury in zooplankton of Northern Wisconsin lakes – taxonomic and site-specific trends. *Water Air Soil Pollution*. **80** : 931-938.
- Barkay T., Miller S.M. et Summers A.O. 2003. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. *FEMS Microbiology Reviews*. **27** : 355-384.
- Barlow R., Cummings D. et Gibbs S. 1997. Improved resolution of Mono- & Divinyl chlorophylls a & b & zeaxanthin & lutein in phytoplankton extracts using reverse phase C-8 HPLC. *Marine Ecology Progress Series*. **161** : 303-307.
- Baudrimont M., Metivaux J., Maury-Brachet R., Ribeyre F. et Boudou A. 1997. Bioaccumulation and metallothionein response in the Asiatic clam (*Corbicula fluminea*) after experimental exposure to cadmium and inorganic mercury. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **10** : 2096-2105.
- Baum C., Passow U. et Siebers D. 2005. Process for the selective accumulation of natural extracellular polymer substances. www.awi-bremerhaven.de/TT/tep-anreicherung/index-e.html
- Beaudoin C.P., Tonn W.N., Prepas E.E. et Wassenaar L.I. 1995. Individual specialization and trophic adaptability of northern pike (*Esox lucius*) : an isotope and dietary analysis. *Oecologia*. **120** : 386-396.

- Beauvais S., Pedrotti M.L., Villa E. et Lemée R. 2003. Transparent exopolymer particle (TEP) dynamics in relation to trophic and hydrological conditions in the NW Mediterranean Sea. *Marine Ecology Progress Series* **262**: 97-109.
- Beijer K. et Jernelöv A. 1979. Methylation of mercury in aquatic environments. In Nriagu J.O. (Ed) : *The biogeochemistry of mercury in the environment*. North-Holland Press: 203-210.
- Beneš P. and Havlík B. 1979. Speciation of mercury in natural waters. In Nriagu J.O. (Ed) : *The biogeochemistry of mercury in the environment*. North-Holland Press: 175-202.
- Benoit J.M., Mason R.P., Gilmour C.C. et Aiken G.R. 2001. Constants for mercury binding by dissolved organic matter isolates from the Florida Everglades. *Geochemica et Cosmochemica Acta*. **65** : 4445-4451.
- Benoit J.M., Gilmour C.C, Heyes A., Mason R.P. and Miller C.L. 2003. Geochemical and biological controls over mercury production and degradation in aquatic systems. *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Element*. **85**: 262-297.
- Beucher C., Wong W.C.P., Richard C., Mailhot G., Bolte M. and Cossa D. 2002. Dissolved gaseous mercury formation under UV irradiation of unamended tropical waters from French Guyana. *Science of the Total Environment*. **290** : 131-138.
- Bianchi T.S et Findlay S. 1990. Plant pigments as tracers of emergent and submergent macrophytes from the Hudson River. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. **47** : 492-494.
- Bidone E.D., Castilhos Z.C., Santos T.L.S., Souta T.M.C. et Lacerda L.D.L. 1997. Fish contamination and human exposure to mercury in Tartarugalzinho river, Amapa state, Northern Amazon, Brazil. A screening approach. *Water Air and Soil Pollution*. **97** : 9-15.
- Bienvenue E., Boudou A., Desmazès C., Gavach D., Georgescauld D., Sandeaux R. et Seta P. 1984. Transport of mercury across bimolecular lipid membranes : effect of lipid composition, pH and chloride concentration. *Chemical-Biological Interaction*. **48** : 91-101.
- Bjerregaard P. et Christensen L. 1993. Accumulation of organic and inorganic mercury from food in the tissues of *Carcinus maenas* : effect of waterborne selenium. *Marine Ecology Progress Series*. **99** : 271-281.
- Blair N. 1998. The $\delta^{13}\text{C}$ of biogenic methane in marine sediments : the influence of C_{org} deposition rate. *Chemical Geology*. **152** : 139-150.
- Bloom N.S. 1989. Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with cold vapour atomic fluorescence detection. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. **46** : 1131-1140.
- Bloom N. 1992. On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissues. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. **49** : 1010-1017.

- Bode A., Carrera P. et Lens S. 2003. The pelagic foodweb in the upwelling ecosystem of Galicia (NW Spain) during spring: natural abundance of stable carbon and nitrogen isotopes. *ICES Journal of Marine Science*. **60** : 11-22.
- Boschker H. T. S. and Middelburg J. J. 2002. Stable isotopes and biomarkers in microbial ecology. *FEMS Microbiology Ecology*. **40** : 85-95.
- Boudou A. et Ribeyre F. 1983. Contamination of aquatic biocenoses by mercury compounds : An experimental ecotoxicological approach. In Nriagu J.O. (Ed) : *Aquatic Toxicology*. John Wiley and Sons, New York : 73-116.
- Boudou A. et Ribeyre F. 1985. Experimental study of trophic contamination of *Salmo gairdneri* by two mercury compounds – HgCl₂ and CH₃HgCl Analysis at the organism and organ levels. *Water Air and Soil Pollution*. **26** : 137-148.
- Boudou A., Delnomdedieu M., Georgescauld F., Ribeyre F. et Saouter E. 1991. Fundamental roles of biological barriers in mercury accumulation and transfer in freshwater ecosystems. *Analays at organism, organ cell and molecular levels*. **56** : 807-821.
- Boudou A. and Ribeyre F. 1997a. Mercury in the food web: accumulation and transfer mechanisms. In Sigel A, Sigel H (Eds): *Metal ions in biological systems - Mercury and its effects on environment and biology*. Marcel Dekker, New York : 289-320.
- Boudou A. and Ribeyre F. 1997b. Aquatic ecotoxicology : from the ecosystem to the cellular and molecular levels. *Environmental Health Perspectives. Annual Review of Environmental Sciences*. **105** : 21-35.
- Boudou A., Maury-Brachet R., Coquery M., Durrieu G. and Cossa D. 2005. Synergic effect of goldmining and damming on mercury contamination in fish. *Environmental Sciences and Technology*. **39**: 2448-2454.
- Boudou A., Dominique Y., Cordier S. et Fréry N. 2006. Les chercheurs d'or et la pllution par le mercure en Guyane française: conséquences environnementales et sanitaires. *Environnement, Risques et Santé*. In press.
- Bowles K.C., Apte S.C., Maher W.A., Kawei M. et Smith REW. 2001. Bioaccumulation and biomagnification of mercury in lake Murrey, Papua New Guinea. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. **58** : 888-897.
- B.R.G.M. 1993. Projet or mercure et environnement. *Rapport B.R.G.M., Guyane*. 19 p.
- Brönmark C. et Hansson L.A. 1998. The biology of lakes and ponds. Oxford University Press, New-York : 215 p.
- Brook J.L. et Dosdon S.I. 1965. Predation, body size, and composition of the plankton. *Science (Washington D.C.)*. **150**: 28-35.

- Bruce W., Spencer K.D. and Arsenault E., 1979. Mercury content data of Labrador fishes, 1977-1978. *Fisheries and Marine Service Data Report n°142*. Research and Resources Services Directorate, St John's, Newfoundland (Canada).
- Burns C.W. 1968. Relationships between bodysize of filter feeding Cladocera and the maximum size of particles ingested. *Limnology and Oceanography*. **13**: 675-678.
- Cabana G. and Ramussen J.B. 1994. Modelling food chain structure and contaminant bioaccumulation using stable nitrogen isotopes. *Nature*. **372** : 255-257.
- Capblancq J. 1995. Production primaire et autotrophe. In Pourriot R. et Meybeck M. (Eds) : *Limnologie générale*. Masson, Paris : 228-252.
- Carmouze J.P., Lucotte M. and Boudou A. 2001. Le mercure en Amazonie : rôle de l'homme et de l'environnement, risques sanitaires. IRD, Paris : 494 p.
- Cellot B. 1996. Influence of side-arms on aquatic macroinvertebrate drift in a main channel of a large river. *Freshwater Biology*. **35** : 149-164.
- Cerdan P., Horeau V., Richard S. and Vigouroux R. 2004. Synthèse des travaux hydrobiologiques et hydrochimiques réalisés au Laboratoire Hydreco de Petit-Saut. *Rapport E.D.F.* : 28 pp.
- Charlet L. and Boudou A. 2002. Cet or qui file un mauvais mercure. *La Recherche*. **359**: 52-59.
- Chen R.W., Ganther H.E. et Hoekstra W.G. 1973. Studies on the binding of methylmercury by thioneine. *Biochemistry and Biophysical Research Communication*. **51** : 383-390.
- Chen X. et Stewart P.S. 2000. Biofilm removal caused by chemical treatments. *Water Research*. **34** : 4229-4233.
- Chimney M.J., Winner R.W. et Seilkop S.K. 1981. Prey utilisation by *Chaoborus punctipennis* Say, in a small eutrophic reservoir. *Hydrobiologia*. **85** : 193-199.
- Choi S.C. et Bartha R. 1993. Cobalamin-mediated mercury methylation by *Desulfovibrio desulfuricans* L.S. *Applied and Environmental microbiology*. **59** : 290-295
- Choi S.C., Chase Jr.T. et Bartha R. 1994. Metabolic pathways leading to mercury methylation in *Desulfovibrio desulfuricans* LS. *Applied and Environmental Microbiology*. **60** : 4072-4077.
- Clarkson T.W. 1992. Mercury : major issues in environmental health. *Environmental Health Perspectives*. **100** : 31-38.
- Clarkson T.W. 1994. The toxicology of mercury and its compounds. In Watras C.J. et Huckabee J.W. (Eds) : *Mercury pollution : integration and synthesis*. Lewis Publishers, Chelsea : 631-640.

- Cleary D., Thornton I., Brown N., Kazantzis G., Delves T. et Worthington S. 1994. Mercury in Brazil. *Nature*. **369** : 613-614.
- Cleckner L.B., Gilmour C.C., Hurley J.P. et Krabbenhoff D.P. 1999. Mercury methylation in periphyton of the Florida Everglades. *Limnology and Oceanography*. **44** : 1915-1925.
- Compeau G. and Bartha R. 1985. Sulfate reducing bacteria: principal methylators of Hg in anoxic estuarine sediments. *Applied Environmental Microbiology*. **50** : 498-502.
- Coquery M. 1994. Biogéochimie du mercure en milieu estuarien et côtier. Thèse de doctorat. Université de Paris VI : 212 p.
- Coquery M., Cossa D., Peretyahko T., Azemard S. and Charlet L. 2003. Methylmercury formation in the anoxic waters of Petit-Saut reservoir (French Guiana) and its spreading in adjacent Sinnamary River. *Journal of Physique*. **107** : 327-331.
- Corbari L., Carbonel P. et Massabuau J.-C. 2006. How a low tissue O₂ strategy could be conserved in early crustaceans; the example of the podocopidostracods. *The Journal of Experimental Biology* 207 : in press.
- Cordier S. et Garel M. 1998. Risques neurotoxiques chez l'enfant liés à l'exposition au méthylmercure en Guyane française. *Rapport au Réseau national de santé publique* : 53 p.
- Cordier S. 2001. Effets de l'exposition au mercure sur le développement de l'enfant. In Carmouze J.P., Lucotte M. and Boudou A. (Eds) : *Le mercure en Amazonie : rôle de l'homme et de l'environnement, risques sanitaires*. IRD, Paris : 391-400.
- Cordier S., Garel M., Mandereau L., Morcel H., Doineau P., Gosme-Séguret S., Josse D., White R. et Amiel-Tison C. 2002. Neurodevelopmental investigations among methylmercury-exposed children in French Guiana. *Environmental Research*. **89** : 1-11.
- Cossa D., Tremblay G.H. et Gobeil C. 1990. Seasonality in iron and manganese concentrations of the St. Lawrence River. *The Science of The Total Environment*. **97-98**: 185-190.
- Cossa D., Boudou A., Grimaldi M. et Charlet L. 2001. Synthèse et évaluation du risque. In Programme Mercure en Guyane. *Rapport CNRS* : 52-71.
- Cossa D., Coquery M., Nakhlé K. et Caisse D. 2002. Dosage du mercure total et du méthylmercure dans les organismes et les sédiments marins. Editions IFREMER. 27 p.
- Counter S.A. Buchanan L.H., Laurell G. et Ortega F. 1998. Blood mercury and auditory neurosensory responses in children and adults in the Nambija gold mining area of Ecuador. *Neurotoxicology*. **19** : 185-196.
- Cox C., Clarkson T.W., Marsh D.O., Amin-Zaki L., Al-Tikriti S. et Myers G.J. 1989. Dose-response analysis of infants prenatally exposed to methylmercury: an application of a single compartment model to single-strand hair analysis. *Environmental Research*. **49** : 318-332.
- Cummings K.W. et Klug M.J. 1979. Feeding ecology of stream invertebrates. *Annual Review of Ecology and Systematic*. **10** : 147-172.

- Dauta A. et Feuillade J. 1995. Croissance et dynamique des populations algales. In Pourriot R. et Meybeck M. (Eds) : *Limnologie générale*. Masson, Paris : 328-350
- Davidson P.W., Myers G.J., Cox C., Axtell C., Shamlaye C., Sloane-Reeves J., Cernichiari E., Needham L., Choi A., Wang Y., Berlin M. et Clarkson T.W. 1998. Effects of prenatal and postnatal methylmercury exposure from fish consumption on neurodevelopment. *Journal of American Medicine Association*. **280** : 701-707.
- Dawidowicz P., Pijanowska J. et Ciechowski K. 1990. Vertical migration of *Chaoborus* larvae is induced by the presence of fish. *Limnology and Oceanography*. **35** : 1631-1637.
- Delfino R. et Baigun C. 1991. Comunidad de Peces en el embalse de Salto Grande (Argentina). In : Vila I., ed, *Segundo Taller Internacional sobre Ecología y Manejo de Peces en Lagos y Embalses*. FAO, Oficina Regional para America Latina y el Caribe, COPESCAL *Documento Technico* : 7-30.
- Delnomdedieu M., Boudou A., Desmazès J.P., Faucon J.F. et Georgescauld D. 1989. Interaction of mercury chloride with the primary amine group of model membranes containing phosphatidylserine and phosphatidylethanolamine. *Biochimica et Biophysica Acta*. **986** : 191-199.
- Delnomdedieu M., Georgescauld D., Boudou A. et Dufourc E.J. 1990. Mercury-199 NMR: a tool to follow chemical speciation of mercury compounds. *Bulletin du Magnétisme et de la Résonance*. **11** : 420.
- Delnomdedieu M., Boudou A., Georgescauld D. et Dufourc E. 1992. Specific interactions of mercury chloride with membranes and other ligands as revealed by mercury NMR. *Chemical-Biological Interactions*. **81**: 243-269.
- Dietz R., Nielsen C.O., Hansen M.M. et Hansen C.T. 1990. Organic mercury in Greenland birds and mammals. *The Science of the total Environment*. **95** : 41-51.
- Desrosiers M., Planas D. et Mucci A. 2006. Total mercury and methylmercury accumulation in periphyton of Boreal Shield Lakes: Influence of watershed physiographic characteristics. *Science of The Total Environment*. **355** : 247-258.
- Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D.J., Scott K.J., Hicks M.B., Mayr S.M. et Redmond M.S. 1990. Toxicity of Cadmium in Sediments: The Role of Acid Volatile Sulfide. *Environmental Toxicology Chemistry*. **9** : 1487-1502.
- Dolbec J. et Fréry N. 2001. Consommation de poisson et exposition au méthylmercure des populations amazoniennes. In Carmouze J.P., Lucotte M., Boudou A. (Eds) : *Le Mercure en Amazonie* ; IRD, Paris: 321-346.
- Dominique Y., Thomas A., Orth K., et Dauta C. 2000. French Guiana Mayflies, 3. *Camelobaetidius billi* and *Camelobaetidius janae* n.spp (*Ephemeroptera*, *Baetidae*). *Ephemera*. **2** : 39-48.
- Dominique Y., Thomas A., Dauta C. et Horeau V. 2000. French Guiana Mayflies, 4. First addition to generic mayflies inventory for biomonitoring: *Baetidae* (*Ephemeroptera*). *Ephemera*. **2** : 93-103.

- Dominique Y. and Thomas A. 2002. French Guiana Mayflies, 5. Description of *Camelobaetidius ortizi* n.sp. (*Ephemeroptera*, *Baetidae*). *Ephemera*. **3** : 27-32.
- Dominique Y., Thomas A. and Horeau V., 2005. French Guiana Mayflies. *Corina eximia* n. genus n. sp. (*Ephemeroptera*, *Baetidae*). *Ephemera*. In press.
- Donard O.F.X., Rapsomanikis S. et Weber J.H. 1986. Speciation of inorganic tin and alkyltin compounds by atomic absorption spectrometry using electrothermal quartz furnace after hydride generation. *Analytical Chemistry*. **58** : 772-777.
- Duong T.T., Coste M., Feurtet-Mazel A., Dang D.K., Gold C., Park Y.S. et Boudou A. 2005. Impact of urban pollution from the Hanoi area on benthic diatom communities collected from the Red, Nhue and Tolich rivers (Vietnam). *Hydrobiologia*. In press.
- Dufour E. et Gerdeaux D. 2001. Apports des isotopes stables ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{36}\text{S}/^{34}\text{S}$) aux études écologiques sur les poissons. *Cybium*. **25** : 369-382.
- Dumestre J.F., Vaquer A., Gosse P., Richard S. et Labroue L. 1999. Bacterial ecology of a young equatorial hydroelectric reservoir (Petit-Saut, French Guyana). *Hydrobiologia*. **400** : 75-83.
- Dumestre J.F. 2000a. Ecologie microbienne de la retenue hydroélectrique de Petit-Saut (Guyane). Mise en place de communautés bactériennes oxydantes –Conséquences sur les émissions de gaz polluants et sur la désoxygénation de l'eau, dans le lac et dans le fleuve en aval. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse III : 293 p.
- Dumestre J.F. 2000b. Approfondissement des connaissances sur les populations bactériennes de la retenue hydroélectrique de Petit-Saut (Guyane). *Rapport E.D.F.*: 105 pp.
- Dumestre J.F., Casamayor E. O., Massana R. and Pedrós-Alió C. 2001. Changes in bacterial and archaeal assemblages in an equatorial river induced by the water eutrophication of Petit Saut dam reservoir (French Guiana). *Aquatic Microbial Ecology*. **26** : 209-221.
- Durrieu G., Maury-Brachet R. and Boudou A. 2005. Golmining and mercury contamination of the piscivorous fish *Hoplias aimara* in French Guiana (Amazon basin). *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **60** : 315-323.
- Edmunds G.F. Jr. et Waltz R.D. 1996. Ephemeroptera. In : Merrit R.W. et Cummings K.W. (Eds). *An introduction to the aquatic insects of North America*. Third edition. Kendall et Hunt publishers. Co., Dubuque : 82 p.
- Ekstrom E.B., Morel M.M. et Benoit J.M. 2003. Mercury methylation independent of the Acetyl-Coenzyme A pathway in sulfate-reducing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*. **69** : 5414-5422.
- Ellis D. 1989. Chemicals. In : *Environment at Risk*. Springer-Verlag, Berlin : 38-69.
- Elser J.J., Dobberfuhl DR., McKay N.A. et Schampel J.H. 1996. Organism size, life and history and N: P stoichiometry. *Bioscience*. **46** : 674-684.

- Fagan W.F. 1997. Omnivory as a stabilizing feature of natural communities. *The American Naturalist*. **150** : 554-567.
- Farag A.M., Woodward D.F., Goldstein J.N., Brumbaugh W. and Meyer J.S. 1998. Concentrations of metals associated with mining waste in sediments, biofilm, benthic macroinvertebrates, and fish from the Coeur d'Alene River Basin, Idaho. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. **34** :119-127.
- Farella N., Lucotte M., Louchouart P. et Roulet M. 2001. Deforestation modifying terrestrial organic transport in the Rio Tapajos, Brazilian Amazon. *Organic Geochemistry*. **32** : 1443-1458.
- Fitzgerald W.F. et Lyons W.B. 1973. Organic mercury compounds in coastal waters. *Nature (London)*. **242 (5398)** : 452-453.
- Fitzgerald W.F. et Mason R.P. 1997. Biogeochemical cycling of mercury in the marine environment. In Sigel A. et Sigel H. (Eds) : *Metal ions in biological system*. Marcel Dekker, New York : 53-111.
- Fitzgerald W.F., Engstrom D.R. et Mason R.P. 1998. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environmental Sciences and Technology*. **32** : 1-7.
- Finkel T. et Holbrook N.J. 2000. Oxidants, oxidative stress and the biology of ageing. *Nature*. **408** : 239-245.
- Fleming E.J., Mack E.E., Green P.G. et Nelson C.N. 2006. Mercury methylation from an expected sources : Molybdate-inhibited freshwater sediments and iron-reducing bacterium. *Applied and Environmental Microbiology*. **72** : 457-464.
- Flynn K.J. 2003. Modelling multi-nutrient interactions in phytoplankton: balancing simplicity and realism. *Progress in Oceanography*. **56** : 249-279.
- Fossati O., Merigoux S., Horeau V. et Jegu M. 2003. Effects on invertebrates of traditional fishing by river poisoning in French Guiana. *Journal de Recherche Océanographique*. **28** : 163-168.
- France R.L. 1995. Differentiation between littoral and pelagic foodwebs in lakes using stable carbon isotopes. *Limnology and Oceanography*. **40** : 1310-1313.
- Francesconi K.A. et Lenanton R.C.J. 1992. Mercury contamination in a semi-enclosed marine embayment : Organic and inorganic mercury content of biota and factors influencing mercury level in fish. *Marine Environmental Research*. **33** : 189-212.
- Fréry N., Maury-Brachet R., Maillot E., Deheeger M., Mérona de B. and Boudou A., 2001. Gold-Mining Activities and Mercury Contamination of Native Amerindian Communities in French Guiana: Key Role of Fish in Dietary Uptake. *Environmental Health perspectives*. **109** : 449-456.
- Gally-Lacaux C., Delmas R., Dumestre J.F. et Richard S. 1997. Evolution temporelle des émissions gazeuses et des profils de gaz dissous. Estimation du bilan de carbone de la retenue de Petit-Saut deux ans après sa mise en eau. *Hydroécologie appliquée*. **9** : 85-114.

- Gauchard . 2005. Etude d'un processus singulier d'oxydation du mercure atmosphérique en zone polaire: "les atmospheric mercury depletion events". Thèse de doctorat. Université de Grenoble, 210 p.
- Giani N. et Laville H. 1995. Réseau trophique benthique. In Pourriot R. et Meybeck M. (Eds) : *Limnologie générale*. Masson, Paris : 565-587.
- Gilmour C.C., Henry E. and Mitchell R. 1992. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. *Environmental Sciences and Technology* **26** : 2281-2287.
- Giblin F.J. et Massaro E.J. 1973. Pharmacodynamics of methylmercury in the rainbow trout (*Salmo gairdneri*) : tissue uptake, distribution and excretion. *Toxicology and Applied Pharmacology*. **24** : 1081-1091.
- Girault L., Lemaire P., Boudou A., Debouzy J.C. et Dufourc E.J. 1996a. Interactions of inorganic mercury with phospholipid micelles and model membranes. A ³¹P-NMR study. *European Biophysics Journal*. **24** : 413-421.
- Girault L., Boudou A. et Dufourc E.J. 1996b. Methylmercury interactions with phospholipid model membranes as reported by fluorescence ³¹P and ¹⁹⁹Hg NMR. *Biochimica et Biophysica Acta*. **1414** : 140-154.
- Girault L., Boudou A. et Dufourc E.J. 1997. Methylmercury interactions with phospholipid membranes as reported by fluorescence ³¹P and ¹⁹⁹Hg NMR. *Biochimica et Biophysica acta*. **1325** : 250-262.
- Glémet R., Thomas A. et Horeau V. 2005. Colonisation de substrats artificiels par les Ephémères dans des ruisseaux et rivières de Guyane Française : résultats préliminaires (Ephemeroptera). *Ephemera* **6** : 85-107.
- Gobeil C. et Cossa D. 1993. Mercury in sediments and sediment pore water in Laurentian trough. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. **50** :1794-1800.
- Gold C. 2002. Etude des effets de la pollution métallique (Cd/Zn) sur la structure des communautés de diatomées périphtiques des cours d'eau. Approches expérimentales *in-situ* et en laboratoire. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux: 175 p.
- Gonzalez P., Dominique Y., Massabuau J.C., Boudou A. and Bourdineaud J.P., 2005. Comparative Effects of Dietary Methylmercury on Gene Expression in Liver, Skeletal Muscle, and Brain of the Zebrafish (*Danio rerio*). *Environmental Sciences and Technology*. **39** : 3972-3998.
- Goulden P.D. et Afghan B.K. 1970. Technical bulletin N° 27, Dept. Energy, Mines and Ressources, Ottawa.
- Grandjean P., Weihe P., White R.F., Debes F., Araki S., Yokoyama K., Murata K., Sorensen N., Dahl R. et Jorgensen P.J. 1997. Cognitive Deficit in 7-Year-Old Children with Prenatal Exposure to Methylmercury. *Neurotoxicology and Teratology*. **19** : 417-428.

- Grandjean P., White R., Nielsen A., Cleary D. et Oliveiro-Santos de E. 1999. Methylmercury neurotoxicity in Amazonian children downstream from gold mining. *Environmental Health Perspectives*. **107** : 587-591.
- Granville de J.J. 1994. Les formations végétales primaires de la zone intérieure de Guyane. In *Gestion de l'écosystème forestier et aménagement de l'espace régional*. Actes du II^{ème} Congrès Régional de l'environnement. Cayenne 1990 : 21-40.
- Grey J., Kelly A., Ward S., Sommerwerk N. et Jones R.I. 2004. Seasonal variation in carbon and nitrogen stable isotope ratios of chironomid larvae from four eutrophic lakes. *Freshwater. Biology*. **49** : 681-689.
- Guimarães J.R.D., Malm O., Padovani C., Sanches M.V., Forsberg B.R. et Pfeiffer W.C. 1994. A summary of data on net mercury methylation rates in sediment, water, soil and others samples from the Amazon region, obtained through radiochemical methods. In : *Environmental mercury pollution and its health effects in Amazon River Basin*. National Institute of Minamata Disease/Institute of Biophysics, University Federal do Rio de Janeiro : 94-99.
- Guimarães J.R.D., Malm O. et Pfeiffer W.C. 1995. A simplified radiochemical technique for measurement of net mercury methylation rates in aquatic systems near gold mining areas, Amazon, Brazil. *Sciences of the Total Environment*. **172** : 151-162.
- Guimarães J.R.D., Meili M., Malm O. et Brito E. 1998. Hg methylation in sediments and floating meadows of a tropical lake in Pantanal floodplain, Brazil. *Sciences of the Total Environment*. **213**: 165-175.
- Guimarães J.R.D., Meili M., Hylander L.D., Silva E.d.C.e., Roulet M., Mauro J.B.N. et de Lemos R.A. 2000. Mercury net methylation in five tropical flood plain regions of Brazil: high in the root zone of floating macrophyte mats but low in surface sediments and flooded soils. *The Science of The Total Environment*. **261** : 99-107.
- Gutknecht J. 1981. Organic mercury (Hg²⁺) transport through a lipid bilayer membrane. *Journal of membrane Biology*. **61** : 61-66.
- Hacon S. 1991. Mercury contamination in Brazil, with emphasis on human exposure to mercury in the Amazon region. FINEP, Rio de Janeiro : 91 p.
- Hall B., Schanger P. et Lindqvist O. 1991. Chemical reactions of mercury in combustion flue gases. *Water Air and Soil Pollution*. **56** : 3-14.
- Hall B.D., Bodaly R.A., Fudge R.J.P., Rudd J.W.M. and Rosenberg D.M. 1997. Food as the dominant pathway of methylmercury uptake by fish. *Water Air and Soil Pollution* **100**: 13-24.
- Harrison P.J., Boyd P.W., Varela D.E., Takeda S., Shiomoto A. et Odate T. 1999. Comparison of factors controlling phytoplankton productivity in the NE and NW subarctic Pacific gyres. *Progress in Oceanography*. **43** : 205-234.

- Hecky R.E. et Heisslen R.H. 1995. Contributions of benthic algae to lake food webs as revealed by isotopes analysis. *North American Journal of Benthological Society*. **14** : 651-653.
- Heino J. 2005. Functional biodiversity of macroinvertebrate assemblages along major ecological gradients of boreal headwater streams. *Freshwater Biology*. **50** : 1578-1587.
- Heisslein R.H., Hallard K.A. et Ramlal P. 1993. Replacement of sulfur, carbon, and nitrogen in tissue of growing broad whitefish (*Coregonus nasus*) in response to a change in diet traced by $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{15}\text{N}$. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. **50** : 2071-2076.
- Hem J.D. 1970. Chemical behaviour of mercury in aqueous media. In : *Mercury in the environment*. US Geological Survey Proof Paper. **713** : 19-24.
- Hill W.R., Stewart A.J. et Napolitani G.E. 1996. Mercury speciation and bioaccumulation in lotic primary producers and primary consumers. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. **53**: 812-819.
- Hobman J.L. et Brown N.L. 1997. Bacterial mercury resistance genes. In Sigel A. et Sigel H. (Eds) : *Mercury and its effects on environment and biology*. Marcel Dekker, New York : 527-560.
- Horeau V. 1996. La mise en eau du barrage de Petit-Saut (Guyane française) : Hydrobiologie 1- du fleuve Sinnamary avant la mise en eau, 2- de la retenue pendant la mise en eau et 3- du fleuve en aval. Thèse de doctorat. Université d'Aix-Marseille I : 247 p.
- Horeau V., Cerdan P. et Champeau A. 1997. La mise en eau du barrage hydroélectrique de Petit-Saut (Guyane) : ses conséquences sur les peuplements d'invertébrés aquatiques et sur la nourriture des poissons. *Hydroécologie Appliquée*. **9** : 213-240.
- Horeau V. 2004. Les invertébrés aquatiques de la retenue de Petit-Saut (Guyane) et du tronçon aval. *Rapport E.D.F.* : 46 p.
- Horvat M. Liang L. et Bloom N.S. 1993. Comparison of distillation with other current isolation methods for the determination of methylmercury compound in low levels environmental samples. *Analytical Chimical Acta* **282**: 153-168.
- Huey C., Brinckman S., Grim S. et Iverson W.P. 1974. The role of tin in bacterial methylation of mercury. *Proceedings of the International Conference on Transport of Persistent Chemicals in Aquatic Ecosystems, Section II-73*. Ottawa.
- Humbel H.X. 1989. Qualité et Dynamique des eaux fluviales de Guyane française. *Rapport ORSTOM. Cayenne* : 40 p.
- Hunter J.G., Burger J. et Cooper K.R. 2003. Use of an integrated mercury food web model for ecological risk assessment. *Journal of Environmental Sciences Health Part. A*. **38** : 1201-1214.
- Ita E.O. 1984. In: Kapetsky J.M. et Petr T. (Eds), *Status of African reservoirs Fisheries / Etat des Pêcheries dans les réservoir d'Afrique*. CIFA Technical paper. FAO, Rome : 43-104.

- Jaccard P. 1912. The distribution of flora in the alpine zone. *New Phytologist*. **11** :37-50.
- Jackson T.A., 1988. The mercury problem in recently formed reservoirs of Northern Manitoba (Canada) : effects of impoundment and other factors on the production of methyl mercury by microorganisms in sediments. *Canadian journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. **45** : 97-121.
- Jackson L. J., 1998. Mercury in aquatic ecosystems. In : Langston W.J. et Bebianno M.J. (Eds), *Metal Metabolism in Aquatic Environments*. Chapman and Hall, London : 77-158.
- Jacobsen D. 1993. Trichopteran larvae as consumers of submerged angiosperms in running waters. *Oikos*, **67**: 379-383.
- Jenne E.A.1977. Trace element sorbtion by sediments and soils – sites and processes. In: W. Chappell and Peterson (Eds), *Symposium on Molybdenum in the Environment*. M. Dekker, New York, Vol. **2** : 425-553.
- Jensen S. et Jernelöv A. 1969. Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature (London)*. **223** : 753-754.
- Jepsen D. B. and Winemiller K. O. 2002. Structure of tropical river food webs revealed by stable isotope ratios. *OIKOS*. **96** : 46-55.
- Junet de A. 2004. Etude qualitative de la matière organique particulaire dans le réservoir de Petit-Saut (Guyane française) : composition isotopique ($\delta^{13}\text{C}$), élémentaire (C/N) et pigmentaire. Rapport Master II. Université de Bordeaux 1, 30 p.
- Junet de A., Abril G., Guérin F., Billy I. et Witt de R. 2005. Sources and transfers of particulate organic matter in a tropical reservoir (Petit Saut, French Guiana): a multi-tracers analysis using $\delta^{13}\text{C}$, C/N ratio and Pigments. *Biogosciences*: in preparation.
- Junk W.J. 1997. General aspect of floodplain ecology with special reference to Amazonian floodplains. In Junk W.J. (Ed) : *The central Amazonian floodplain. Ecological studies*. Springer-Verlag, Berlin. **126** : 3-20.
- Keith P., Le Bail P.Y. et Planquette P. 2000. Atlas des poissons d'eau douce de Guyane (tome 2, fasc.1). *Collection du patrimoine naturel*. **43** : 286 p.
- Kendall C., Silva S.R. et Kelly V.J. 2001. Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States. *Hydrobiologia Process*. **15**: 1301-1346.
- Kiffney P.M. et Clements W.H. 1993. Bioaccumulation of heavy-metals by benthic invertebrates at the Arkansas River, Colorado. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **12** : 1507-1517.
- Kimmel W.G. 1983. The impacts of acid mine drainage on the stream ecosystem. In Majumdar S.K. et Miller E.W. (Eds), *Pennsylvania coal: Ressources, Technology and Utilization*. Pennsylvania Academy of Sciences publication : 245-437.

- King J.K., Kostka J.E., Frisher M.E., Saunders F. M. et Jahnke R.A. 2001. A quantitative relationships that's demonstrates mercury methylation rates in marine sediments are based on the community composition and activity of sulfate-reducing bacteria. *Environmental Sciences and Technology*. **35**: 2491-2496.
- King J.K., Harmon S.M., Fu T.T. et Gladden J.B. 2002. Mercury removal, methylmercury formation, and sulfate-reducing bacteria profiles in wetland mesocosms. *Chemosphere*. **46** : 859-870.
- Kjellstöm T., Kennedy P., Wallis S., Steward A., Friberg L., Lind B., Wutherspoon T. et Mantell C. 1989. Physical and mental development of children with prenatal exposure to mercury from fish. *National Swedish Environmental Protection Board Report N° 3642*.
- Kom de J. 2001. Les effets sur la santé de l'exposition aux vapeurs de mercure chez les orpailleurs, les raffineurs/commerçants d'or et les populations vivant à proximité. In Carmouze J.P., Lucotte M., Boudou A. (Eds) : *Le Mercure en Amazonie* ; IRD, Paris: 121-166.
- Komsta-Szumaska E., Czuba M., Reulh K.R. et Miller D.R. 1983. Demethylation and excretion of methylmercury by the guinea pig. *Environmental Research*. **32** : 247-257.
- Koryack M. 1997. Origins and ecosystems degradation impacts of acid mine drainage. WebMaster@www.orp-wc.usace.army.mil
- Krivan V. et Diehl S. 2005. Adaptative omnivory and species coexistence in tri-trophic food webs. *Theoretical population Biology*. **67** : 85-99.
- Lacerda L.D. et Salomons W. 1998. Mercury from gold and silver mining : a chemical time bomb? Springer-Verlag, Berlin. 146 p.
- Lacerda L.D., Ribeirto M.G., Cordeiro R.C., Sifeddine A. and Turcq B., 1999. Atmospheric mercury deposition over Brazil during the past 30,000 years. *Ciência e Cultura*. **51** : 363-371.
- Lair N. 1995. Croissance et dynamique des populations d'invertébrés planctoniques. In Pourriot R. et Meybeck M. (Eds) : *Limnologie générale*. Masson, Paris, France : 351-367.
- Lamborg C.H., Fitzgerald W.F., Skoog A. et Visscher P.T. 2004. The abundance and source of mercury-binding organic ligands in Long Island Sound. *Marine Chemistry*. **90** : 151-163.
- Lampert W. 1993. Ultimate causes of diel vertical migration of zooplankton : new evidence for the predator-avoidance hypothesis. *Archiv für Hydrobiologie Beiheft Ergebnisse der Limnologie*. **39** : 79-88.
- Landner L. 1971. Biochemical model for the biological methylation of mercury suggested from methylation studies in-vivo with *Neurospora crassa*. *Nature (London)*. **230** : 452-454.
- Laporte J.M. 1997. Etude expérimentale de la bioaccumulation des dérivés du mercure (mercure inorganique et méthylmercure) chez deux espèces de Crustacés Décapodes:

- Carcinus maenas* et *Astacus leptodactylus*. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux 1, France: 172 p.
- Laporte J.-M., Andres S. et Mason R.P. 2002. Effect of ligands and other metals on the uptake of mercury and methylmercury across the gills and the intestine of the blue crab (*Callinectes sapidus*). *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*. **131** : 185-196.
- Laurier F. J. G. 2001. Cycle du mercure en estuaire, baie de Seine et Pays de Caux: spéciation chimique et biodisponibilité. Thèse de doctorat. Université de Paris 7: 173p.
- Lauwerys R.R. 2000. Mercure et dérivés organomercuriels. In : *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles 4^{ème} édition*. Masson, Paris: 219-246.
- Le Bail P.Y., Keith P. et Planquette P. 2000. Atlas des poissons d'eau douce de Guyane (tome 2, fasc.2). *Collection du patrimoine naturel*. **43** : 307 p.
- Lebel J., Roulet M., Megler D., Lucotte M. et Larribe F. 1997. Fish diet and mercury exposure in a riparian Amazonian population. *Water Air and Soil Pollution*. **97** : 31-44.
- Lee Y.H., Hultberg H. et Andersson I. 1985. Catalytic effects of various metal ions on the methylation of mercury in presence of humic substances. *Water, Air and Soil Pollution*. **25** : 391-400.
- Lehmann M.F., Bernasconi S.M., McKenzie J.A., Marco Simona A.B. et Veronesi M. 2004. Seasonal variation of the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of particulate and dissolved carbon and nitrogen in Lake Lugano: Constraints on biogeochemical cycling in a eutrophic lake. *Limnology and Oceanography*. **49** : 415-429.
- Leiva-Presa A., Capdevilla M., Cols N., Astrian S. et Gonzáles-Duarte P. 2004. Chemical foundation of the attenuation of methylmercury(II) cytotoxicity by methallothineins. *European Journal of Biochemistry*. **271** : 1323-1328.
- Lindberg S.E. et Stratton W.J. 1998. Atmospheric mercury speciation : concentrations and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air. *Environmental Sciences and Technology*. **32** : 39-47.
- Lindberg S.E., Brooks S., Lin C.J., Scott K.J., Landis M.S., Stevens R.K., Goodsite M. et Richter A. 2002. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise. *Environmental Sciences and Technology*. **36** : 1245-1256.
- Lindqvist O. 1991. Mercury in the Swedish environment; recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water air and Soil Pollution*. **55**: 1-262.
- Lindqvist O. et Rhode H. 1985. Atmospheric mercury – A review. *Tellus*. **37 B**: 136-159.
- Lockwood R.A. et Chen K.Y. 1973. Adsorption of Hg(II) by hydrous manganese oxides. *Environmental Sciences and Technology*. **7** : 1028-1034.
- Loumbourdis N.S. and Danscher G., 2004. Autometallographic tracing of mercury in frog liver. *Environmental Pollution* **129** : 299-304.

- Lucotte M., Schetagne R., Thérien N., Langlois C. et Tremblay A. 1999a. Mercury in the biogeochemical cycle. Springer, Berlin. 334 p.
- Lucotte M., Montgomery S. and Begin M., 1999b. Mercury dynamics at the flooded soil-water interface in the reservoirs of Northern Québec in situ observations. Environmental Science Services. Springer-Verlag, Berlin : 165-189.
- Lugo-Ortiz C.R. et McCafferty W.P. 1995. Taxonomy of the North and Central American species of *Camelobaetidius* (Ephemeroptera, Baetidae). *Entomological News*. **106** : 178-192.
- Maguire R.J., Tkacz R.J., Chau Y.K., Bengert G.A. et Wong P.T.S. 1986. Occurrence of organotin compounds in water and sediment in Canada. *Chemosphere*. **15** : 253-274.
- Malm O., Pfeiffer W.C. et Souza C.M.M. 1991. Main pathways of mercury in the Madeira river area, Rondônia, Brazil. In : *Proceedings of the Eight International Conference on Heavy metals in the environment, Edinburgh, CEP consultant* : 515-518.
- Marins R.V., Imbassay J.A., Pfeiffer W.C. and Bastos W.R. 1991. Contaminação atmosférica de mercúrio em área produtora de ouro no distrito de Poconé, MT. In : *Proceedings of the first International Symposium on Environmental Studies, Tropical Humid Forests, Rio de Janeiro*. Biosfera Edition: 209-213.
- Mariotti A. 1982. Apports de la géochimie isotopique à la connaissance du cycle de l'azote. *Thèse de doctorat*. Université Pierre et Marie Curie. 146 p
- Marsh D.O., Clarkson T.W., Cox C., Myers G.J. Amin-Zaki L. et Al-Tikriti S. 1987. Fetal methylmercury poisoning : Relationship between concentration in single strands of maternal hair and child effects. *Archives de Neurobiologie*. **44** : 1017-1022.
- Massabuau J.C. 2001. From low arterial to low tissue-oxygenation strategy. An evolutionary theory. *Respiration Physiology* **128** : 249-261.
- Mason R.P. et Morel F.M.M. 1993. An assesment of the principal pathways for oxidation of elemental mercury and the production of methylmercury in Brazilian waters affected by goldmining activities. In Abrão J.J., Wasserman J.C. et Silva-Filho E.V. (Eds) : *Proceedings of International Symposium Perspectives for Environmental Geochemistry in Tropical Countries* : 413-416.
- Mason R.P., Fitzgerald W.F. and Morel F.M.M., 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. **58** : 3191-3198.
- Mason R.P., Morel F.M.M. et Hemond H.F. 1995. The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural water. *Water Air and Soil Pollution*. **80**: 775-787.
- Mason R.P., Reinfelder J.R. et Morel F.F.M. 1996. Uptake, toxicity and trophic transfer of mercury in coastal diatom. *Environmental Sciences and Technology*. **30**: 3191-3198.

- Mason R.P. 2002. The bioaccumulation of mercury, methylmercury and other toxic elements into pelagic and benthic organisms. In Newman M.C., Roberts M.H., and R.C. Hale (Eds) : *Coastal and Estuarine Risk Assessment*. CRC/Lewis Publisher : 127-149.
- Matilainen et Verta . 1995. Mercury methylation and demethylation in aerobic surface water. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. **52** : 1597-1608.
- Maurice-Bourgoin L. 2001. Le mercure dans les eaux de surface du bassin Amazonien: transfert du mercure des sols aux milieux aquatiques, spéciation, transport et sédimentation dans les rivières et plaines d'inondation. In Carmouze J.P., Lucotte M. and Boudou A., 2001. *Le mercure en Amazonie : rôle de l'homme et de l'environnement, risques sanitaires*. IRD, Paris : 167-201.
- Mauro J.B.N., Guimarães J.R.D. et Melamed R. 1999. Mercury methylation in a tropical macrophyte : influence of abiotics parameters. *Applied organometallic mercury Chemistry*. **13** : 1-6.
- Maury Brachet R., Durrieu G., Dominique Y. et Boudou A. 2005. Mercury distribution in fish organs and food regimes: Significant relationships from twelve species collected in French Guiana (Amazonian basin). *Science of The Total Environment*. In Press.
- McCafferty W.P. 1981. Aquatic Entomology. The fishermen's and ecologist's illustrated guide to insects and their relatives. Jones and Barlett Publishers, Boston, London: 1-448.
- McCusker E.M., Ostrom P.H., Ostrom N.E., Jeremiason J.D. et Baker J.E. 1999. Seasonal variation in the biogeochemical cycling of seston in Grand Traverse Bay, Lake Michigan. *Organic Geochemistry* **30**: 1543-1557.
- Meili M. et Parkman H. 1988. Seasonal mercury accumulation patterns in mesoplankton. *Verh. internat. Verein. Limnol.* **23** : 1639-1640.
- Meili M. 1991. In situ assesment of trophic levels and transfert rates in aquatic food webs, using chronic (Hg) and pulsed (Chernobyl Cs) contaminants. *Verh. internat. Verein. Limnol.* **24** : 2970-2975.
- Meili M. 1997. Mercury in lakes and rivers. In Sigel A. et Sigel H. (Eds) : *Mercury and its effects on environmental and biology*. Marcel Dekker, New York: 21-51.
- Mergler D. et Lebel J. 2001. Les effets de l'exposition au méthylmercure chez les adultes. In Carmouze J.P., Lucotte M., Boudou A. (Eds) : *Le Mercure en Amazonie* ; IRD, Paris: 373-390.
- Mérona de B. et Santos dos G.M. et Almeida de R.G. 2001. Short term effects of Tucuruí Dam (Amazonia, Brazil) on the trophic organization of fish communities. *Environment and Biology of Fishes*. **60**: 375-392.
- Mérona de B., Vigouroux R. et Horeau V. 2003. Changes in food resources and their utilization by fish assemblages in large tropical reservoir in South America (Petit-Saut Dam, French Guiana). *Acta Oecologica*. **24** : 147-156.
- Merritt R.W. et Cummings K.W. 1988. An introduction to the aquatic insects of North America. Second édition, Kendall/Hunt publishing company (Ed), Dubuke, Iowa. 722 p.

- Merritt R.W. et Cummings K.W. 1996. An introduction to the aquatic insects of North America. Kendall/Hunt publishing Company (Ed), New York.
- Meunier J.F., Rojas-Beltran R., Boujard T. et Lecomte F. 1994. Rythmes saisonniers de la croissance chez quelques Téléostéens de Guyane française. *Revue d'Hydrobiologie Tropicale*. **27** : 423-440.
- Minagawa M. et Wada E. 1984. Stepwise enrichment of ^{15}N along food chains : further evidence and the relation between $\delta^{15}\text{N}$ and animal âge. *Geochimica et Cosmochimica acta*. **48** : 1135-1140.
- Mitra S. 1986. Mercury in the Ecosystem.-ISBN 0-87849-529-0. Trans.Tech.Publications Ltd. Swizerland.
- Morel F.M.M. 1983. *Principle of Aquatic Chemistry*. In J.P. Wiley & Sons. 446p.
- Morel F.M.M., Kraepiel A.M.L., and Amyot M. 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecology and Systematic*. **29** : 543-566.
- Mott de W.R. 1988. Discrimination between algae and artificial particles by freshwater and marine Copepods. *Limnology and Oceanography*. **33** : 397-408.
- Motta R. et Ueida V.S. 2004. Diet and trophic groups of an aquatic insect community in a tropical stream. *Brazilian Journal of Biology*. **64** : 809-817.
- Munger C., Landis H. et Tessier A. 1999. Cadmium sources and exchange rates for *Chaoborus* larvae in nature. *Limnology and Oceanography*. **44** : 1763-1771.
- Murata K., Weihe P., Budtz-Jorgensen E., Jorgensen P.J. et Grandjean P. 2004. Delayed brainstem auditory evoked potential latencies in 14-years-old children exposed to methylmercury. *Journal of Pediatrics*. **144** : 177-183.
- Muresan B. et Dominique Y. 2005. Programme Mercure en Guyane- Phase II-Axe II : Etat d'avancement des recherches. *Rapport E.D.F.* : 93 p.
- Muresan B. 2006. Cycle biogéochimique du mercure le long du continuum : retenue de Petit-Saut-Fleuve Sinnamary en aval-Estuaire du Sinnamary. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux 1. p.
- Myers G.J., Davidson P.W., Cox C., Shamlaye C.F., Palumbo D., Cernichiari E., Sloane-Reeves J., Wilding G.E., Kost J., Huang L.-S. et Clarkson T.W. 2003. Prenatal methylmercury exposure from ocean fish consumption in the Seychelles child development study. *The Lancet*. **361** : 1686-1692.
- Nadelhoffer K.J. et Fry B. 1994. Nitrogen isotope studies in forest ecosystems. In Lajtha K. et Michener R. (Eds.) : *Stable Isotopes in Ecology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK. : 22-44.
- Nagase H., Ose Y., Sato T. et Ishikawa T. 1982. Methylation of mercury by humic substances in an aquatic environment. *Science of the Total Environment*. **24** : 133-142.

- Niro de M. et Epstein S. 1978. Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **42** : 495-506.
- Novoa D., Koonce J., Ramos F. et Locci A. 1991. Evaluacion del potencial pesquero del lago de Guri (Venezuela). Estrategias de ordenamiento pesquero. In : Vila I., (Ed), *Segundo Taller Internacional sobre Ecologia y Manejo de Peces en Lagos y Embalses*. FAO, Oficina Regional para America Latina y el Caribe, COPESCAL Documento Tecnico: 112-146.
- Nriagu J.O.1979. Biochemistry of mercury in the environment. Elsevier-North Holland Biomedical Press. Amsterdam : 696 pp.
- Olson B.H. et Cooper R.C. 1976. Comparaison of aerobic and anaerobic methylation of mercuric chloride by San Francisco bay sediments. *Water research*. **10** : 113-116.
- Omulski P.A. et Leyko W. 1986. Structure, function and physiological role of *Chironomus haemoglobin*. *Comparative Biochemistry and Physiology*. **85 B**: 701-722.
- Orth K., Thomas A., Dauta C., Horeau V., Brosse S. et Ademmer C. 2000. Les Ephémères de la Guyane française. 1. Premier inventaire générique à but de biosurveillance [Ephemeroptera]. *Ephemera*. **2** : 25-38.
- Park K.R. et Bartha R. 1998. Mercury methylation and Demethylation in anoxic lake sediment and by strictly anaerobic bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*. **64** : 1013-1017.
- Parkman H. et Meili M. 1993. Mercury in macroinvertebrates from Swedish forest lakes : influence of lake type, habitat, life cycle and food quality. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. **50** : 521-534.
- Penáz, M., V. Barus, and M. Prokes. 1999. Changes in the structure of fish assemblages in a river used for energy production. *Regulated Rivers: Research and Management*. **15** : 169-180.
- Peretyazhko T., 2002. Formation de Hg⁰ dans les milieux aquatiques tropicaux (Lacs et sols).Thèse de doctorat. Université de Grenoble : 161 pp.
- Peretyazhko T., Van Capellen P., Meile C., Coquery M., Musso M., Regnier P. and Charlet L. 2005. Biogeochemistry of major redox elements and mercury in a tropical reservoir lake (Petit Saut, French Guiana). *Aquatic Geochemistry*. **11** : 33-35.
- Peršic A. 2004. Modalités de contamination par les polluants organiques persistants des réseaux trophiques lagunaires. Application de la méthode des isotopes stables. Thèse de doctorat. Université de Paris XI. 206 p.
- Pfeiffer W.C. et Lacerda L.D. 1988. Mercury inputs into the Amazon region, Brazil. *Environmental Technology letter*. **9** : 325-330.

- Pfeiffer W.C., Lacerda L.D., Malm O., Souza C.M.M., Silveira E.G. et Bastos W.R. 1991. Mercury in the Madeira River ecosystem, Rondonia, Brazil. *For Ecological Management Journal*. **38** : 239-245.
- Pfeiffer W.C., Lacerda L.D., Salomons W. et Malm O. 1993. Environmental fate of mercury from goldmining in the Brazilian Amazon. *Environmental Research*. **1** : 26-37.
- Pickhard P.C., Folt C.L., Chen C.Y., Klaue B. et Blum J.D. 2005. Impacts of zooplankton composition and algal enrichment on the accumulation of mercury in an experimental freshwater food web. *Science of the Total Environment*. **339** : 89-101.
- Pimm S.L. et Lawton J.H. 1978. On feeding on more than one trophic level. *Nature*. **275** : 542-544.
- Planquette P., Keith P. et Le Bail P.Y. 1996. Atlas des poissons d'eau douce de Guyane (tome 1). *Collection du patrimoine naturel*. **22** : 429 p.
- Plourde Y., Lucotte M. et Pichet M. 1997. Contribution of suspended particulate matter and zooplankton to MeHg contamination of the food chain in midnorthern Quebec (Canada) reservoir. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. **54** : 821-831.
- Pont D. 1995. Le zooplancton herbivore dans les chaînes alimentaires pélagiques. In Pourriot R. et Meybeck M. (Eds). *Limnologie générale*. Masson, Paris, France : 515-540.
- Porvari P. 1995. Mercury levels of fish in Tucuruí hydroelectric reservoir and in River Moju in Amazonia, in the state of Para, Brazil. *Science of The Total Environment*. **175** : 109-117.
- Poulain A.J., Lalonde J.D., Amyot M., Shead J.A., Raofie F. et Ariya P.A. 2004. Redox transformations of mercury in an Arctic snowpack at springtime. *Atmospheric Environment*. **38** : 6763-6774.
- Pourriot R. 1997. *Filinia* (Rotifera, Monogononta) populations in French Guiana : *F. novaezealandiae*, *F. saltator*, with remarks on the variability of some characters. *Archiva Hydrobiologia*. **139** : 563-575.
- Programme Mercure en Guyane. Région de Saint Elie et Retenue de Petit-Saut. Rapport final première partie. 2001. *Rapport CNRS*: 71 p.
- Programme Mercure en Guyane. Région du Haut Maroni et Lieux de référence Ecerex et Matecho. Rapport final deuxième partie. 2002. *Rapport CNRS*: 82 p.
- Pyle D.M. et Mather T.A. 2003. The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle. *Atmospheric Environment*. **37** : 5115-5124.
- Quémerais B., Cossa D., Rondeau B., Pham T.T. et Fortin B. 1998. Mercury distribution in relation to iron and manganese in the waters of the St. Lawrence river. *The Science of The Total Environment*. **213** : 193-201.
- Quenel P., Cardoso T., Flamand C., Bateau A., Chaud P., Ardillon V., Malon A., Champenois B., Godard E., Suivant C., Zegnhoun A. et Fréry N. 2004. Mercure et Santé : enquêtes épidémiologiques sur les fleuves de Guyane. In : *Journée scientifique Mercure en Guyane*. AFSSE-InVS, Alfortville.

- Quevauvillier P., Donard O.F.X., Wasserman J.C., Martin F.M. et Schneider J. 1992. Occurrence of methylated tin and dimethylmercury compounds in a mangrove core from Sepetiba Bay, Brazil. *Applied Organometallic Chemistry*. **6** : 221-228.
- Quinn M.R., Feng X., Folt C.L. et Chamberlain C.P. 2003. Analyzing trophic transfer of metals in stream food webs using nitrogen isotopes. *The Science of the Total Environment*. **317** : 73-89.
- Rask M., Metsälä T.R. et Salonen K. 1994. Mercury in the food chains of a small polyhumic forest lake in southern Finland. In Watras W.C. et Huckabee J.W. (Eds) : *Mercury Pollution : Integration and Synthesis*. Lewis Publisher, Boca-Raton : 409-416.
- Ravichandran M. 2004. Interactions between mercury and dissolved organic matter--a review. *Chemosphere*. **55** : 319-331.
- Regnell O., Tunlid A., Ewald G. et Sangfors O. 1996. Methylmercury production in freshwater microcosms affected by dissolved oxygen levels : role of cobalamin and microbial community composition. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. **53** : 1535-1545.
- Resh V.H. et Rosenberg D.M. 1989. Spatial-temporal variability and the study of aquatic insects. *Canadian Entomologist*. **121** : 941-963.
- Reynolds C.S. 1984. Phytoplankton periodicity : the interactions of form, function and environment variability. *Freshwater Biology*. **14**: 111-142.
- Richard S. 1996. La mise en eau du barrage de Petit-Saut. Hydrochimie 1 - du fleuve Sinnamary avant la mise en eau, 2 – de le retenue pendant la mise en eau, 3 – du fleuve en aval. Thèse de doctorat. Université de Aix – Marseille I : 278 pp.
- Richard S., Arnoux A., Cerdan P., Reynouard C. et Horeau V. 1997a. Mercury levels of soils, sediments and fish in French Guiana, South America. *Water Air and Soil Pollution*. **124** : 221-244.
- Richard S. 1997b. Suivi de la qualité physico-chimique des eaux de la retenue de Petit-Saut et- du tronçon aval. *C. R. J. Envir.* : 6-21.
- Roback S.S. 1969. The effects of acid mine drainage on aquatic insects. *Philadelphia, Academy of natural sciences*: 107p.
- Rolfhus K.R. et Fitzgerald W.F. 2001. The evasion and spatial/temporal distribution of mercury species in Long-Island Sound, CT-NY. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65** : 407-418.
- Rossy E., Seneque O., Lascoux D., Lemaire D., Crouzy S., Delangle P. et Coves J. 2004. Is the cytoplasmic loop of MerT, the mercuric ion transport protein, involved in mercury transfer to the mercuric reductase? *FEBS Letters*. **575** : 86-90.

- Roulet M. et Lucotte M. 1995. Geochemistry of mercury in pristine ferralitic soils of a tropical rain forest in French Guiana, South America. *Water Air and Soil Pollution*. **80**: 1079-1088.
- Roulet M., Lucotte M., Saint-Aubin A., Tran S., Rheault I., Farella N., De Jesus Da Silva E., Dezencourt J., Sousa Passos C.-J. et Santos Soares G. 1998a. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chao formation of the lower Tapajos River Valley, Para state, Brazil. *The Science of The Total Environment*. **223** : 1-24.
- Roulet M., Lucotte M., Canuel R., Rheault I., Tran S., De Freitas Gog Y.G., Farella N., Souza do Vale R., Sousa Passos C.J. et De Jesus da Silva E. 1998b. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajos River Basin, Brazilian Amazon. *The Science of The Total Environment*. **213** : 203-211.
- Roulet M., Lucotte M., Farella N., Serique G., Coelho H., Sousa Passos C.J., Jesus da Silva E., Scavone de Andrade P., Mergler D., Guimaraes J.R.D. and Amorim M. 1999. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. *Water Air and Soil Pollution*. **112**: 297-313.
- Roulet M., Lucotte M., Canuel R., Farella N., Courcelles M., Guimarães J.-R.D., Mergler D. et Amorim M. 2000a. Increase in mercury contamination recorded in lacustrine sediments following deforestation in the central Amazon. *Chemical Geology*. **165** : 243-266.
- Roulet M., Lucotte M., Rheault I. et Guimarães J.R.D. 2000. Net mercury methylation in five tropical flood plain regions of Brazil: high in the root zone of floating macrophyte mats but low in surface sediments and flooded soils. *The Sciences of the Total Environment*. **261** : 99- 107.
- Roulet M. 2001. Le mercure: son cycle biogéochimique et sa répartition aux échelles planétaire et amazonienne. In Carmouze J.P., Lucotte M. and Boudou A., 2001. *Le mercure en Amazonie : rôle de l'homme et de l'environnement, risques sanitaires*. IRD (Eds): Paris : 81- 120.
- Roulet M. et Grimaldi C. 2001. Le mercure dans les sols d'Amazonie. Origine et comportement du mercure dans les couvertures ferrallitiques du bassin amazonien et des Guyanes. In Carmouze J.P., Lucotte M., Boudou A. (Eds) : *Le Mercure en Amazonie* ; IRD Paris: 121-166.
- Roulet M. et Maury-Brachet R. 2001. In : Le mercure dans les organismes aquatiques amazoniens. In Carmouze J.P., Lucotte M., Boudou A. (Eds) : *Le Mercure en Amazonie* ; IRD: Paris: 203-271.
- Rudd J.W.M. 1995. Sources of methylmercury for freshwaters ecosystems : a review. *Water, Air and Soil Pollution*. **80** : 697-713.
- Santos E.O. 2001. Enquêtes sanitaires et contaminations mercurielles en Amazonie brésilienne. In Carmouze J.P., Lucotte M., Boudou A. (Eds) : *Le Mercure en Amazonie*; IRD: Paris: 347-372.

- Sardella L.C. et Carter J.C.H. 1983. Factors contributing to coexistence of *Chaoborus flavicans* and *C. punctipennis* (Diptera, Chaoboridae) in a small meromitic lake. *Hydrobiologia*. **107**: 155-164.
- Sarkkä J. 1979. Mercury in organochlorated hydrocarbons in zoobenthos of lake Päijänne. Finland. *Archive of Environmental Contamination and Toxicology*. **8** : 161-173.
- Schaeffer J., Latowski J. et Barkey T. 2002. mer-mediated resistance and volatilization of Hg(II) under anaerobic conditions. *Geo-microbiology Journal*. **19** : 87-102.
- Scheuhammer A.M., Wong A.H.K. et Bond D. 1998. Mercury and selenium accumulation in commons loons (*Gavia immer*) and commons mergansers (*Mergus merganser*) from eastern Canada. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **17** : 197-201.
- Schorer M. et Eisele M. 1997. Accumulation of inorganic and organic pollutants by biofilms in the aquatic environment. *Water Air and Soil Pollution*. **99** : 651-659
- Scribe P. et Bourdier G. 1995. La matière organique lacustre : approche par les marqueurs moléculaires. In Pourriot R. et Meybeck M. (Eds) : *Limnologie générale*. Masson, Paris, France : 157-184.
- Sebilo M. 2003. Utilisation du traçage naturel pour caractériser et quantifier les processus de nitrification et de dénitrification à l'échelle du réseau hydrographique de la Seine. *Thèse de doctorat*. Université Pierre et Marie Curie. 128 p.
- Sellers P., Kelly C.A., Rudd J.W.M. et Macttutchou A.R. 1996. Photo degradation of methylmercury in lakes. *Nature (London)*. **380** : 694-697.
- Shannon C.E. et Weaver W. 1963. *The Mathematical Theory of Communication*. University of Illinois Press, Urbana/Chicago, IL.
- Simoneau M., Lucotte M., Garceau S. et Laliberté D. 2005. Fish growth rate modulate mercury concentrations in Walleye (*Sanders vitreus*) from eastern Canadian lakes. *Environmental Research*. **98** : 73-82.
- Silva I.A., Nyland J.F., Gorman A., Perisse A., Ventura A.M., Santos E.C.O., Souza de J.M., Bureck C.L., Rose N.R. et Silbergeld E.K. 2004. Mercury exposure, malaria and serum antinuclear/antinucleolar antibodies in amazon populations in Brazil : a cross-sectional study. *Environmental Health*. **3** : 1-11.
- Simon O. and Boudou A. 2001. Direct and Trophic Contamination of the Herbivorous Carp *Ctenopharyngodon idella* by Inorganic Mercury and Methylmercury. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **50** : 48-59.
- Sissakian C. et Demoulin G. 1991. Impacts des retenues en sites tropical : actions entreprises à l'occasion de la réalisation du barrage de Petit-Saut en Guyane française. In : *Commission internationale des grands barrages*. XVIIème congrés des grands barrages. Vienne : 1-18.
- Sjöblom A., Meili M. et Sundbom M. 2000. The influence of humic substances on the speciation and bioavailability of dissolved mercury and methylmercury, measured as

- uptake by *Chaoborus* larvae and loss by volatilization. *Science of the Total Environment*. **261**: 115-124.
- Slemr F., Schuster G. et Seiler W. 1985. Distribution, speciation and budget of atmospheric mercury. *Journal of Atmospheric Chemistry*. **3** : 407-434.
- Southwood T.R.E. 1988. Tactics, strategies and templets. *Oikos*. **52**: 3-18.
- Stoń J., Kosakowska A. et Lotocka M. 2002. Pigment composition in relation to phytoplankton community structure and nutrient content in the Baltic sea. *Oceanographia*. **44** : 419-437.
- Tachet H., Richoux P., Bournaud M. et Usseglio-Polatera P. 2003. Invertébrés d'eau douce : systématique, biologie, écologie. CNRS Eds, Paris : 587.
- Takizawa Y. 1979. Epidemiology of mercury poisoning. In Nriague J.O. (Ed) : *The biochemistry of mercury in environment*. Elsevier, Amsterdam : 325-366.
- Tavares A.S., Enriconi A. et Odinetz-Collart O. 1996. Insect communities associated with aquatic macrophytes Podostomaceae in Amazonian waterfalls. Proceedings of the XXVI SIL International Congress. *Verh. International Verein. Limnologia*. **26**.
- Teissier L. Vaillancourt G. et Pazdernik L. 1994. Temperature effects on cadmium and mercury kinetics in freshwater molluscs under laboratory conditions. *Archive of Environmental Contamination and Toxicology*. **26** : 179-184.
- Thomas A., Orth K., Horeau V. et Dominique Y. 2000. French Guiana Mayflies, 3. *Bessierus doloris* n.genus n.sp. (*Ephemeroptera*, *Leptophlebiidae*). *Ephemera*. **2** : 49-57.
- Thomas A., Dominique Y. et Horeau V. 2005. French Guiana Mayflies, 10. *Lisetta ernsti* n. genus n. sp. (*Ephemeroptera*, *Leptophlebiidae*). *Ephemera*. *In press*.
- Thomassin J.F., Touzé S. and Baranger Ph. 2003. Le mercure et ses composés. Comportement dans les sols, les eaux et les boues de sédiments. BRGM/RP-51890-FR: 119pp.
- Trasande L., Landrigan P.J. et Schechter C. 2005. Public health and economic consequences of methylmercury toxicity to the developing brain. *Environmental Health Perspectives*. **113** : 590-596.
- Tremblay A., Lucotte M., Meili M., Cloutier L. and Pichet P. 1996. Total mercury and methylmercury contents of insects from boreal lakes: ecological, spatial and temporal patterns. *Waters Quality Research Journal of Canada*. **31**: 851-873.
- Tremblay A. 1999. Bioaccumulation of methylmercury in invertebrates from boreal hydroelectric reservoirs. In Lucotte M., Schetagne R., Thérien N., Langlois C., Tremblay A. (Eds): *Mercury in the Biogeochemical cycle*. Springer-Verlag, Berlin: 193-233.
- Ui J. 1992. *Industrial Pollution in Japan*, (Ed) : Jun Ui. United Nations University Press.
- Ullrich S.M., Tanton T.W. et Abdrashitova S.A. 2001. Mercury in the aquatic environment : a review of factors affecting methylation. *Critical Review Environmental Sciences and Technology*. **31**: 241-293.

- U.N.E.P. 2002. *Global mercury assessment*. Geneva : U.N.E.P. Chemicals Report : 123 p.
- Vanderploeg H.A. et Paffenhöfer G.A. 1985. Modes of algal capture by the freshwater copepod *Diatomus sicilis* and their relation to food-size selection. *Limnology and Oceanography*. **30** : 871-885.
- Vander Zanden M.J. et Rasmussen J.B. 1996. A trophic position model of pelagic food webs: impact on contaminant bioaccumulation in lake trout. *Ecology Monography*. **66** : 451-477.
- Vaquer A. 1997. Etude du phytoplancton dans le lac de Petit-Saut au cours de la période 1994-1996. *Rapport E.D.F.* : 60 p.
- Vaquer A., Pons V. and Lautier J. 1997. Distribution spatio-temporelle du phytoplancton dans le réservoir de Petit-Saut (Guyane Française). *Hydroécologie appliquée*. **9** : 169-193.
- Vaquer A. 2002. Le phytoplancton dans le réservoir de Petit-Saut. *Rapport E.D.F.*: 24pp.
- Veiga M. M. 1997. Introducing new technologies for abatement of global mercury pollution in Latin America. Rio de Janeiro, *UNIDO/UBC/CETEM/CNPq* : 94 p.
- Verneaux J. 1984. Méthodes biologiques et problèmes de la détermination des qualités des eaux courantes. *Bulletin d' Ecologie*. **15** : 47-55.
- Vigouroux R. 2003. Suivi écologique de la retenue de Petit Saut et du fleuve Sinnamary en aval du barrage. Ichtyologie : récapitulatif et analyse des données obtenues depuis le début du suivi du site. *Rapport Hydreco – EDF*: 50p.
- Vizzini S., Sara G., Michener H. and Mazzola A. 2002. The role and contribution of the seagrass *Posidonia oceanica* (L.) Delile organic matter for secondary consumers as revealed by carbon and nitrogen stable isotope analysis. *Acta Oecologica*. **23** : 277-285.
- Von Tümpling W., Wilken R.D. et Einax J. 1995. Mercury in the northern Pantanal region, Mato Grosso, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*. **52** : 127-134.
- Vonk J.W. et Sijpesteijn A.K. 1973. Studies on the methylation of mercuric chloride by pure cultures of bacteria and fungi. *Antonie van Leeuwenhoek*. **39** : 505-513.
- Ward J.A. et Stanford J.A. (Eds). 1979. *The ecology of regulated streams*. Plenum Press, New York. 398 pp.
- Watras C.J. et Bloom N. S. 1992. Mercury and methylmercury in individual zooplankton. Implications for bioaccumulation. *Limnology and Oceanography*. **37** : 1313-1318.
- Watras C.J. et Bloom N. 1994. The vertical distribution of mercury species in Wisconsin Lakes: Accumulation in Plankton Layers. In Watras C.J. et Huckabee J.W. (Eds), *Mercury pollution: integration and synthesis*. Lewis Publisher. Boca Raton: 137-152.
- Watras C.J., Bloom N.S., Hudson R.J.M., Gherini S., Munson R., Claas S.A., Morrison K.A., Hurley J., Wiener J.G., Fitzgerald W.F., Mason R.P., Vandal G., Powell D., Rada R., Rislov L., Winfrey M., Elder J., Krabbenhoft D., Andren A.W., Barbiac C., Porcella D.B.

- et Huckabee J.W. 1994. Sources and fates of mercury and methylmercury in Wisconsin Lakes. In : Watras C.J. et Huckabee J.W. (Eds), *Mercury pollution: integration and synthesis*. Lewis Publisher. Boca Raton: 153-180.
- Watras C.J., Morrison K.A. et Hoste J.C. 1995. Concentration of mercury species in relationship to other site-specific factors in the surface waters of northern Wisconsin lakes. *Limnology and Oceanography*. **40** : 556-565.
- Watras C.J., Back R.C., Halvorsen S., Hudson R.J.M., Morrison K.A. et Wente S.P. 1998. Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs. *The Science of The Total Environment*. **219** : 183-208.
- Weber J.H. 1988. Binding and transport of metals by humic materials. In Frimmel F.H. et Christman R.F. (Eds) : *Humic substances and their role in the environment*. John Wiley & Sons, New York : 165-178.
- Weber J.H. 1993. Review of possible paths for abiotic methylation of mercury(II) in the aquatic environment. *Chemosphere*. **26**: 2063-2077.
- Werner E.E. et Hall D.J. 1974. Optimal foraging and the size selection of prey by the bluegill sunfish (*Lepomis macrochirus*). *Ecology*. **55** : 1042-1052.
- W.H.O. 1976. Environmental health criteria n°1, Mercury. World Health Organization, Geneva : 131 p.
- W.H.O. 2000. Food Safety and Food-borne Illness. Fact Sheet No. 237. World health Organization, Geneva : 215 p.
- Wiener J.G., Krabbenhoft D.P., Heinz G.H. et Scheuhammer A.M. 2002. Ecotoxicology of mercury. In Hoffman D.J., Rattner B.A., Burton Jr. G.A. et Cairns Jr. J. (Eds). *Handbook of ecotoxicology. Second edition*. Lewis publisher, London. 409-463.
- Wiener J.G. et Spry D.J. 1996. Toxicological significance of mercury in freshwater fish. In Beyer W.N., Heinz G.H. et Redmon-Norwood A.W. (Eds) : *Environmental Contaminants in Wildlife : Interpreting tissue concentrations*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. : 296-339.
- Wiggins G.B. 1998. Larvae of the North American Caddisfly Genera (*Trichoptera*) second edition. University of Toronto Press, Toronto : 457 p.
- Williamson C.E. 1986. The swimming and feeding behaviour of Mesocyclops. *Hydrobiologia* **134** : 11-19.
- Williamson C.E. 1987. Predator-prey interactions between omnivorous diaptomid copepods and rotifers: the role of prey morphology and behaviour. *Limnology and Oceanography*. **31** : 393-402.
- Wilson J.R., Leang C., Morby A.P., Hobman J.L. et Brown N.L. 2000. MerF is a mercury transport protein: different structures but a common mechanism for mercuric ion transporters? *FEBS Letter*. **472** : 78-82.

- Winemiller K. O. 1995. The structural and functional aspects of fish diversity. *Bulletin Français de Pêche et Pisciculture* **337/338/339**: 23-45.
- Wood J.M. 1975. Metabolic cycles for toxic elements in the environment. In : Krenkel P.A. (Ed.), *Heavy Metals in the Aquatic Environment*. Pergamon Press. Oxford : 105-112.
- Yamada M. et Tonomura K. 1972. Formation of methylmercury compounds from inorganic mercury by *Clostridium cochlearium*. *Journal of Fermentation Technologies*. **50** : 151-166.
- Yamaéogo L., Lévêque C. et Hougard J.M. 2003. Trente ans de lutte contre l'onchocercose en Afrique de l'Ouest. (Eds). IRD, 117 p.
- Zhang H. et Lindberg S.E. 2001. Sunlight and Iron(III)-Induced Photochemical Production of Dissolved Gaseous Mercury in Freshwater. *Environmental Sciences and Technology*. **35** : 928-935.
- Zonzon J. et Prost G. 1997. Atlas de Guyane. Cayenne : Servedit.

Chapitre IV

Etude expérimentale du devenir chimique et de la biodisponibilité d'une bille de mercure élémentaire issue de l'activité d'orpillage dans les systèmes aquatiques amazoniens.

Experimental simulation of the chemical fate and bioavailability of liquid elemental mercury drops from goldmining activities in Amazonian freshwater systems

Yannick Dominique¹, Bogdan Muresan², Robert Duran³, Sandrine Richard⁴ and Alain Boudou¹

¹ LEESA, UMR CNRS 5805, Université Bordeaux 1, Place Dr Peyneau, 33120 Arcachon, France – ² IFREMER, Département Polluants Chimiques, BP 21105, 44311 Nantes, France – ³ IBEAS-Laboratoire d'Ecologie Moléculaire Microbiologie EA3525 BP 1155 F 64013 Pau cedex France – ⁴ HYDRECO, Laboratoire Environnement, 97388 Kourou, Guyane.

INTRODUCTION

The Amazon region and the countries of the Cordillera are currently the most popular gold mining exploration targets in South America. In recent years, official gold production in French Guiana has jumped from 3.1 to 9.3 tons. Despite the development of clean technologies (e.g. gravimetric method), goldmining using mercury amalgamation is still today the main extraction process in this country, leading to important losses of elemental mercury (Hg°) into the environment, in liquid form released directly into the soils and freshwater systems, and as vapour, released into the atmosphere during the amalgam burning process (Meech et al., 1997). It is normally estimated that 1.4 kg of Hg° are used for 1 kg of gold production (Lacerda and Salomons, 1998; Roulet et al., 1999). In addition, considerable soil erosion due to aggressive gold extraction techniques (water jet, bulldozer, etc.) increases metal releases into aquatic systems through eroded soil particles naturally enriched with inorganic mercury (HgII) (Roulet et al., 1998). Once in the rivers, chemical speciation and transformations of mercury inputs from goldmining sites may lead to the formation of methylmercury (MeHg), the most toxic form able to biomagnify along the aquatic food webs (Boudou and Ribeyre, 1997; Jackson, 1998; Wiener et al., 2002). MeHg is produced only from inorganic mercury (HgII); this suggests that inputs from soil erosion are directly available for methylation, whereas Hg° losses must be oxidized before being methylated. Low reactivity is usually reported for liquid Hg° in the oxic, pH and Eh conditions generally found in aquatic environments (Fitzgerald, 1991; Lacerda and Salomons, 1991; Pestana et al., 2000). However, several studies have reported that under certain conditions, dissolution and/or

oxidation may be enhanced: for instance, oxidation in marine or brackish aquatic systems is highly influenced by the presence of ligands with a high affinity for Hg^{2+} , such as halogen ions (Cl^- , I^-) (Yamamoto, 1995, 1996; De Magalhães and Tubino, 1995). Recent laboratory experiments have shown that in freshwaters, liquid elemental Hg° will dissolve releasing $\text{Hg}_{\text{aq}}^\circ$ which, in turn, will slowly oxidize (Amyot et al., 2005). These results suggest that in the Amazonian rivers droplets of Hg° would not easily oxidize compared to the sea, confirming the high stability and low mobility usually reported for this chemical form (Lacerda and Salomon, 1991). However, in freshwaters, halogen ions may be replaced by organic matter (Yamamoto, 1996): the high affinity of Hg^{2+} for thiol groups (Ravichandran, 2004) is able to enhance liquid Hg° oxidation through similar mechanisms to those mentioned above (Yamamoto, 1995). Brazilian experimental studies have demonstrated that an increase in dissolved organic acid concentrations (humic or fulvic acids) has generated an increase in Hg° dissolution (Melamed et al., 1997, 2000, 2004) through a dissolution-complexation process (Veiga, 1994; Melamed et al., 1997). In well-oxygenated waters, the surface of Hg° droplets plays an important role: (i) in brackish or marine water, the oxidation reaction occurs at the droplet surface and the Hg^{2+} formed is subsequently released to solution (Amyot et al., 2005); (ii) in freshwater, the rate of formation of soluble Hg complex is highly dependent on the contact surface between droplets and rich organic water (Meech et al., 1997). In natural aquatic systems, Hg° droplets are only found in sediments or at the water/sediment interface. The physico-chemical characteristics of these environments may strongly influence the dissolution/oxidation reactions and consequently the methylation rates, the superficial sediment layers being considered as the main methylation sites in well-oxygenated waters (Watras et al., 1994; Wiener et al., 2002).

Within a multidisciplinary research programme on the biogeochemical cycle of mercury in French Guiana and toxic effects on human populations (e.g. Boudou et al., 2005; Fréry et al., 2001), we have set up an experimental approach in order to simulate the chemical fate and bioavailability of the metal from Hg° droplets added to aquatic systems. We used freshwater indoor microcosms, with or without natural sediment, the two biotopes compartments being collected from a typical small creek unaffected by goldmining or other anthropogenic activities. The different mercury chemical forms – dissolved gaseous mercury (DGM), MeHg , total mercury (HgT) – were followed in the dissolved and particulate fractions of the water column during the 28 days' experiment, in the control and contaminated experimental units (EUs). Mercury bioavailability was investigated *via* small zebra fish

(*Danio rerio*) and HgT/MeHg analysis in four organs (gills, liver, skeletal muscle, brain), after 7, 14 and 28 days. Biofilms were also collected on the tank walls to quantify HgT/MeHg accumulation and potential trophic transfer to fish during the experiment. In parallel, we applied genomic tools to estimate the sulfate-reducing bacteria (SRB) communities in water column, sediments, biofilms and fish gut content from control and contaminated microcosms; SRB are the main microbial strains known to methylate HgII in aquatic ecosystems (Pak and Bartha, 1998; Wiener et al. 2002).

MATERIALS AND METHODS:

Experiment design:

Four experimental conditions were performed in triplicate: control units (no Hg⁰ added), with and without sediment in the experimental systems; contaminated units, with Hg⁰ droplets placed at the bottom of the EUs, with and without sediment. Twelve microcosms were set up simultaneously within the HYDRECO laboratory, close to the dam of the Petit-Saut hydroelectric reservoir (French Guiana), using polypropylene tanks (41 x 29 x 22 cm). Sediment and water were collected from a typical small tropical creek (4 m wide and 1 m deep); no goldmining or other anthropogenic activities were reported on this river and its watershed. In the laboratory, gravels were eliminated and the sediment was sieved (0.5 cm). After mechanical homogenization, 5 kg of sediment were placed at the bottom of the 6 EUs with a mixed biotope, to form a 5 cm layer. The granulometric characterization of the sediment is summarized in Table 1. It consists mainly of sand particles and contains only 0.3% organic matter. Next, 15 L of water were carefully added to each of these six EUs, in order to avoid disturbances at the sediment surface, and to the 6 sediment-free units. The physico-chemical parameters of the river water at the beginning of the experiment (T0) are summarized in Table 2; they are typical of clear waters in French Guiana (Maurice-Bourgoin, 2001). The evolution of the physico-chemical parameters in the water column of the 12 EUs was followed throughout the 28 days of the experiment, with a multiparameter probe (YSI 600 XLM). Organic carbon concentrations in the unfiltered (TOC) and filtered (DOC: < 0.45 µm) water samples were analyzed by IR spectroscopy followed by oxidative or acidic digestion of the samples. The mean values are summarized in Table 2.

EUs were exposed to a natural photoperiod and air was permanently bubbled into each unit (aerator RENA 301), close to the surface so as not to disturb the sediment and to maintain

well-oxygenated conditions. A plastic grid was positioned 2 cm above the sediment surface to avoid direct contact of fish with sediment and mercury droplets. Regular additions of water were made to compensate for losses associated with evaporation and sampling.

Five days after the EUs were set up, six zebra fish (*Danio rerio*), weighing approximately 1g (fw) and measuring 2.5 ± 0.3 cm, were added to each unit. Fish were fed every two days with artificial food (Dr. Bassleer's Biofish (M), Telgte, Netherlands), the quantities added corresponding to 2% of the biomass per EU.

Two days after the fish were introduced, four drops of 0.2 mL (11 g/EU) of liquid Hg° were added with a syringe at the four corners of the six contaminated EUs (3 sediment-free and 3 with sediment). This step corresponded to time zero (T0) of the experiment.

Sample collection:

Water samples were collected from the twelve EUs 2, 6, 10 and 50 h after the Hg° drops were added and at days 7 (168 h), 14 (336 h) and 28 (672 h). 50 mL of water were sampled with a sterile syringe and stored in Teflon vials. During sampling, ultra clean techniques were used (Coquery and Cossa, 1995). Filtrations were performed immediately after sampling through a Teflon syringe filter (0.45 μm pore size, Millipore). DGM, HgT and HgT_D analyses were performed immediately. Water samples for MeHg determinations were acidified with concentrated HCl (0.5% v/v, Merck Suprapur) and stored at 4°C in Teflon bottles (FEP).

Fish samples were collected after 7, 14 and 28 days of exposure. At each sampling time, two fish per EU were collected, representing a total of six fish per experimental condition. At the end of the experiment (28 days), fish were immediately frozen in liquid nitrogen, to preserve gut bacteria communities. Samples were stored in dry ice until their transfer to our laboratory in Arcachon (SW France) and then frozen at -80°C .

At the end of the experiment, biofilms that had developed on the walls of each EU were scraped with a clean Teflon scalpel. Sediment cores were collected in the center of each EU and were cut into 3 layers: 0-1 cm; 1-3 cm; 3-5 cm. Sediment and biofilm samples were immediately frozen in Teflon vials in liquid nitrogen, to preserve bacteria communities, stored in dry ice until their transfer to Arcachon, and then frozen at -80°C until analysis.

For each EU, 50 mL of water were collected after 28 days using sterile syringes and filtered through 0.2 μm filters (Millipore) to sample pelagic microorganisms. Filters were

immediately frozen in liquid nitrogen, stored in dry ice until their transfer to Arcachon, and then frozen at -80°C until analysis.

Mercury determination in water samples:

Mercury species were detected by cold vapor atomic fluorescence spectrometry (CVAFS, Brooks Rand Ltd., Seattle, USA) after preconcentration on gold traps; HgT and HgTD were determined after BrCl oxidation according to U.S. EPA method 1631 (EPA, 1999); HgTP was deduced from the difference between HgT and HgTD. For DGM determination, ~ 10 mL of water (a precise volume was determined after DGM measurement) was purged for 10 min with ultra pure Ar at $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Blank was $70 \text{ fmol}\cdot\text{L}^{-1}$ and detection limit was $50 \text{ fmol}\cdot\text{L}^{-1}$. MeHg was determined after double extraction using dichloromethane, followed by aqueous phase ethylation (NaBEt_4), preconcentration on a Tenax column, separation by isothermal gas chromatography at 60°C and electrothermal atomization (800°C) (Bloom, 1989; Horvat et al., 1993). Method accuracy and precision were checked by analyzing duplicate matrix spikes according to EPA method 1631 (EPA, 1999) and the use of available reference materials (MESS-2, marine sediment from the National Research Council of Canada and IAEA-356 sediment). Precisions (relative standard deviation evaluated by replicate determinations) averaged 15% for HgT, HgTD and MeHg.

Mercury determination in sediment, biofilms and fish organs:

In the laboratory, the guts were removed from the frozen fish and bacteria communities were immediately analyzed (see protocol below). Brain, gill arches, liver and skeletal muscle were dissected for mercury analysis.

Total Hg concentrations in fish organs and tissues, sediment and biofilms were determined by flameless atomic absorption spectrometry. Analyses were carried out automatically after thermal decomposition at 750°C under an oxygen flow (AMA 254, Prague, Czech Republic). The detection limit was 0.1 ng Hg ($3 \times \text{SD}$ of the reagent blanks). MeHg concentrations were determined in biological samples after extraction with KOH-methanol (v/v) solution, for 12 h in the dark at room temperature, then 3 h at 75°C . The pH of this solution was then adjusted to 4.9 with 2 M sodium acetate before ethylation with NaBEt_4 . Volatile Hg species were purged with free mercury nitrogen and collected on Tenax. All mercury species were separated by isothermal gas chromatography (60°C) prior to pyrolysis (900°C) and detected using cold vapor atomic fluorescence spectrometry (CVAFS, Tekran

detector 2500, Toronto, Ontario) (Bloom, 1989). The detection limit was 0.01 ng Hg. The validity of the analytical methods was checked during each series of measurements against biological reference materials (TORT2, DOLT2 and DOLT3 for total Hg, National Research Council of Canada; IAEA 142 for MeHg); values were consistently within the certified ranges (data not shown).

Microbiological analyses:

At the last sampling time, sulfate-reducing bacteria communities were studied in control and contaminated microcosms with a mixed biotope “water column/sediment” by T-RFLP analysis (Terminal-Restriction Fragment Length Polymorphism).

Genomic DNA contained in sediment, biofilms, fish gut contents and water column filters was extracted using the UltraClean Soil DNA isolation kit (MoBio Laboratories, Carlsbad, USA) according to the manufacturer’s instructions. All extracted genomic DNA samples were stored at -20°C until further processing.

T-RFLP analysis was performed with a sulfate-reducing specific primer set, 8f-SRB 385 (Amann et al., 1990). This primer set targeted all microorganisms able to reduce sulfate (mainly sulfate-reducing bacteria). Restriction enzymes used in T-RFLP analysis were *HaeIII* and *Hind61*. For each sample, analyses were performed in triplicate to avoid analytical artifacts and assure the reproducibility of the method. The size of each fragment was determined according to molecular weight standard TAMRA 500 (Applied Biosystem) with an acceptable error of ± 1 bp. T-RFLP profiles were normalized by calculating relative abundance of each T-RF from 8 fluorescence intensities. Normalized T-RFLP mean profiles of all samples were compared by principal correspondence analysis (PCA), followed by a Ward hierarchical clustering method.

Data treatment:

All the results are expressed as means \pm standard errors. Comparative studies of data from the different experimental conditions were performed using variance (ANOVA) and covariance (ANCOVA) analyses after checking assumptions (normality and homoscedasticity of the error term). If the assumption was met, the parametric Student t test was applied. If the assumption was not met, the non-parametric Mann-Whitney U test was used. In each test, $p < 0.05$ was considered significant. All statistical investigations were performed using *STATISCA* version 6.1 software.

The PCA method was used to interpret variance-covariance structure through a limited number of linear combinations of the original variables. The design of the new variables (called principal component axes) as linear combinations of the original ones (T-RFs length in base pairs) is such that the first new variables will preserve most of the information contained in all the original ones. All computations were performed using SPAD version 5.5 software (Decisia, France).

RESULTS:

Comparative time series of mercury chemical species in the water compartment:

No significant evolution in HgT concentrations was observed throughout the experiment in the water column of control units in the presence or absence of sediment (Fig.1): concentrations remained at 0.04 ± 0.01 nM. In contaminated EUs, a very marked increase in HgT_(aq) concentrations was observed during the first hours after the droplets were introduced, both in the presence and absence of sediment. However, the presence of sediment appeared to have a strong influence on the kinetics of HgT transfers to the water column. First, HgT_(aq) concentrations were significantly lower in EUs with sediment, leading to average values 5 times higher in the water of the sediment-free EUs after 10 h (48 ± 14 and 10 ± 3 nM, respectively). On the other hand, sediment appeared to strongly modify the rate of HgT_(aq) production: in sediment-free EUs, a quasi-linear increase was observed after 48 h until the end of the experiment, the final concentration measured being close to 100 nM; in contrast, in the presence of sediment, HgT_(aq) concentrations were drastically reduced after 50 h and reached a plateau tendency after 168 h (4 ± 0.4 nM).

In all EUs, dissolved gaseous mercury (DGM) concentrations in the water column were very low compared with HgT_(aq) concentrations (Fig. 1). In the control units, concentrations were close to 1.5 pM and represented only 1 to 2% of HgT, in agreement with DGM fraction usually observed in natural aquatic systems (Wiener et al., 2002). In contaminated EUs, the contribution of DGM to HgT concentrations increased in the first hours following the addition of Hg⁰ droplets: after 2 h, DGM represented 9 and 6% of HgT in presence and absence of sediment respectively. This contribution decreased throughout the experiment, representing only 1 to 2% of HgT concentrations at the last sampling time. As for HgT_(aq) concentrations, sediment significantly influenced DGM concentrations: maximal values were measured in sediment-free EUs after only 2 h (1.6 against 0.5 nM); the plateau

value observed after 168 h was 10 times higher than those observed in the absence of sediment (0.5 ± 0.3 nM and 0.06 ± 0.03 nM, respectively).

Throughout the 28 days' experiment, the evolution of the dissolved $\text{HgT}_{(\text{aq})}$ fraction (HgTD) was similar to those observed for the unfiltered water samples. This fraction represented 80 and 85% of HgT during the first hours, in presence or absence of sediment; for the last sampling point, these ratios were 75 and 45%, respectively. In the control units, HgTD represented nearly 50% of $\text{HgT}_{(\text{aq})}$ concentrations during the entire experiment (0.022 ± 0.001 nM).

Methylmercury concentrations measured in the dissolved fraction of the water column did not differ significantly between the four experimental conditions at the beginning of the experiment (5.1 ± 0.5 pM); they represented approximately 10% of HgT concentrations (Fig. 1). These values were in agreement with ratios usually measured in freshwater systems where MeHg represents 1 to 10% of HgT concentrations (Cossa and Claisse, 1999). In the control units, no marked changes were observed during the experiment, with a mean value of 4 ± 1.5 pM. In sediment-free EUs, MeHg concentrations showed no significant differences from those reported for controls. On the other hand, significant MeHg production was observed in presence of sediment: concentrations increased progressively and reached values 5.7 times higher than those measured in the control units after 336 h (18.5 ± 2.5 and 3.2 ± 0.3 pM, respectively). Subsequently, a considerable fall in MeHg concentrations was observed, the mean value measured at the end of the experiment being not significantly different from those observed in the control EUs (3.6 ± 1.3 and 3.2 ± 0.3 pM, respectively).

Mercury in sediment:

HgT concentrations in the control and exposed units were determined from cores collected at the end of the experiment (Fig. 2). In the control units, they were less than 0.05 nmol.g^{-1} (dw), with maximal concentrations in the surface layer (0.04 ± 0.001 nmol.g^{-1} dw) and very low concentrations in the bottom two layers (1-3 cm: 0.009 ± 0.001 nmol.g^{-1} ; 3-5 cm: 0.005 ± 0.001 nmol.g^{-1}). HgT concentrations in the three layers of cores from contaminated EUs were significantly higher. Otherwise, a marked vertical gradient was observed: 0.39 ± 0.02 nmol.g^{-1} (dw) in the superficial layer (0-1 cm); 0.034 ± 0.005 nmol.g^{-1} between 1 and 3 cm and 0.013 ± 0.001 nmol.g^{-1} dw in the bottom layer (3-5 cm).

Mercury in biofilms:

A thick biofilm colonized the walls of all EUs, constituting a potential source of food for fish. HgT concentrations in biofilms from the control units in presence or absence of sediment showed no significant differences (Table 3): 0.09 ± 0.03 and 0.13 ± 0.05 nmol.g^{-1} (dw), with an average MeHg fraction around 15%. HgT concentrations in biofilms from contaminated EUs were markedly higher. Moreover, in the absence of sediment, accumulation levels were 20 times greater than those measured in presence of sediment: 990 ± 100 and 44.5 ± 8.5 pmol.g^{-1} (dw), respectively.

In the absence of sediment, no significant difference was observed between MeHg concentrations in biofilms collected from control and contaminated EUs, whereas MeHg concentrations in the presence of sediment were 100 times higher in contaminated EUs (Table 3).

Mercury in fish:

No significant evolution in HgT concentrations was observed in tissues or organs of control fish during the experiment (Fig. 3): background levels were 0.9 ± 0.05 , 0.5 ± 0.03 , 1.5 ± 0.06 and 0.5 ± 0.07 nmol.g^{-1} (dw) in brain, gills, skeletal muscle and liver, respectively. In the EUs where Hg° drops were added, a significant bioaccumulation was observed in the four organs from the first sampling point, with a marked “sediment” effect. In sediment-free units, the increase was close to linearity during the 28 days’ exposure; at the end of the experiment, maximal HgT concentrations were observed in brain (132 ± 39 nmol.g^{-1}), followed by gills (94 ± 16 nmol.g^{-1}), liver (89 ± 9 nmol.g^{-1}) and skeletal muscle (27.6 ± 6.5 nmol.g^{-1}). When fish were collected from contaminated EUs in presence of sediment, maximal HgT concentrations were observed in the four organs after 168 h: 13.6 ± 1.6 , 13.2 ± 1.3 , 16.1 ± 2.2 and 5 ± 1.5 nmol.g^{-1} , respectively. In the brain and skeletal muscle, these levels were maintained until the end of the experiment; in gills and liver, a decrease was observed at 336 h, after which concentrations remained identical until the end of the experiment (8.3 ± 0.6 and 6 ± 0.6 nmol.g^{-1} , respectively).

MeHg concentrations in the four organs of fish collected from the contaminated units were low, both against background levels measured in the control samples and HgT bioaccumulation levels (Fig. 4). In absence of sediment, no significant differences were observed between the evolution of MeHg concentrations in the four organs of fish collected from contaminated and control units (Mann-Whitney U test; $p < 0.05$). In the presence of

sediment, gills and liver of fish exposed to Hg° droplets presented significantly higher concentrations after 336 h (Mann-Whitney U test; $p > 0.05$): average values were respectively 2 and 23 times higher than in the control fish. In the brain and skeletal muscle, significant differences were only observed at the end of the experiment ($\times 2.5$ and $\times 4$, respectively); the highest MeHg concentration was determined in the muscle ($4.4 \pm 1.1 \text{ nmol.g}^{-1}$). MeHg concentrations represent only 65.6% of HgT bioaccumulation levels in this tissue.

Characterization of sulfate-reducing bacteria (SRB) communities:

For each microcosm compartment collected (water, sediment, biofilm, fish gut content), characteristic T-RFLP profiles were obtained, revealing the presence of several SRB strains in all control and contaminated samples, with approximately 30 T-RFs (*HaeIII* and *Hin6I* digestion).

PCA carried out on these data sets revealed the existence of a specific distribution of SRB strains among all samples collected. According to the Factor 1 axis, which accounts for the greater part of the distribution (37.3%), a first group of samples composed of water from control EUs and biofilm samples from contaminated EUs, was discriminated (circle 1). T-RFs 39 and 56 pb mainly characterized SRB communities of these two conditions. According to the second axis, two other groups were discriminated: one containing the majority of samples collected from exposed EUs (water, sediment and fish gut samples) and biofilms from control EUs (circle 2) and a second containing fish gut and sediment samples from control EUs (circle 3). Plots of T-RFs showed that T-RF 37, 38 and 42 pb were the main strains of SRB identified in contaminated samples, whereas T-RFs 40, 41 dominated SRB communities in control samples.

DISCUSSION:

Our microcosm experiment simulating small French Guiana clear freshwater creeks clearly showed that exchanges occurred between Hg° droplets and water, leading to a significant production of DGM and the oxidized form of the metal (HgII). Such reactivity was recently demonstrated for black Amazonian freshwater systems, through a similar microcosm approach (Bisinoti and Jardim, 2003). These authors demonstrated formation of HgII from Hg° droplets through the following two reactions:



However, in aquatic systems, mercury oxidation may also occur at the surface of the droplets, with subsequent dissolution of the oxidized element (Magalhães and Tubino, 1995). If this last process is considered as the main Hg° oxidation pathway in brackish or marine water (Amyot et al., 2005), we are presently not able to define where oxidation took place during our experiment, as the two processes probably occurred simultaneously. If we consider the speciation scheme proposed by Bisinoti and Jardim (2003), low DGM concentrations measured in the water column of our EUs, compared with HgII, suggested that reaction (2) occurs rapidly subsequent to the dissolution of Hg° through reaction (1). These kinetics were in agreement with the dissolution-complexation model proposed for mercury in well-oxygenated water (Yamamoto, 1995 and 1996; Meech et al., 1997). For Amazonian blackwaters, dissolved organic matter represents the main ligand implicated in this dissolution-complexation reaction and oxygen the main electron donor (Melamed et al., 2000 and 2004; Veiga and Meech, 2006). In our EUs, concentrations of dissolved organic matter, measured through dissolved organic carbon concentrations (DOC), were close to $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ at the beginning of the experiment (Table 2). Then a rapid increase in DOC followed the introduction of fish. DOC values after 168 h were between 5 and 7.8 mg/L ; they represent more than 50% of total organic carbon. This increase suggests that fish excrements are the main component of DOC measured in microcosms during this part of the experiment. Although these concentrations were lower than those reported for blackwaters (often $> 10 \text{ mg/L}$ – Castillo et al., 2004), DOC in our experimental conditions could act as an efficient ligand implicated in metal dissolution. The similar distribution observed between particulate and dissolved phase for mercury and organic carbon at the end of the experiment tends to support this hypothesis.

Our experiment shows that the presence of sediment highly modulates Hg° droplet reactivity. As we have seen above, the concentration of ligands in the surrounding water is very important for the dissolution and oxidation processes leading to $\text{HgT}_{(\text{aq})}$ production. The presence of sediment drastically reduces the contact surface between Hg° droplets and water from the beginning of the experiment. After this, a progressive burying of droplets was observed when sediment was present, whereas in sediment-free EUs the swimming activity of the fish leads to a considerable fractionation of droplets, which greatly increases contact surface with water. The sediment therefore seems to confer a great stability on Hg° . It is

important to note that sediment used in our experimental conditions contains small quantities of organic matter (0.3%), which usually enhanced the dissolution of Hg° droplets by the formation of soluble mercury complexes (Meech et al., 1997). In the sediment, interactions between $\text{Hg}^{\circ}/\text{HgII}$ and oxide-hydroxide (iron or manganese) and/or sulfide could occur, inducing stable and insoluble mercury complexes confined in superficial sediment layers.

Our results show that in natural, lentic and well-oxygenated freshwater systems like the clear water creeks of French Guiana, dissolution and oxidation of Hg° droplets from goldmining activities are drastically reduced in presence of sediment. Nevertheless, our kinetics approach reveals that Hg° was highly reactive during the first hours following its introduction into aquatic systems and generated soluble and reactive mercuric species (HgII) necessary for methylation (Inkingura and Akagi, 1999). In addition, if natural or anthropogenic sediment disturbances occur, Hg° droplets may be remobilized, fractionized and exported downstream, leading to a higher degree of chemical reactivity (Hunerlach et al., 2004).

Mercury methylation:

As methylmercury is produced only from Hg(II) , oxidation of Hg° is the main limiting step in the production of the organic compound from metallic droplets (De Magalhães and Tubino, 1995). However, methylation reactions require special conditions and generally occur via two pathways: microbial metabolism and chemical or abiotic processes (Celo et al., 2005; Wiener et al., 2002). Abiotic methylation mainly occurs in organic-rich aquatic systems (Ullrich et al., 2001), where dissolved organic matter can transfer a CH_3 group to HgII (Weber, 1993). On the other hand, bacteria are the main biotic agents involved in mercury methylation (Jensen and Jernelov, 1967; Rudd, 1995; Wiener et al., 2002), sulfate-reducing bacteria (SRB) being considered as the main strains involved in mercury methylation (Choi and Bartha, 1993; King et al., 2002; Wiener et al., 2002). In our experiment, a net MeHg production was only observed in EUs with sediment. As the physico-chemical factors measured in the water column, especially temperature, pH, COT/DOC and Eh, were similar in presence or absence of sediment, we can hypothesize that abiotic methylation plays a minor role or even no role in our experimental conditions. A large number of studies have shown that sediment is the main site for mercury methylation in well-oxygenated aquatic systems, via bacteria and especially SRB living at the oxic-anoxic interface in superficial sediment layers (e.g. Pak and Bartha, 1998; Wiener et al., 2002). The presence of such bacteria was

identified in the sediment of our control and contaminated EUs at the end of the experiment. Moreover, comparison of SRB communities identified in the sediment samples from the two conditions showed slight differences in their structure: the presence of mercury and/or MeHg led to the disappearance of several SRB strains and also favoured the development of new ones: T-RFs 74 and 122 pb identified in the sediment from control EUs were not observed in samples from contaminated EUs. At this stage, we are unable to establish direct links between changes in SRB sediment communities and mercury methylation rate. Indeed, not all SRB strains are able to methylate mercury and although the involvement of certain metabolic pathways in mercury methylation has been documented, such as the acetyl-CoA pathway (Choi et al., 1994a and 1994b), mechanisms which occur in microbial cells have not been completely clarified. Our results reveal original mercury effects on SRB identified in the water column: several strains found in the control EUs disappeared and were observed in the biofilms collected from the tank walls. Mercury contamination would induce a migration of some SRB strains from water to biofilms. This behavior may be interpreted as a response to an environmental stress. Indeed, micro-consortia of bacteria in biofilms are protected by a matrix of extra-cellular polymers and present a high resistance to environmental stress (LaPaglia and Hartzell, 1997). While oxic conditions in the water column do not allow sulfate reduction by SRB, the anoxic conditions found inside the biofilms are compatible with sulfate reduction: thus, SRB migration from water to biofilms may enhance mercury methylation.

It is interesting to underline that the evolution tendency of MeHg concentrations measured in the water column during the 28 days' experiment was similar to those reported from an earlier microcosm experiment where inorganic Hg was initially added to the sediment compartment (Inkingura and Akagi, 1999). A sharp increase was observed within the first two weeks, followed by a marked decrease leading to the initial equilibrium state. This decrease was explained by a toxic effect of MeHg on bacteria living in the sediment, but SRB communities were not characterized. In fact, SRB carry out sulfate reduction only at a redox potential (Eh) between -100 and -1000 mV (Sigg et al., 1992). During our experiment, a significant increase in Eh was observed in the water column at the last sampling time (Table 2). The decrease in fish numbers in the EUs as a result of sampling, combined with the quantity of artificial food added every two days has created a decrease in organic carbon supplies which derive essentially from fish excrement. In these conditions, degradation reactions which generate reduced products are restricted, leading to an increase in redox conditions. This hypothesis is in agreement with Inkingura and Akagi's (1999) study, which

showed an increase in the methylation rate after re-introduction of fish to the experimental systems. In our conditions, the marked decrease in MeHg concentration in the water column during the last part of the experiment could be considered as a consequence of the impact of abiotic conditions, notably inputs and degradation of the organic matter from fish excrements, on the methylation of HgII by SRB. The Eh increase in the water column observed at the end of the experiment suggests that Eh in the sediment was also affected and thus microbial activity was modified. The decrease in NH_4^+ concentrations at the last sampling time is in agreement with a decrease in microbial activity in sediment.

Mercury uptake by fish:

A large number of ecotoxicological factors are able to act directly or indirectly on mercury uptake and accumulation in fish (e.g. Boudou and Ribeyre, 1997; Wiener et al., 2002): mercury chemical forms and species, exposure routes, structural and functional properties of the biological barriers (gills, digestive tract, skin), etc. Our experimental approach clearly shows that Hg^0 droplets are able to induce significant transfers to zebra fish organs during the 28 days' exposure in the contaminated EUs, with sediment having a marked effect, leading to a strong reduction in metal bioaccumulation. Fish were fed by regular artificial food supplies, identical in the control and contaminated EUs and adapted to the decrease in biomass in each EU. HgT concentrations measured in the organs of control fish were not significantly modified at the end of the experiment, showing that this potential Hg trophic source was negligible. Fish contamination was based on direct transfers from the water column in presence or absence of sediment, as accumulation levels in the gills, the biological barrier involved in metal uptake (freshwater fish do not drink), were correlated to HgT concentrations in the water column. The organotropism observed after 28 days is typical of direct exposure to inorganic Hg (Simon and Boudou, 2001; Gonzalez et al., 2005), with the highest concentration in the brain, followed by gills and liver and with distinctly lower values in the skeletal muscle (factor close to 5 compared with brain at the end of the experiment).

MeHg determinations in the four organs show significant bioaccumulation only for fish collected from the EUs with sediment: these results are in agreement with those obtained in the water column. Nevertheless, MeHg concentrations in the water of the contaminated microcosms were very low, between 5 and 20 pM, compared with HgT (maximal value close to 100,000 nM), and MeHg bioaccumulation levels represent only a small percentage of HgT. The significant increase in MeHg concentrations observed in gills and liver after 336 hours'

exposure (Fig. 4) could be linked to the increase in MeHg concentrations in the dissolved fraction of the water column during the first 14 days (Fig. 1): in this case, zebra fish would be exposed via the direct route, combined with inorganic Hg transfers at gill level. Trophic exposure could also take place from the ingestion of biofilms: relatively high levels of MeHg were detected in this compartment when sediment was present in the EUs ($2.25 \pm 0.1 \text{ pmol.g}^{-1}$, dw). It is well known that MeHg is able to cross the gut wall easily, with a transfer rate close to 90% (Boudou and Ribeyre, 1997; Wiener and Spry, 1996). After MeHg trophic exposure, the skeletal muscle and brain are the most important storage compartments: the significant increase in MeHg concentrations observed in these two organs at the end of our experiment could be attributed to this uptake route. Methylation of HgII could also take place in the gut of the zebra fish, as SRB were detected in this compartment.

References:

- Amann R., Binder B., Olson R., Chisholm S., Devereux R. and Stahl D. 1990. Combination of 16S rRNA-targeted oligonucleotide probes with flow cytometry for analysing mixed microbial populations. *Applied Environmental Microbiology*. **56** : 1919-1925.
- Amyot M., Morel M.M. and Ariya A. 2005. Dark oxidation of dissolved and liquid elemental mercury in aquatic environments. *Environmental Sciences and Technology*. **39** : 110-114.
- Bisinoti M.C. and Jardim W.F. 2003. Production of organic mercury from Hg⁰: experiments using microcosms. *Journal of the Brazilian chemical society*. **14**: 244-248.
- Bloom N.S. 1989. Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with cold vapour atomic fluorescence detection. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. **46** : 1131-1140.
- Boudou A. and Ribeyre F. 1997. Mercury in the food web: accumulation and transfer mechanisms. In Sigel A, Sigel H (Eds): *Metal ions in biological systems - Mercury and its effects on environment and biology*. Marcel Dekker, New York : 289-320.
- Boudou A., Maury-Brachet R., Coquery M., Durrieu G. and Cossa D. 2005. Synergic effect of goldmining and damming on mercury contamination in fish. *Environmental Sciences and Technology*. **39**: 2448-2454.

- Castillo M.M., Allan D.J., Sinsabaugh R.L. and Kling G.W. 2004. Seasonal and interannual variation of bacterial production in lowland rivers of the Orinoco basin. *Freshwater Biology*. **49** : 1400-1414.
- Celo V., Lean D.R.S. and Scott S.L. 2005. Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment. *Science of The Total Environment*. In Press.
- Choi S.C. and Bartha R. 1993. Cobalamin-mediated mercury methylation by *Desulfovibrio desulfuricans* L.S. *Applied and Environmental microbiology*. **59** : 290-295
- Choi S.C., Chase Jr.T. and Bartha R. 1994a. Enzymatic catalysis of mercury methylation by *Desulfovibrio desulfuricans* LS. *Applied Environmental Microbiology*. **60** : 1342-1346.
- Choi S.C., Chase Jr.T. and Bartha R. 1994b. Metabolic pathways leading to mercury methylation in *Desulfovibrio desulfuricans* LS. *Applied Environmental Microbiology*. **60** : 4072-4077.
- Coquery, M., and D. Cossa. 1995. Mercury speciation in the surface waters of the North sea. *Neth. J. Sea. Res.* **34** : 245-257.
- Cossa D. and Claisse D. 1999. Le méthylmercure dans les mollusques du littoral Français. In: *Surveillance du milieu marin*. Ifremer Edition: 11-22.
- De Magalhaes M.E.A. and Tubino M. 1995. A possible path for mercury in biological systems: the oxidation of metallic mercury by molecular oxygen in aqueous solutions. *Science of The Total Environment*. **170** : 229-239.
- Fitzgerald W.F., Mason R.P. and Vandal G.M. 1991. Atmospheric cycling and air-water exchange of mercury over mid-continental lacustrine regions. *Water Air and Soil pollution*. **56** : 745-767.
- Fréry N., Maury-Brachet R., Maillot E., Deheeger M., Mérona de B. and Boudou A., 2001. Gold-Mining Activities and Mercury Contamination of Native Amerindian Communities in French Guiana: Key Role of Fish in Dietary Uptake. *Environmental Health perspectives*. **109** : 449-456.
- Gonzalez P., Dominique Y., Massabuau J.C., Boudou A. and Bourdineaud J.P., 2005. Comparative Effects of Dietary Methylmercury on Gene Expression in Liver, Skeletal Muscle, and Brain of the Zebrafish (*Danio rerio*). *Environmental Sciences and Technology*. **39** : 3972-3998.
- Hall B.D., Bodaly R.A., Fudge R.J.P., Rudd J.W.M. and Rosenberg D.M. 1997. Food as the dominant pathway of methylmercury uptake by fish. *Water Air and Soil Pollution* **100**: 13-24.

- Horvat M. Liang L. and Bloom N.S. 1993. Comparison of distillation with other current isolation methods for the determination of methylmercury compound in low levels environmental samples. *Analytical Chimical Acta* **282**: 153-168.
- Hunerlach M.P., Alpers C.N., Marvin-DiPasquale M., Taylor H.E. and De Wild J.F. 2004. Geochemistry of mercury and other trace elements in fluvial tailings upstream of Daguerre Point Dam, Yuba River, California, August 2001: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2004-5165: 66 p.
- Ikingura J.R. and Akagi H. 1999. Methylmercury production and distribution in aquatic systems. *The Science of The Total Environment*. **234** : 109-118.
- Jackson L. J., 1998. Mercury in aquatic ecosystems. In : Langston W.J. et Bebianno M.J. (Eds), *Metal Metabolism in Aquatic Environments*. Chapman and Hall, London : 77-158.
- Jensen S. and Jernelöv A. 1969. Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature (London)*. **223** : 753-754.
- King J.K., Harmon S.M., Fu T.T. and Gladden J.B. 2002. Mercury removal, methylmercury formation, and sulfate-reducing bacteria profiles in wetland mesocosms. *Chemosphere*. **46** : 859-870.
- Lacerda L.D. and Salomons W. 1991. Mercury in the Amazon. A chemical time bomb? Dutch ministry of housing, Physical Planning and the Environment, The Hague, The Netherlands.
- Lacerda L.D. and Salomons W. 1998. Mercury from gold and silver mining : a chemical time bomb? Springer-Verlag, Berlin. 146 p.
- LaPaglia C. and Hartzell P.L. 1997. Stress-induced production of biofilm in the hyperthermophile *Archaeoglobus fulgidus*. *Applied and Environmental Microbiology*. **63** : 3158-3153.
- Maurice-Bourgoin L. 2001. Le mercure dans les eaux de surface du bassin Amazonien: transfert du mercure des sols aux milieux aquatiques, spéciation, transport et sédimentation dans les rivières et plaines d'inondation. In Carmouze J.P., Lucotte M. and Boudou A., 2001. *Le mercure en Amazonie : rôle de l'homme et de l'environnement, risques sanitaires*. IRD, Paris : 167-201.
- Meech J.A., Veiga M. and Tromans D. 1997. Emission and stability of mercury in the Amazon. *Canadian Metallurgical Quarterly*. **36** : 231-239.
- Melamed R., Villas Bôas R.C., Gonçalves G.O. and Paiva E.C. 1997. Mechanisms of physico-chemical interaction of mercury with river sediments from a gold mining region

- in Brazil: relative mobility of mercury species. *Journal of Geochemical Exploration*. **58** : 119-124.
- Melamed R., Trigueiro F.E. and Villas Bôas R.C. 2000. The effect of humic acid on mercury solubility and complexation. *Applied organometallic chemistry*. **14** : 473-476.
- Melamed R., Araújo P. and Barbosa J.P. 2004. Humic acid effect on the bio-availability of mercury in fish. *Materials and Geoenvironment*. **51** : 1209-1212.
- Pak K.R. and Bartha R. 1998. Mercury methylation and Demethylation in anoxic lake sediment and by strictly anaerobic bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*. **64** : 1013-1017.
- Pestana M.H.D., Lechler P., Formoso M.L.L. and 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.
- Roulet M., Lucotte M., Farella N., Serique G., Coelho H., Sousa Passos C.J., Jesus da Silva E., Scavone de Andrade P., Mergler D., Guimaraes J.R.D. and Amorim M. 1999. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. *Water Air and Soil Pollution*. **112**: 297-313.
- Roulet M., Lucotte M., Canuel R., Rheault I., Tran S., De Freitas Gog Y.G., Farella N., Souza do Vale R., Sousa Passos C.J. et De Jesus da Silva E. 1998b. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajos River Basin, Brazilian Amazon. *The Science of The Total Environment*. **213** : 203-211.
- Rudd J.W.M. 1995. Sources of methylmercury for freshwaters ecosystems : a review. *Water, Air and Soil Pollution*. **80** : 697-713.
- Sigg L., Stumm W. and Behra P. 1992. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Masson (Eds), Paris : 391 pp.
- Simon O. and Boudou A. 2001. Direct and Trophic Contamination of the Herbivorous Carp *Ctenopharyngodon idella* by Inorganic Mercury and Methylmercury. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **50** : 48-59.
- Sjöblom A., Meili M. and Sundbom M. 2000. The influence of humic substances on the speciation and bioavailability of dissolved mercury and methylmercury, measured as uptake by Chaoborus larvae and loss by volatilization. *The Science of The Total Environment*. **261**, 115-124.

- Ullrich S.M., Tanton T.W. and Abdrashitova S.A. 2001. Mercury in the aquatic environment : a review of factors affecting methylation. *Critical Review Environmental Sciences and Technology*. **31**: 241-293.
- Watras C.J., Morrison K.A. and Hoste J.C. 1995. Concentration of mercury species in relationship to other site-specific factors in the surface waters of northern Wisconsin lakes. *Limnology and Oceanography*. **40** : 556-565.
- Watras C.J., Bloom N.S., Hudson R.J.M., Gherini S., Munson R., Claas S.A., Morrison K.A., Hurley J., Wiener J.G., Fitzgerald W.F., Mason R.P., Vandal G., Powell D., Rada R., Rislov L., Winfrey M., Elder J., Krabbenhoft D., Andren A.W., Barbiaz C., Porcella D.B. and Huckabee J.W. 1994. Sources and fates of mercury and methylmercury in Wisconsin Lakes. In : Watras C.J. et Huckabee J.W. (Eds), *Mercury pollution: integration and synthesis*. Lewis Publisher. Boca Raton: 153-180.
- Wiener J.G., Krabbenhoft D.P., Heinz G.H. et Scheuhammer A.M. 2002. Ecotoxicology of mercury. In Hoffman D.J., Rattner B.A., Burton Jr. G.A. et Cairns Jr. J. (Eds). *Handbook of ecotoxicology. Second edition*. Lewis publisher, London. 409-463.
- Wiener J.G. and Spry D.J. 1996. Toxicological significance of mercury in freshwater fish. In Beyer W.N., Heinz G.H. et Redmon-Norwood A.W. (Eds) : *Environmental Contaminants in Wildlife : Interpreting tissue concentrations*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. : 296-339.
- Wiener J.G., Krabbenhoft D.P., Heinz G.H. et Scheuhammer A.M. 2002. Ecotoxicology of mercury. In Hoffman D.J., Rattner B.A., Burton Jr. G.A. et Cairns Jr. J. (Eds). *Handbook of ecotoxicology. Second edition*. Lewis publisher, London. 409-463.
- Yamamoto M. 1996. Stimulation of elemental mercury oxidation in the presence of chloride ion in aquatic environments. *Chemosphere*. **32** : 1217-1224.
- Yamamoto M. 1995. Possible mechanism of elemental mercury oxidation in the presence of SH compounds in aqueous solution. *Chemosphere*. **31** : 2791-2798.

Table Caption

	Gravels	Very vulgar sand	Vulgar sand	Middle sand	Fine sand	Very fine sand	Silt
Ø (µm)	> 2000	2000-1000	1000-500	500-250	250-125	125-63	<63
%	20.8	32.2	33.1	12.2	1.5	0.2	0.01

Table 1: Granulometric characteristics of creek sediment.

without sediment	CONTROL UNITS				CONTAMINATED UNITS			
	T0	T7d	T14d	T28d	T0d	T7d	T14d	T28d
NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	0.03 ± 0.01	6.6 ± 0.2	16.3 ± 0.4	5.1 ± 2.05	0.03 ± 0.01	4.3 ± 0.8	9.7 ± 1.4	7.5 ± 1.7
P _{tot} (mg.L ⁻¹)	0.03 ± 0.01	0.9 ± 0.07	1.2 ± 0.1	1.4 ± 0.2	0.03 ± 0.01	0.9 ± 0.04	1.3 ± 0.3	1.7 ± 0.1
COT (mg.L ⁻¹)	2.3 ± 0.1	7.6 ± 0.1	6.9 ± 0.2	7.8 ± 2.1	2.4 ± 0.1	7.6 ± 0.01	9.5 ± 1.2	11.1 ± 4.5
COD (mg.L ⁻¹)	2.0 ± 0.06	6.4 ± 0.1	5.7 ± 0.1	4.3 ± 0.4	1.8 ± 0.1	7.3 ± 0.1	7.8 ± 0.8	6.5 ± 0.3
T°C	25.4 ± 0.2	24.4 ± 0.2	24.7 ± 0.1	24.8 ± 0.2	25.5 ± 0.2	24.9 ± 0.1	24.9 ± 0.1	24.9 ± 0.1
Cond. (µS.cm ⁻¹)	20 ± 0.4	108 ± 5.9	98 ± 5.7	93.5 ± 22.8	21.3 ± 0.7	101 ± 3.0	118 ± 0.2	95.3 ± 17.8
pH	5.9 ± 0.02	6.7 ± 0.1	6.3 ± 0.1	7.3 ± 0.3	6.1 ± 0.01	7.1 ± 0.1	6.7 ± 0.04	7.3 ± 0.02
O ₂ %	88.5 ± 0.9	74.5 ± 1.4	90.6 ± 3.8	98.1 ± 0.8	87.6 ± 0.9	76.7 ± 2.6	85.9 ± 0.5	94.1 ± 1.4
Eh (mV)	303 ± 0.8	327 ± 7	316 ± 3	433 ± 6	322 ± 0.1	301 ± 1	290 ± 2	392 ± 3

with sediment	CONTROL UNITS				CONTAMINATED UNITS			
	T0	T7d	T14d	T28d	T0	T7d	T14d	T28d
NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	0.02 ± 0.01	3.6 ± 1.3	9.1 ± 0.3	6.6 ± 1.03	0.1 ± 0.01	4.9 ± 0.1	10.1 ± 1.5	7.2 ± 0.7
P _{tot} (mg.L ⁻¹)	0.05 ± 0.01	0.5 ± 0.03	0.7 ± 0.03	0.8 ± 0.06	0.05 ± 0.01	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.01	0.6 ± 0.1
COT (mg.L ⁻¹)	3.1 ± 0.5	7.2 ± 0.5	7.7 ± 1.1	7.2 ± 0.7	2.4 ± 0.1	7.2 ± 0.6	9.1 ± 0.9	8.1 ± 1.1
COD (mg.L ⁻¹)	1.9 ± 0.1	6.8 ± 0.5	6.8 ± 0.8	4.3 ± 0.7	2.1 ± 0.1	7.1 ± 0.6	7.5 ± 0.7	6.5 ± 1.1
T°C	25.8 ± 0.3	24.7 ± 0.1	24.7 ± 0.3	24.8 ± 0.2	25.4 ± 0.1	24.5 ± 0.2	25.4 ± 0.1	24.1 ± 0.3
Cond. (µS.cm ⁻¹)	22.1 ± 0.2	87.7 ± 0.8	101 ± 9.5	113 ± 3.6	23.1 ± 0.6	97.2 ± 3.4	118 ± 3.6	99.3 ± 1.3
pH	5.7 ± 0.02	6.7 ± 0.02	6.2 ± 0.04	4.6 ± 0.1	5.7 ± 0.08	7.2 ± 0.04	6.6 ± 0.08	4.8 ± 0.06
O ₂ %	85.4 ± 0.4	66.2 ± 0.8	83.6 ± 0.2	89.1 ± 0.4	84 ± 0.8	66 ± 1.08	79.2 ± 0.4	88.2 ± 0.2
Eh (mV)	324 ± 2	309 ± 1	321 ± 10	472 ± 17	343 ± 0.3	273 ± 3.2	269 ± 4.8	454 ± 3.5

Table 2: Physico-chemical parameters measured at the different sampling times in the water column of control and contaminated microcosms in presence or absence of sediment.

Cond.: conductivity – Eh: redox potential

Means ± standard deviations (n=3)

	Without sediment		With sediment	
	Control	contaminated	control	contaminated
[HgT] nmol.g ⁻¹ (dw.)	0.13 ± 0.05	990 ± 100	0.09 ± 0.03	44.5 ± 8.5
[MeHg] pmol.g ⁻¹ (dw.)	0.02 ± 0.005	0.025 ± 0.015	0.02 ± 0.01	2.25 ± 0.1

Table 3: Total mercury (HgT) and methylmercury (MeHg) concentrations measured in biofilms collected from the walls of the control and contaminated microcosms after 28 days of experiment, in presence or absence of sediment.

Means ± standard deviations (n=3)

Figure captions

Figure 1: Average total mercury (HgT), dissolved total mercury (HgTD), dissolved gaseous mercury (DGM) and dissolved methylmercury (MeHgD) concentrations determined after 0, 2, 6, 10, 30, 48, 168, 332 and 672 hours, in the water column of control and contaminated microcosms, in presence (control: Δ and contaminated: \blacktriangle) or absence (control: \square and contaminated: \blacksquare) of sediment.

Means \pm standard deviations (n=3)

Figure 2: Average total mercury concentrations (HgT) determined after 672 h in the three layers of sediment cores collected from control (white bars) and contaminated (black bars) microcosms.

Means \pm standard deviations (n=3) - *: significant difference ($p < 0.05$).

Figure 3: Average total mercury concentrations (HgT) determined after 0, 168, 332 and 672 h in the zebrafish (*Danio rerio*) in control and contaminated microcosms, in presence (control: Δ and contaminated: \blacktriangle) or absence (control: \square and contaminated: \blacksquare) of sediment.

Means \pm standard deviations (n=3) - *: significant difference between contaminated and control values ($p < 0.05$).

Figure 4: Average total methylmercury concentrations (MeHg) determined after 0, 168, 332 and 672 hours in the zebrafish (*Danio rerio*) in free sediment EUs (control: \square and contaminated fish: \blacksquare) and EUs with sediment (controls: Δ and contaminated fish: \blacktriangle).

Means \pm standard deviations (n=6) - *: significant difference between contaminated and control values ($p < 0.05$).

Figure 5: Principal Component Analysis based on sulphate-reducing bacteria communities (represented by their terminal restriction fragment T-RF) collected after 672 h in the different compartments (biofilms, sediment, water column and fish gut content) from control and contaminated microcosms.

Figure 1:

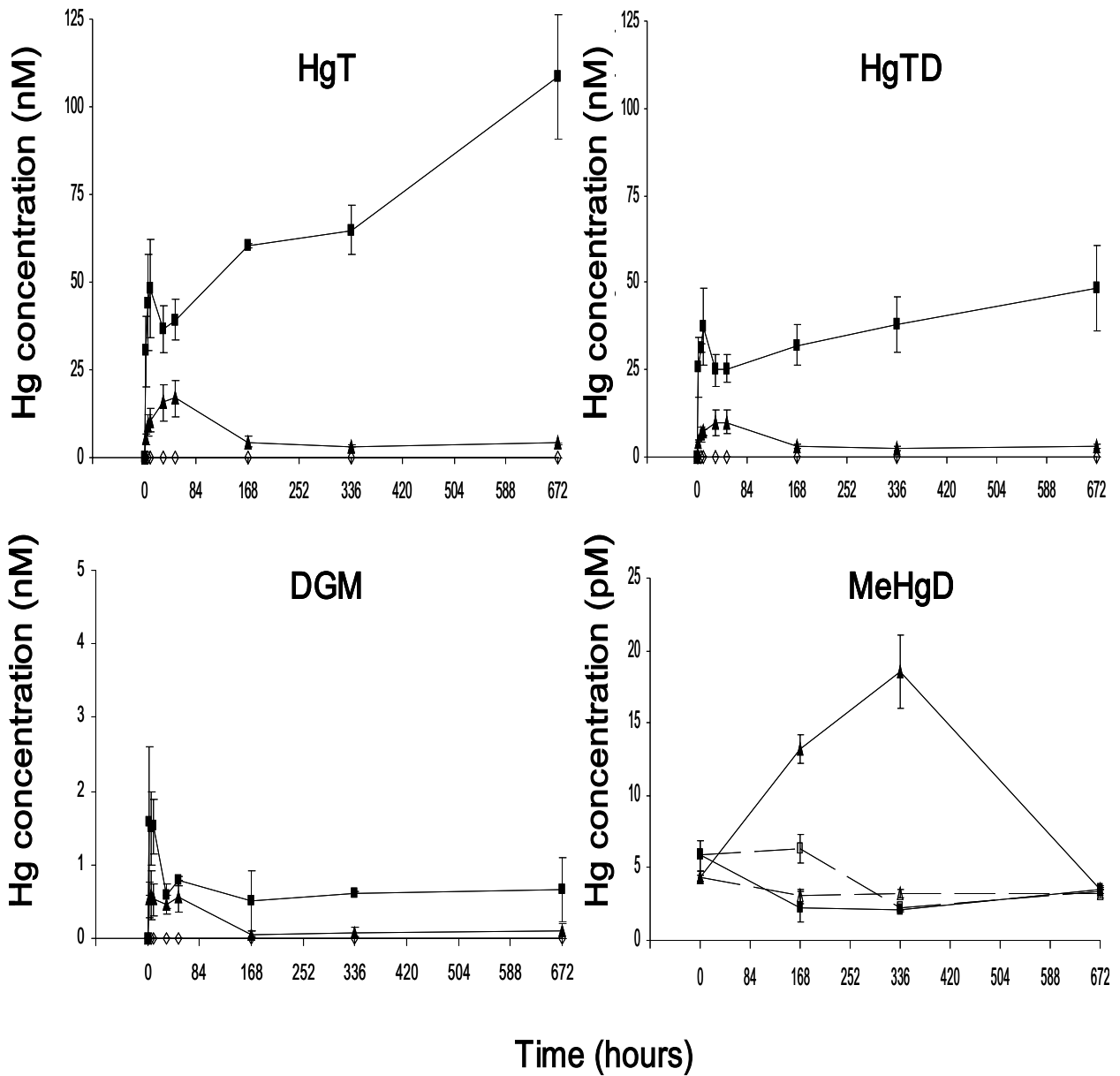


Figure 2:

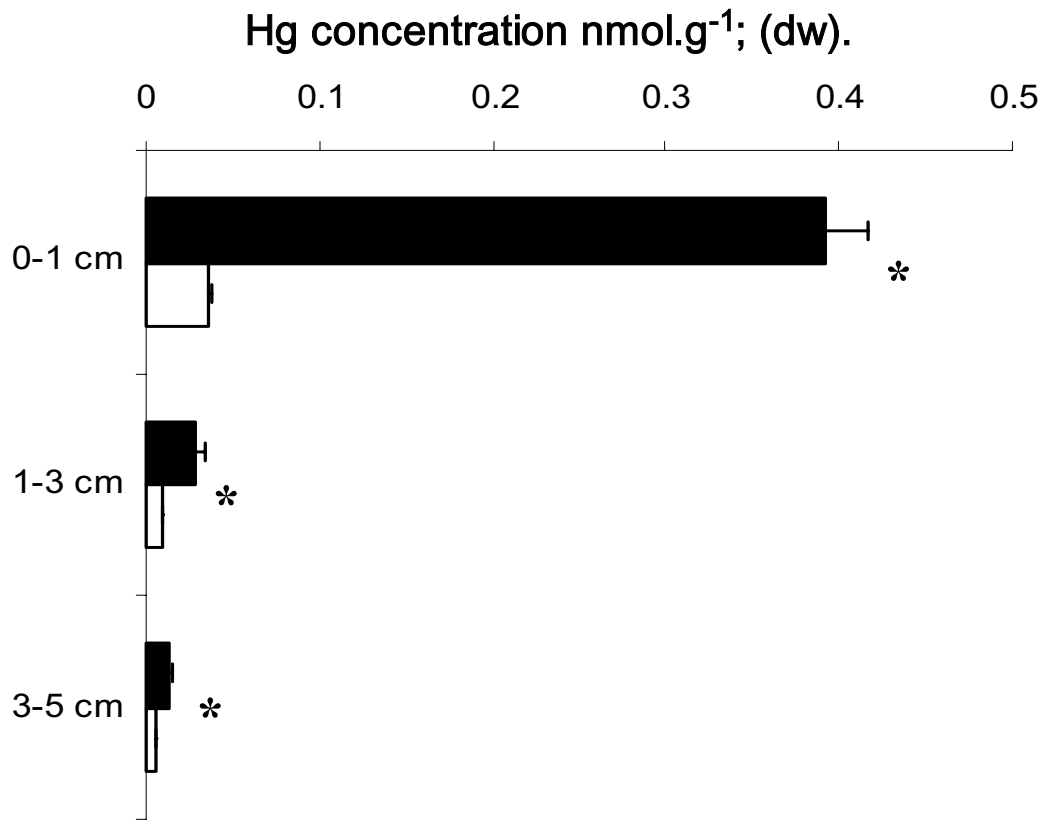


Figure 3:

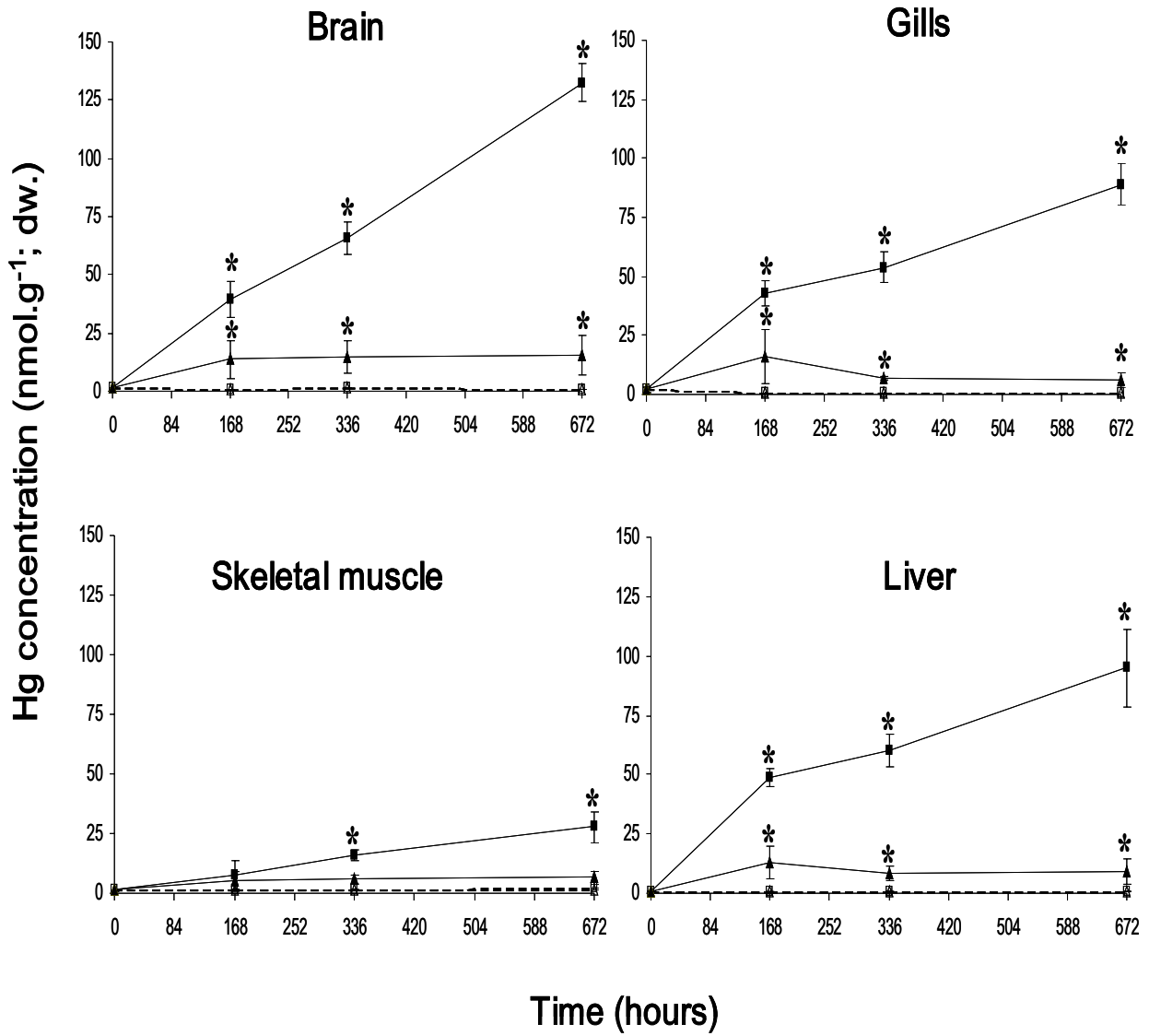


Figure 4:

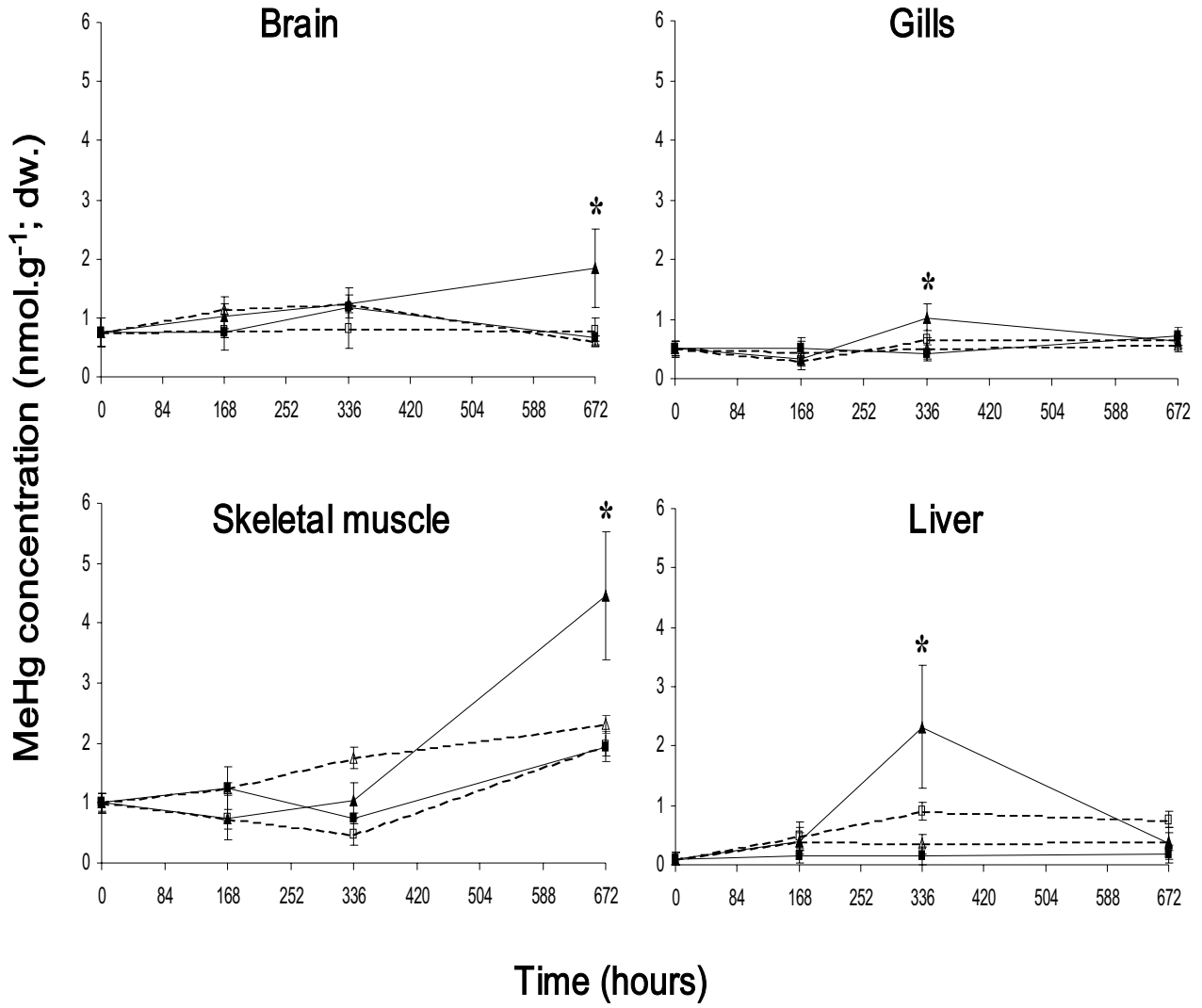
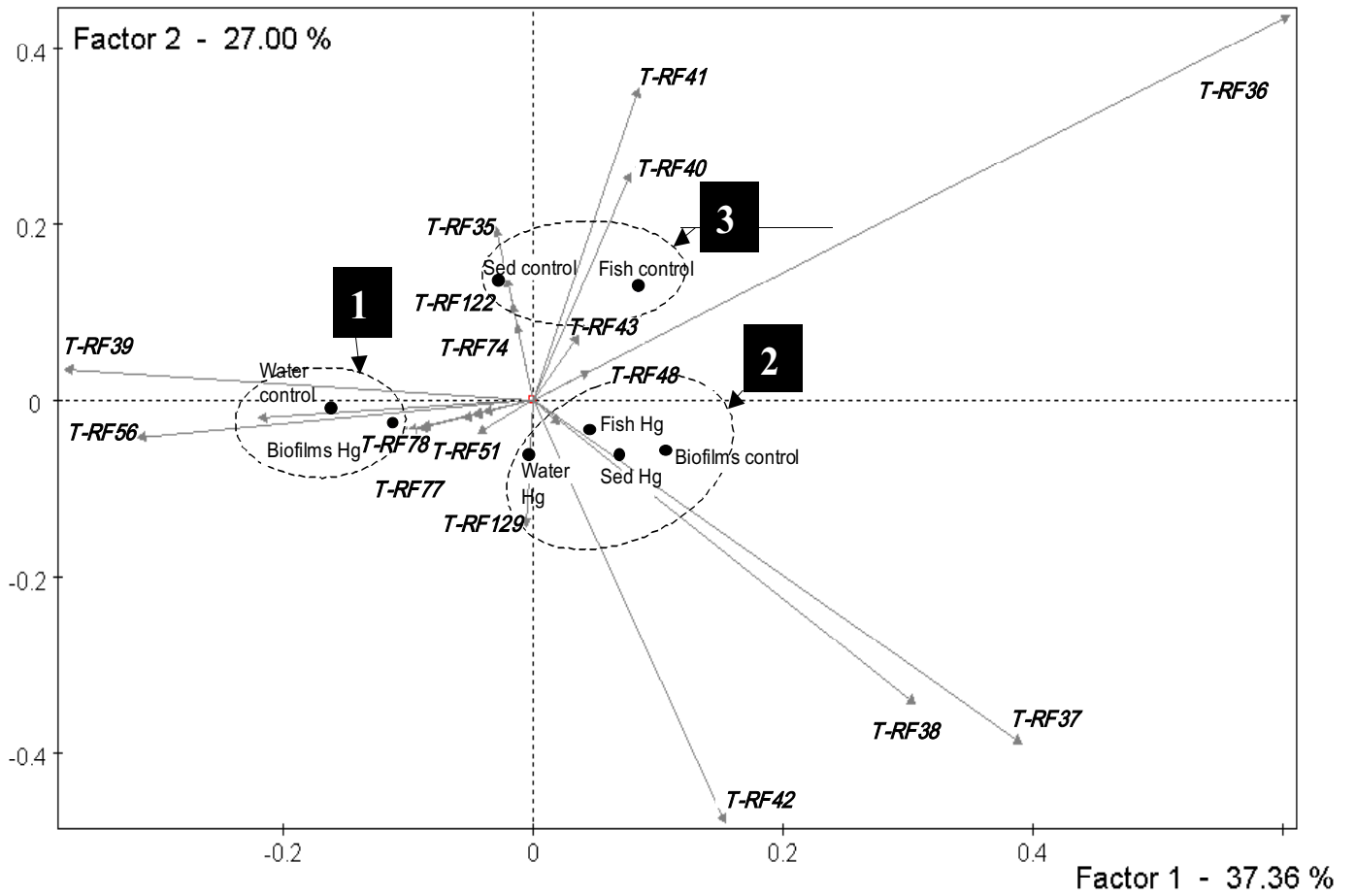


Figure 5:



Chapitre V

Etude comparative des effets du méthylmercure (voie trophique d'exposition) sur l'expression des gènes dans le foie, le muscle squelettique et le cerveau du poisson-zèbre *Danio rerio*

Comparative Effects of Dietary Methylmercury on Gene Expression in Liver, Skeletal Muscle, and Brain of the Zebrafish (*Danio rerio*)

P. GONZALEZ, Y. DOMINIQUE,
J. C. MASSABUAU, A. BOUDOU, AND
J. P. BOURDINEAUD*

Laboratoire d'Ecophysiologie et Ecotoxicologie des Systèmes
Aquatiques (LEESA), Université Bordeaux I/UMR CNRS 5805,
Place du Dr Peyneau, 33120 Arcachon, France

Effects of dietary methylmercury (MeHg) on gene expression were examined in three organs (liver, skeletal muscle, and brain) of the zebrafish (*Danio rerio*). Adult male fish were fed over 7, 21, and 63 days on three different diets: one control diet (C₀: 0.08 μg of Hg g⁻¹, dry wt) and two diets (C₁ and C₂) contaminated by MeHg at 5 and 13.5 μg of Hg g⁻¹, dry wt. Total Hg and MeHg concentrations were determined in the three organs after each exposure duration, and a demethylation process was evidenced only in the liver. Thirteen genes known to be involved in antioxidant defenses, metal chelation, active efflux of organic compounds, mitochondrial metabolism, DNA repair, and apoptosis were investigated by quantitative real-time RT-PCR and normalized according to actin gene expression. Surprisingly, no change in the expression levels of these genes was observed in contaminated brain samples, although this organ accumulated the highest mercury concentration (63.5 ± 4.4 μg g⁻¹, dry wt after 63 days). This lack of genetic response could explain the high neurotoxicity of MeHg. *coxI* and cytoplasmic and mitochondrial *sod* gene expressions were induced early in skeletal muscle and later in liver, indicating an impact on the mitochondrial metabolism and production of reactive oxygen species. Results demonstrated that skeletal muscle was not only an important storage reservoir but was also affected by MeHg contamination. The expression of the metallothionein *mt2* and the DNA repair *rad51* genes was up-regulated in liver between 21 and 63 days, whereas in skeletal muscle, *mt2* remained uninduced, and *gadd* and *rad51* were found to be repressed.

Introduction

Mercury (Hg) is a toxic metal used in a wide variety of applications; centuries of emissions of anthropogenic Hg have caused widespread environmental contamination over large regions of the globe (1). Mercury and more specifically methylmercury (MeHg) have been reported as hazardous environmental pollutants with severe risks for animal and human health (2, 3). Within aquatic systems, extremely low mercury concentrations are found in the dissolved water phase (<0.45 μM), on the order of ng/L or pmol/L, with an average between 1 and 5% of MeHg. Despite these very low

exposure conditions, MeHg trophic transfers along the food chains (biomagnification between prey and predators) can lead to extremely high accumulation levels in carnivorous species: concentrations of MeHg in piscivorous fish skeletal muscle commonly exceed those in ambient water by a factor of 10⁶ or 10⁷ (4, 5). Dietary uptake probably accounts for more than 90% of the total uptake of MeHg in wild fish (6). Chronic consumption of MeHg-contaminated fish can cause severe damage to organs in humans, notably to the central nervous system and the immune system (7, 8). Little is known about the toxicological effects of MeHg on the growth and survival of wild fish under chronic and long-term exposure. Recently, the impacts of dietary MeHg were investigated on reproduction and embryo development in fathead minnows (*Pimephales promelas*): the results show that dietary MeHg reduced reproductive success and delayed spawning but also inhibited gonadal development in females (9, 10). However, to our knowledge, no study of adult fish genetic responses to MeHg contamination has been reported to date.

Heavy metals can enter cells by different routes, such as membrane transport or passive diffusion of neutral chemical species (11). In cells, they can increase reactive oxygen species (ROS) formation and thus generate an oxidative stress (12) leading to lipid peroxidation in mitochondria and in fine to the release of cytochrome C, which constitutes one of the last steps of cell apoptosis (13). Oxidative stress can also generate DNA damage leading again to apoptotic mechanisms. To fight against oxidative stress, cells possess antioxidant defenses involving enzymes such as catalase, superoxide dismutase (SOD), or glutathione peroxidase (12). Different mechanisms could be involved in metal detoxication. Among them, one relies on low molecular weight and cysteine-rich proteins called metallothioneins (MT). These proteins are able to chelate and sequester seven metal ions (zinc or cadmium) per MT in mammals (14). However, chelation capacities differ between metals and depend on metal chemical forms (15). Another mechanism is based on active efflux via pumps belonging to the family of ATP-binding-cassette (ABC) transporters. These are membrane proteins that use ATP as an energy source and are able to extrude xenobiotics and also metals by active efflux (16, 17).

In this context, we have set up an experimental approach to MeHg dietary contamination of the adult zebrafish (*Danio rerio*) and investigated the impacts on gene expression at three organ levels: liver, brain, and skeletal muscle. Because of the advanced status of genome sequencing knowledge on gene function, developmental biology, and toxicity, the zebrafish is in particular useful for *in vivo* studies on the effect of chemical exposure on transcript responses. To compare MeHg effects on the three organs, 13 genes were selected that encode for proteins involved in antioxidant defenses, metal chelation, active efflux of xenobiotics, mitochondrial metabolism, DNA repair, and apoptosis. Three genes are known to be involved in the oxidative stress response: cytoplasmic and mitochondrial superoxide dismutases (*sod* and *sodmt*) and the heat shock protein *hsp70* genes. The mitochondrial metabolism was investigated using the pyruvate carboxylase and the cytochrome C oxidase subunit I (*coxI*) genes. Three other genes are putatively involved in detoxication mechanisms: the two MT genes reported for *D. rerio* (*mt1* and *mt2*) and a gene belonging to the ABC transporter family (*tap*). The *tap* gene was chosen according to its homologies with multidrug-resistance transporters such as the human *MDR1* (18), the *leishmania* *LtpgpA* (19), or the yeast *YCF1* (20) genes. Genes involved in apoptotic mechanisms are *c-jun*, *p53*, and *bax* and could be regulated

* Corresponding author phone: +33(0)556 22 39 26; fax: +33(0)556 54 93 83; e-mail: jp.bourdineaud@epoc.u-bordeaux1.fr.

by metals (21). Two genes are known to be expressed in DNA damage repair: the growth-arrest-DNA-damage (*gadd*) and the *rad51* genes (22). The actin gene, due to its constitutive expression, was used as a reference gene.

In this paper, we investigated the effect of three dietary MeHg exposures (control, 5 μg of Hg g^{-1} and 13.5 μg of Hg g^{-1} , dry wt) on these 13 gene expressions in the liver, skeletal muscle, and brain after three exposure durations: 7, 21, and 63 days. Gene expression levels were investigated by quantitative real-time PCR and normalized according to actin gene expression. Total Hg and MeHg concentrations were determined in the three organs after each exposure duration to investigate the links between bioaccumulation and genetic response.

Experimental Procedures

Exposure Conditions. Adult male fish (body weight: 0.88 ± 0.03 g, wet wt; standard length: 3.63 ± 0.05 cm, $n = 108$) were randomly placed in three tanks (36 fish per tank) containing 100 L of chlorine-free, permanently oxygenated water. Female fish were excluded to avoid any interference due to reproduction processes. Throughout the experiment, the temperature was maintained at 24 ± 0.5 °C. Fish in each tank were fed twice a day with a quantity of artificial food corresponding to 5% of the fish wet weight. Control fish were fed with noncontaminated food. In exposure tanks, fish were fed with a 5 μg of Hg g^{-1} (dry wt) low contaminated food (C_1) or with food contaminated at 13.5 μg of Hg g^{-1} (dry wt) (C_2). These dietary exposure levels, notably the $C1$ level, are equal to those found in the prey of some piscivorous and invertivorous fish inhabiting natural lakes or flooded reservoirs in North America, Canada, or Brazil (2). To minimize fish contamination by the water, one-third of the water volume from each tank was changed every 2 days, and tank bottoms were cleaned every day to eliminate fish faeces and food remains. Twelve fish per tank were removed after 7, 21, and 63 days and were killed within seconds by immersion in melting ice. On each *D. rerio*, brain, liver, and skeletal muscle were independently harvested. Fish were dissected on ice. Brain and liver were collected in their entirety. The two skeletal muscle filets were taken from the dorsal region between the head and the tail. For each organ/tissue sample, three replicates were then constituted by pooling from four fish. Each replicate was divided into two parts for the genetic analysis and Hg dosages.

MeHg Contaminated Diet. Contaminated diet (5 and 13.5 μg of Hg g^{-1} , dry wt) was obtained as previously described by Hammerschmidt et al. (9) by mixing artificial fish food (Dr. Bassler Biofish (M), Telgte, Netherland) with 95% ethanol (Prolabo) containing dissolved MeHg chloride (Alltech). The control diet was obtained by mixing food with MeHg-free ethanol. Ethanol was evaporated in Petri dishes in a fume hood. Contaminated food was stored at 4 °C in the dark in a 1 L Teflon acid-cleaned bottle. Total Hg and MeHg were analyzed in samples of contaminated and control diet before the beginning of the experiment and every two weeks during the exposure duration. Results evidenced that MeHg concentrations in contaminated food did not change significantly throughout the duration of the experiment. Hg concentration in the control diet was 0.08 μg of Hg g^{-1} (dry wt).

Hg Analysis. Total Hg concentrations in fish organs were determined by flameless atomic absorption spectrometry. Analyses were carried out automatically after thermal decomposition at 750 °C under an oxygen flow (AMA 254, Prague, Czech Republic). The detection limit was 0.01 ng of Hg. MeHg concentrations were determined in food and fish organs after extraction with KOH-methanol (v/v) solution for 12 h in the dark at room temperature and then 3 h at 75 °C. The pH of this solution was then adjusted to 4.9 with 2

TABLE 1. Accession Numbers and Specific Primer Pairs for the 14 Genes from *D. rerio* Used in Our Study^c

Gene name	Accession number	Primer(5'-3')
<i>mt1</i>	X97278	CTGCGAATGTGCCAAGACT ^a GCTGGAGCCACAGGAAT ^b
<i>mt2</i>	AY305851	TGCCAATGCGCCAAGAC ^a GCCCTTACACACGCAGC ^b
<i>tap</i>	AL672164	GCAAGATAGCGATGGTGGG ^a CGTTGGCTTTGCTTGACG ^b
<i>cox1</i>	NC_002333	GGAATACCACGACGGTACTCT ^a AGGGCAGCCGTGTAAT ^b
<i>hsp70</i>	AB062116	CATCGACGCCAACGGG ^a CCAGGGAGTTTTAGCAGAAATCTT ^b
<i>pyc</i>	NM_131550	GTCCGGTGGACTGCCT ^a CCTTGACCAAGACTGAACGC ^b
<i>sod</i>	BC055516	TGAGACACGTCGGAGACC ^a TGCCGATCACTCCACAGG ^b
<i>sodmt</i>	CB923500	TTCAAGGCTCAGGCTGG ^a ATGGCTTTAACATAGTCCGGT ^b
<i>actline</i>	NM_131031	AAGTGCAGCTGGACA ^a GTTTAGGTTGGCTGTTCTTGA ^b
<i>c-jun</i>	BC065976	TGGATACAACCACAAGGCTCT ^a GTCACGTTCTTGGACACAG ^b
<i>p53</i>	AF365873	GGGCAATCAGCGAGCAA ^a ACTGACCTTCTGAGTCTCCA ^b
<i>bax</i>	AF231015	GGCTATTTCAACCAGGGTTC ^a TGCGAATCACCAATGCTGT ^b
<i>gadd</i>	BC059472	GCTTGTTCGTGCTCTGTGG ^a CTTCCCGCATTGAGCGAT ^b
<i>rad51</i>	BC062849	TGCTGCGTCTCGTGA ^a GCCTCGGCCTCTGGTAA ^b

^a Upstream primer. ^b Forward primer. ^c Abbreviations: *mt*: metallo-thionein; *cox1*: cytochrome C oxidase subunit 1; *pyc*: pyruvate carboxylase; *sod*: superoxide dismutase; *sodmt*: mitochondrial superoxide dismutase; *gadd*: growth-arrest-DNA-damage.

M sodium acetate before ethylation with sodium tetraethylborate. Volatile Hg species were cleared out with free mercury nitrogen and collected on Tenax. All mercury species were separated by isothermal gas chromatography (60 °C) prior to pyrolysis (900 °C) and detected using cold vapor atomic fluorescence spectrometry (CVAFS, Tekran detector 2500, Toronto, Ontario) (23). The detection limit was 10 pg of Hg. The validity of the analytical methods was checked during each series of measurements against three standard biological reference materials (TORT2, DOLT2, and DOLT3); total Hg and MeHg values were consistently within the certified ranges (data not shown).

Quantitative RT-PCR. Total RNAs were extracted from 40 mg of fresh tissue using the Absolutely RNA RT-PCR Miniprep kit (Stratagene), according to the manufacturer's instructions. The quality of all RNAs produced was evaluated by electrophoresis on a 1% agarose-formaldehyde gel, and their concentration was determined by spectrophotometry. For each exposure condition and each organ, samples were analyzed in triplicate.

First-strand cDNA was synthesized from 5 μg of total RNA using the Stratascript First-Strand Synthesis System (Stratagene) according to the manufacturer's instructions. The cDNA mixture was conserved at -20 °C until it was required for use in a real-time PCR reaction.

The accession numbers of the 14 genes used in our study are reported in Table 1. For each gene, the specific primer pairs were determined using the LightCycler probe design software (version 1.0, Roche). All these primer pairs are reported in Table 1.

The amplification of cDNA was monitored using the DNA intercalating dye SyberGreen I. Real-time PCR reactions were

performed in a LightCycler (Roche) following the manufacturer's instructions (one cycle at 95 °C for 10 min and 50 amplification cycles at 95 °C for 5 s, 60 °C for 5 s, and 72 °C for 20 s). Each 20 µL reaction contained 2 µL of reverse transcribed product template, 1 µL of master mix including the SyberGreen I fluorescent dye (Roche), and the gene-specific primer pair at a final concentration of 300 nM for each primer.

The reaction specificity was determined for each reaction from the dissociation curve of the PCR product. This dissociation curve was obtained by following the SyberGreen fluorescence level during a gradual heating of the PCR products from 60 to 95 °C. Relative quantification of each gene expression level was normalized according to the actin gene expression.

Statistical Analysis. Interindividual variability for each experimental condition was defined by mean ± standard deviations ($n = 3$). Significant differences between metal concentrations and gene expression levels in the three organs were determined using the nonparametric Mann–Whitney U-test ($p < 0.05$).

Results

Experimental Conditions. No mortality was observed in the control or contaminated conditions throughout the experiment. Moreover, no signs of motility changes were observed in fish from the three exposure conditions, and the animals appeared healthy on external inspection (well-contrasted skin colors, no injury or fungoid growth).

Hg Bioaccumulation. Total Hg concentrations were determined in the liver, skeletal muscle, and brain after the three exposure durations and expressed on a dry weight basis (45 °C over 2 days) (Figure 1). Total Hg concentrations in organs from control fish (C_0) were very low ($<0.7 \mu\text{g}$ of Hg g^{-1} , dry wt) and did not significantly evolve during the experiment.

In brain samples from the C_2 condition, the average accumulation after 63 days of contamination was $63.5 \pm 4.4 \mu\text{g}$ of Hg g^{-1} (dry wt), which was 2- and 1.5-fold higher than bioaccumulation levels measured in the skeletal muscle and the liver at that time, respectively. Fish from the C_1 condition accumulated up to $21.2 \pm 1.8 \mu\text{g}$ of Hg g^{-1} (dry wt) in their brain after 63 days. This bioaccumulation was comparable to that obtained in liver and 1.4-fold higher than that observed for skeletal muscle.

In the skeletal muscle, a linear accumulation tendency was observed during the first 21 days for both C_1 and C_2 conditions. Between 21 and 63 days, the accumulation rate decreased, giving a final bioaccumulation of $15 \pm 0.8 \mu\text{g}$ of Hg g^{-1} (dry wt) in C_1 and $32.7 \pm 3 \mu\text{g}$ of Hg g^{-1} (dry wt) in C_2 .

Accumulation in the liver was considerable during the first 7 days of exposure. Indeed, during this time, the highest Hg concentrations were determined in this organ (10 ± 0.5 and $28.2 \pm 0.4 \mu\text{g}$ of Hg g^{-1} , dry wt for fish from C_1 and C_2 exposure conditions, respectively), which were about 3-fold higher than accumulation levels in the brain and skeletal muscle. Between 7 and 21 days, the accumulation rate showed a marked decrease, which was amplified between 21 and 63 days of contamination.

Methylmercury Levels in Organs. MeHg concentrations were determined in liver, skeletal muscle, and brain at the beginning of the experiment and after the three exposure durations for the C_2 condition. The aim of this analysis was to determine the percentage of MeHg bioaccumulated in the three organs.

Mercury accumulated in the brain and skeletal muscle throughout the experiment was almost exclusively in the methylated form (Table 2). In the liver, MeHg represented

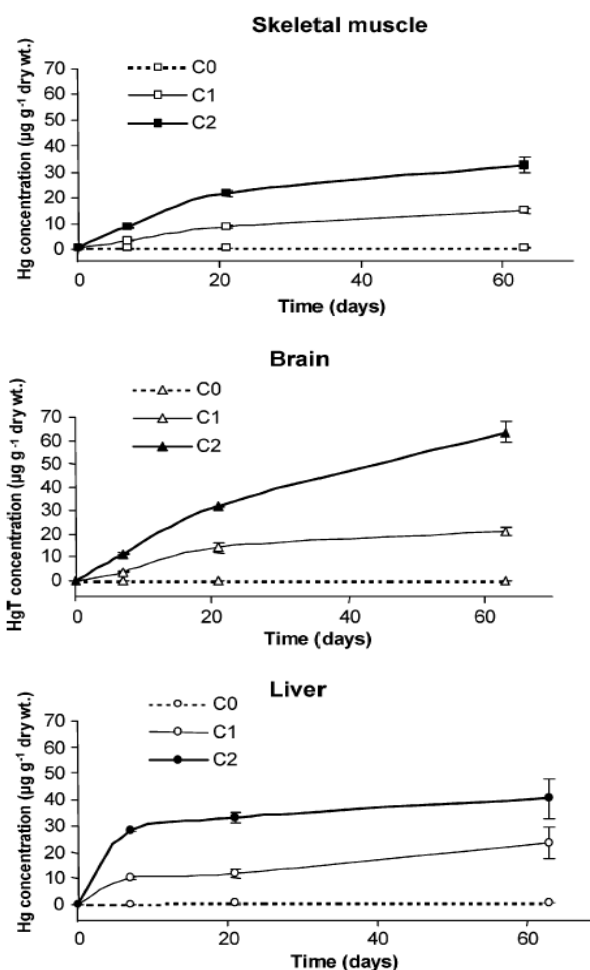


FIGURE 1. Average total mercury concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$, dry wt) determined in the skeletal muscle, brain, and liver of *D. rerio* after 7, 21, and 63 days dietary exposure to 0.08 (control: C_0), 5 (C_1), and 13.5 (C_2) μg of Hg g^{-1} (dry wt). Data are mean ± standard deviations ($n = 3$). For all experimental conditions, the C_0 , C_1 , and C_2 mean values were significantly different after 7, 21, and 63 days of exposure ($p < 0.05$).

TABLE 2. Percentage of Methylmercury Determined in Liver, Brain, and Skeletal Muscle of *D. rerio* after 0, 7, 21, and 63 days of Dietary Exposure to 13.5 (C_2) μg of Hg g^{-1} (dry wt)^a

organ	T0	T7	T21	T63
brain	100 ± 1	76 ± 1 ^b	97 ± 5	115 ± 12
muscle	92 ± 11	105 ± 4	91 ± 8	98 ± 9
liver	66 ± 16	48 ± 4	72 ± 2	36 ± 8 ^b

^aData are means ± standard deviations ($n = 3$). ^bSignificantly different to T0 ($p < 0.05$).

66% of mercury at T0 and then decreased to reach $36 \pm 8\%$ after 63 days of exposure.

Gene Expression Levels. The genetic analysis evidenced a tissue-specific expression rate. For instance, the *mt2* gene showed a higher basal expression level in liver than in brain or skeletal muscle (5- and 18-fold increase, respectively) (Tables 4–6). These higher basal expression levels in liver as compared to the other organs were observed for most of the genes investigated: *sod*, *pyc*, *mt1*, *mt2*, *p53*, and *bax*.

TABLE 3. Significant Variations in Gene Expression as Compared to Control (Induction or Repression Factors) in Brain, Liver, and Skeletal Muscle from *D. rerio* after 7, 21, and 63 days of Dietary Exposure to Methylmercury: C₁, 5 µg of Hg g⁻¹ (dry wt) and C₂, 13.5 µg of Hg g⁻¹ (dry wt)^a

functions	genes	C1			C2		
		7	21	63	7	21	63
		Brain					
	all 13 genes						
		Liver					
mitochondrial metabolism	<i>coxI</i>		5	2.5		13	9
oxidative stress	<i>pyc</i>						
	<i>sod</i>			3		7	12
	<i>sodmt</i>			3			6.5
detoxication process	<i>hsp70</i>						
	<i>mt2</i>					2.5	10.5
	<i>mt1</i>						
DNA repair	<i>tap</i>			3			3
	<i>gadd</i>				1/3		
	<i>rad51</i>			2		2.5	10
apoptosis	<i>c-jun</i>			4.5			
	<i>p53</i>			2			2
	<i>bax</i>			2			2
		Skeletal Muscle					
mitochondrial metabolism	<i>coxI</i>		70.5		105	77	
oxidative stress	<i>pyc</i>						
	<i>sod</i>		45		7	12	
	<i>sodmt</i>		48		18	21.5	
detoxication process	<i>hsp70</i>						
	<i>mt2</i>						
	<i>mt1</i>						
DNA repair	<i>tap</i>						
	<i>gadd</i>	1/8					
	<i>rad51</i>	1/3	1/4				
apoptosis	<i>c-jun</i>		31	1/3			
	<i>p53</i>						
	<i>bax</i>		29	1/2			

^a Significant induction and repression factors ($p < 0.05$) are indicated by positive and fractionated values, respectively. ^b Blank cells: not statistically significant.

Besides these basal gene expressions, marked differences in the genetic response intensity and delay in MeHg dietary exposure appeared between organs. In the brain, no significant gene expression changes were observed for the 13 selected genes between control and contaminated fish, whatever the contamination pressure and the MeHg exposure duration (Table 3). In liver and skeletal muscle, on the other hand, marked and time-dependent responses were evidenced.

In the liver, no significant variations were determined for most genes after 7 days of exposure to MeHg, except for the *gadd* gene expression level in C₂ conditions, which decreased about 3-fold. However, after 21 days, the expression levels of *coxI*, *rad51*, *mt2*, and the cytoplasmic *sod* genes were induced in this organ during C₂ exposure, while only the *coxI* gene was overexpressed in C₁. The overexpression of the *coxI*, *rad51*, *mt2*, and the two *sod* genes was emphasized after 63 days of exposure. It should be noted that a concentration effect was observed in the expression levels of these genes: the cytoplasmic *sod* gene showed a 3-fold increase in expression in the C₁ diet, while a 12-fold increase was observed in the C₂ diet as compared to the control conditions. In the same way, the *coxI* gene was induced 2.5-fold in C₁ and 9-fold in C₂. In contrast, the *mt2* gene exhibited an increased expression level only for the C₂ condition. Four other genes presented induced expression levels at the end of the experiment: *tap*, *c-jun*, *p53*, and *bax*.

In the skeletal muscle, a 7 days' dietary exposure to MeHg induced the expression of the *coxI* gene and the two *sod* genes for fish fed with the C₂ contaminated food level (13.5 µg of Hg g⁻¹, dry wt), while few differences were observed between control fish and those fed with the C₁ level (5 µg of

Hg g⁻¹, dry wt). Indeed, at that time, only a decreased expression was observed for the *gadd* and *rad51* genes. For the C₂ condition, the *coxI* gene and the cytoplasmic and the mitochondrial *sod* genes presented a 105-, 7-, and 18-fold increase in expression, respectively. These expressions were emphasized in the muscle tissue after 21 days and for both C₁ and C₂ contamination levels. Cytoplasmic *sod* expression showed an 12-fold increase, *coxI* a 77-fold increase, and the mitochondrial *sod* a 21.5-fold increase in C₂. In the same way, the repression of the *rad51* gene was stronger after 21 days of contamination (4-fold decrease for this gene in C₁). Surprisingly, these variations in expression ceased after 63 days of MeHg dietary exposure when there was no difference between control and contaminated fish gene expression levels, except for the *c-jun* and *bax* genes in C₁.

Discussion

No increase in mortality and no decrease in motility were evidenced during the 63 days of experiment. This observation is consistent with a recent study on juvenile blackfish (*Orthodon microlepidotus*), where very little mortality was observed for fish fed with MeHg-contaminated food up to 55.5 µg of Hg g⁻¹ (dry wt) for 70 days (24). In the same way, dietary MeHg up to 8.5 µg of Hg g⁻¹ did not reduce the survival of fathead minnows after more than 250 days (9, 10).

The fact that liver and muscle had similar bioaccumulation values at the end of the experiment is consistent with previous reports on experimental trophic contamination by MeHg. Indeed, in contrast to inorganic mercury, MeHg readily crosses biological membranes and is able to accumulate in the skeletal muscle and could reach concentrations usually

TABLE 4. Differential Gene Expression as Compared to Actine in Brain from *D. rerio* after 7, 21, and 63 Days of Dietary Exposure to Methylmercury: Control, No Mercury Added; C₁, 5 µg of Hg g⁻¹ (dry wt) and C₂, 13.5 µg of Hg g⁻¹ (dry wt)^a

genes	control			C ₁			C ₂		
	7	21	63	7	21	63	7	21	63
<i>coxI</i>	9.0 ± 6.4	24.3 ± 2.5	20.9 ± 4.5	6.3 ± 1.9	31.2 ± 12.1	21.5 ± 1.4	13.1 ± 4.4	28.2 ± 3.4	25.7 ± 4.1
<i>pyc</i>	3.10 ⁻⁵ ± 1.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵ ± 3.10 ⁻⁵	8.10 ⁻⁵ ± 4.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁵ ± 2.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵ ± 4.10 ⁻⁵	10.10 ⁻⁵ ± 2.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁵ ± 7.10 ⁻⁶	4.10 ⁻⁵ ± 3.10 ⁻⁶	9.10 ⁻⁵ ± 2.10 ⁻⁵
<i>sod</i>	0.4 ± 0.1	0.5 ± 0.3	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.6 ± 0.2	0.6 ± 0.1	0.4 ± 0.1
<i>sodmt</i>	0.16 ± 0.04	0.17 ± 0.11	0.10 ± 0.01	0.15 ± 0.04	0.29 ± 0.13	0.10 ± 0.01	0.16 ± 0.05	0.17 ± 0.02	0.13 ± 0.03
<i>hsp70</i>	0.002 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.005 ± 0.001	0.001 ± 0.001	0.002 ± 0.001	0.006 ± 0.002	0.003 ± 0.001	0.005 ± 0.001	0.004 ± 0.001
<i>mt2</i>	0.6 ± 0.2	0.7 ± 0.3	0.3 ± 0.1	0.6 ± 0.3	0.8 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.9 ± 0.3	0.5 ± 0.1
<i>mt1</i>	0.004 ± 0.004	0.002 ± 0.001	0.002 ± 0.001	0.005 ± 0.002	0.003 ± 0.001	0.004 ± 0.002	0.003 ± 0.001	0.003 ± 0.001	0.003 ± 0.002
<i>tap</i>	0.0012 ± 0.0002	0.0010 ± 0.0001	0.0013 ± 0.0006	0.0012 ± 0.0001	0.0017 ± 0.0008	0.0012 ± 0.0002	0.0013 ± 0.0002	0.0014 ± 0.0001	0.0016 ± 0.0006
<i>gadd</i>	0.024 ± 0.002	0.028 ± 0.003	0.018 ± 0.002	0.032 ± 0.006	0.029 ± 0.001	0.018 ± 0.006	0.028 ± 0.007	0.022 ± 0.001	0.022 ± 0.010
<i>rad51</i>	0.006 ± 0.001	0.008 ± 0.003	0.004 ± 0.001	0.005 ± 0.001	0.008 ± 0.004	0.006 ± 0.002	0.008 ± 0.003	0.005 ± 0.001	0.005 ± 0.002
<i>c-jun</i>	0.018 ± 0.007	0.007 ± 0.003	0.024 ± 0.004	0.019 ± 0.004	0.003 ± 0.002	0.025 ± 0.001	0.014 ± 0.001	0.005 ± 0.001	0.024 ± 0.003
<i>p53</i>	0.008 ± 0.003	0.009 ± 0.004	0.006 ± 0.001	0.008 ± 0.001	0.007 ± 0.002	0.007 ± 0.001	0.005 ± 0.001	0.005 ± 0.001	0.008 ± 0.001
<i>bax</i>	0.007 ± 0.002	0.009 ± 0.003	0.007 ± 0.001	0.009 ± 0.001	0.008 ± 0.002	0.007 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.007 ± 0.003

^a Data are mean ± standard deviations (n = 3).

TABLE 5. Differential Gene Expression as Compared to Actine in Liver from *D. rerio* after 7, 21, and 63 Days of Dietary Exposure to Methylmercury: Control, No Mercury Added; C₁, 5 µg of Hg g⁻¹ (dry wt) and C₂, 13.5 µg of Hg g⁻¹ (dry wt)^a

genes	control			C ₁			C ₂		
	7	21	63	7	21	63	7	21	63
<i>coxI</i>	24.0 ± 8.1	17.3 ± 11.7	49.2 ± 15.5	22.9 ± 8.4	89.1 ± 4.8	129.4 ± 39	34.0 ± 16.6	225.2 ± 185.5	451.3 ± 32.8
<i>pyc</i>	0.003 ± 0.002	0.001 ± 0.001	0.008 ± 0.004	0.004 ± 0.002	0.001 ± 0.001	0.012 ± 0.005	0.002 ± 0.001	0.002 ± 0.001	0.004 ± 0.003
<i>sod</i>	2.9 ± 0.2	2.9 ± 0.1	2.7 ± 0.6	1.5 ± 0.2	2.4 ± 0.1	8.1 ± 3.8	1.8 ± 0.3	21.6 ± 0.8	32.1 ± 23.9
<i>sodmt</i>	0.4 ± 0.2	0.4 ± 0.2	0.6 ± 0.2	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1	1.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1	2.0 ± 1.5	4.1 ± 3.2
<i>hsp70</i>	0.0025 ± 0.0023	0.0011 ± 0.0001	0.0024 ± 0.0009	0.0011 ± 0.0005	0.0025 ± 0.0006	0.0017 ± 0.0008	0.0019 ± 0.0009	0.0018 ± 0.0010	0.0025 ± 0.0013
<i>mt2</i>	2.3 ± 0.8	2.9 ± 0.2	3.0 ± 0.4	2.1 ± 0.8	2.4 ± 1.5	3.3 ± 1.7	2.0 ± 0.9	7.6 ± 0.9	31.5 ± 14
<i>mt1</i>	0.009 ± 0.006	0.008 ± 0.006	0.001 ± 0.001	0.005 ± 0.002	0.009 ± 0.001	0.004 ± 0.005	0.010 ± 0.001	0.008 ± 0.009	0.001 ± 0.001
<i>tap</i>	0.005 ± 0.004	0.002 ± 0.001	0.003 ± 0.001	0.008 ± 0.002	0.004 ± 0.002	0.009 ± 0.004	0.005 ± 0.004	0.004 ± 0.004	0.009 ± 0.003
<i>gadd</i>	0.14 ± 0.07	0.12 ± 0.10	0.07 ± 0.04	0.06 ± 0.04	0.10 ± 0.07	0.07 ± 0.03	0.03 ± 0.03	0.07 ± 0.08	0.50 ± 0.46
<i>rad51</i>	0.003 ± 0.001	0.003 ± 0.001	0.003 ± 0.001	0.003 ± 0.002	0.009 ± 0.006	0.005 ± 0.001	0.005 ± 0.002	0.010 ± 0.004	0.030 ± 0.010
<i>c-jun</i>	0.020 ± 0.006	0.013 ± 0.011	0.020 ± 0.004	0.014 ± 0.008	0.032 ± 0.029	0.092 ± 0.065	0.010 ± 0.006	0.020 ± 0.030	0.003 ± 0.004
<i>p53</i>	0.023 ± 0.006	0.020 ± 0.009	0.032 ± 0.010	0.019 ± 0.002	0.021 ± 0.010	0.060 ± 0.010	0.015 ± 0.006	0.014 ± 0.002	0.072 ± 0.012
<i>bax</i>	0.011 ± 0.001	0.010 ± 0.004	0.014 ± 0.004	0.009 ± 0.003	0.009 ± 0.009	0.032 ± 0.005	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.003	0.024 ± 0.005

^a Data are mean ± standard deviations (n = 3).

TABLE 6. Differential Gene Expression as Compared to Actine in Skeletal Muscle from *D. rerio* after 7, 21, and 63 Days of Dietary Exposure to Methylmercury: Control, No Mercury Added; C₁, 5 µg of Hg g⁻¹ (dry wt) and C₂, 13.5 µg of Hg g⁻¹ (dry wt)^a

genes	control			C ₁			C ₂		
	7	21	63	7	21	63	7	21	63
<i>coxI</i>	35.8 ± 15.2	177.2 ± 72	390 ± 289	38.0 ± 31.6	6053 ± 3278	231.6 ± 39	9060 ± 895	13636 ± 1635	426 ± 129
<i>pyc</i>	0.0035 ± 0.0044	0.0001 ± 0.0001	0.0001 ± 0.0001	0.0046 ± 0.0021	0.0001 ± 0.0001	0.0002 ± 0.0003	0.0060 ± 0.0018	0.0003 ± 0.0004	0.0001 ± 0.0001
<i>sod</i>	0.6 ± 0.2	0.5 ± 0.1	0.4 ± 0.2	0.6 ± 0.1	23.0 ± 11.5	0.4 ± 0.1	4.7 ± 0.7	6.2 ± 3.4	0.6 ± 0.2
<i>sodmt</i>	0.5 ± 0.3	1.1 ± 0.1	1.8 ± 1.1	0.8 ± 0.2	54.4 ± 4.5	2.4 ± 2.9	10 ± 8.8	24.6 ± 19.7	1.7 ± 0.5
<i>hsp70</i>	0.23 ± 0.21	0.06 ± 0.02	0.02 ± 0.01	0.10 ± 0.07	0.07 ± 0.09	0.01 ± 0.01	0.14 ± 0.10	0.05 ± 0.04	0.01 ± 0.01
<i>mt2</i>	0.14 ± 0.13	0.18 ± 0.05	0.12 ± 0.08	0.09 ± 0.06	0.38 ± 0.29	0.10 ± 0.04	0.14 ± 0.12	0.37 ± 0.32	0.16 ± 0.08
<i>mt1</i>	9 × 10 ⁻⁵ ± 8 × 10 ⁻⁵	7 × 10 ⁻⁵ ± 8 × 10 ⁻⁶	12 × 10 ⁻⁵ ± 9 × 10 ⁻⁵	2 × 10 ⁻⁴ ± 1 × 10 ⁻⁴	5 × 10 ⁻⁵ ± 2 × 10 ⁻⁵	2 × 10 ⁻⁴ ± 1 × 10 ⁻⁴	8 × 10 ⁻⁵ ± 3 × 10 ⁻⁵	9 × 10 ⁻⁵ ± 1 × 10 ⁻⁵	9 × 10 ⁻⁵ ± 1 × 10 ⁻⁵
<i>tap</i>	0.042 ± 0.053	0.017 ± 0.004	0.001 ± 0.001	0.079 ± 0.026	0.036 ± 0.022	0.002 ± 0.001	0.034 ± 0.030	0.024 ± 0.011	0.002 ± 0.001
<i>gadd</i>	0.87 ± 0.80	0.56 ± 0.51	0.25 ± 0.15	0.10 ± 0.06	0.08 ± 0.04	0.18 ± 0.16	0.64 ± 0.60	4.20 ± 6.50	0.59 ± 0.54
<i>rad51</i>	0.015 ± 0.006	0.007 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.002 ± 0.001	0.20 ± 0.23	0.03 ± 0.03	0.10 ± 0.13	0.010 ± 0.004
<i>c-jun</i>	0.06 ± 0.06	0.11 ± 0.04	0.07 ± 0.03	0.02 ± 0.01	3.40 ± 3.00	0.02 ± 0.01	0.11 ± 0.09	0.08 ± 0.07	0.07 ± 0.03
<i>p53</i>	0.009 ± 0.001	0.020 ± 0.005	0.010 ± 0.003	0.019 ± 0.002	0.015 ± 0.001	0.007 ± 0.003	0.013 ± 0.004	0.015 ± 0.007	0.011 ± 0.006
<i>bax</i>	0.040 ± 0.051	0.016 ± 0.006	0.014 ± 0.004	0.015 ± 0.001	0.580 ± 0.220	0.004 ± 0.003	0.016 ± 0.005	0.012 ± 0.001	0.011 ± 0.007

^a Data are mean ± standard deviations (n = 3).

observed in other organs such as liver or kidneys (2, 5, 25). After accumulation in fish muscle, mainly under cysteine–thiol complexes (26), MeHg is excreted only slowly: estimates suggest a half-life of approximately 400 days (27).

The highest concentration of total mercury was found in the brain after 63 days of contamination and represents 4.6 times the mercury concentration in food. The fact that the brain was able to accumulate large quantities of mercury could explain the neurotoxicity associated with MeHg contamination. Long-term dietary exposure of fish to MeHg has caused a lack of coordination, diminished responsiveness, and swimming activity and lesions in the brain (2, 28). In the liver, a high bioaccumulation rate was observed during the first 7 days, which then reached a plateau tendency between 7 and 63 days, suggesting that mercury input was equivalent to the mercury output. As the fish were fed continuously with contaminated food, this tendency might be explained by a demethylation process of MeHg in this organ, as inorganic Hg is easily excreted. Increased proportions of inorganic Hg are often found in fish liver tissue, with [MeHg] / [Hg total] ratios between 0.4 and 0.8, as compared to unity for skeletal muscle (29). Indeed, after forming a complex with selenium or cysteine, inorganic mercury has been reported to accumulate in lysosomes and then be eliminated via the biliary pathway (30). This demethylation process of MeHg in the liver of *D. rerio* was confirmed by the decreased percentage of MeHg detected in this organ between 7 and 63 days of contamination.

Our genetic analysis revealed that no direct relationship existed between mercury bioaccumulation levels and genetic responses in the three organs of *D. rerio*. Indeed, no significant changes in the expression levels of any of the 13 genes investigated were observed in the brain, while this organ exhibited the highest mercury bioaccumulation at the end of the exposure period. One explanation could be that the brain develops specific molecular mechanisms to fight against MeHg contamination. In this context, the genes chosen for this study were not implicated in these adaptive responses, whereas they were involved in liver and skeletal muscle response. An increase in enzyme activities during MeHg exposure has nevertheless been reported in rat brain for nitric oxide synthase after 8 days exposure by subcutaneous administration with 10 mg of MeHg kg⁻¹ day⁻¹, but this increase was not due to an increase in gene expression since no differences between control and contaminated rat mRNA levels were observed (31). In the same way, a recent report on the salmon brain (*Salmo salar*) showed increased activity levels of the *sod* enzymes for fish fed on 5 or 10 µg of MeHg g⁻¹ (dry wt) for 4 months (32). These results could indicate that our exposure duration was too short to induce differential gene expression in the *D. rerio* brain. However, while the exposure conditions were comparable to our experiment, marked differences in the Hg concentration in the brain were observed: about 1 µg of Hg g⁻¹ (wet wt) in salmon brain after 120 days for the two diet concentrations and 5 and 14 µg of Hg g⁻¹ (wet wt) in zebrafish brain after 63 days for C₁ and C₂, respectively (average ratio wet wt/dry wt = 4.4 ± 0.1 for *D. rerio* brain). These results underlined interspecific differences in brain tissue, while Hg concentrations in liver were similar for these two species. Mercury is also known to inhibit the activity of fish enzymes such as Na⁺/K⁺-ATPase (33), monoamine oxidase (34), or acetylcholine esterase (35). Nevertheless, it cannot be excluded that the brain possesses no early defenses against MeHg toxic effects, which could reflect the high neurotoxicity of this compound. MeHg is known to be able to cross the blood/brain barrier by passive diffusion or be actively transported via neutral amino acid carrier systems because of the structural mimicry between methionine and the MeHg-cysteine complex (36, 37).

Genes encoding for antioxidant enzymes such as *sod* were induced in liver and skeletal muscle and indicated that contamination by MeHg generated an oxidative stress in cells. In this way, MeHg is known to accumulate in mitochondria and is able to disrupt the mitochondrial chain transport, leading to the formation of free radicals and lipid peroxidation (12, 13, 38). Our results suggest that the induction of these antioxidant enzyme genes indicates an adaptive onset of the redox defense system in *D. rerio* after an environmentally realistic MeHg diet exposure.

Expression levels of *cox1* and *sods* genes were increased in liver but only after 21 days of exposure, while this organ showed the highest bioaccumulation rate during the first 7 days of exposure to MeHg. As liver possessed the highest basal expression levels for most of the investigated genes, it could be hypothesized that these basal levels might be sufficient to protect cells against mercury during the first days of exposure. The increased expression of the MT genes in liver between 21 and 63 days is most probably due to the demethylation process taking place in this organ. MTs effectively bind inorganic Hg, and fish respond to Hg uptake with a rise in MT cytosolic concentrations (for a review, see ref 27).

The *rad51* gene expression increase in liver after 2 months contamination suggested that there was an important need for DNA repair in the liver, which may be linked with the inorganic Hg content in this organ due to demethylation. The fact that the expression levels of the *bax* and *p53* genes increased in liver during the same period suggests that long-term exposure to dietary MeHg could induce severe toxic effects in hepatic cells.

MeHg determination in the skeletal muscle indicated that mercury bioaccumulates under the methyl form, which is consistent with a previous analysis on numerous species collected in natural freshwater or marine systems (39). Indeed, MeHg is able to accumulate in fish muscle during dietary exposure, but also during the depuration phase, via internal transfers between donor organs (liver, gills...) and skeletal muscle as a receiver compartment (40). In our experimental approach, the earliest genetic response was observed in muscle after 7 days exposure to MeHg under the C₂ condition and continued to increase until 21 days. Surprisingly, this overexpression of *cox1* and *sod* genes was abolished between 21 and 63 days and was correlated with a decrease in the MeHg bioaccumulation rate. These results suggest that cells from the skeletal muscle may have developed other molecular mechanisms to fight against MeHg toxicity. On the other hand, we cannot exclude the hypothesis that the decrease in expression levels and accumulation in the muscle reflect a degenerative process of cells in this tissue. Indeed, degenerative processes in mitochondria after heavy metal exposure have previously been reported in rats after contamination with cadmium (41) and mercury (13).

Our results provide new data on the toxic effects of MeHg after an environmentally realistic dietary exposure over 7, 21, and 63 days. One striking result was the lack of genetic response in brain tissue for the 13 genes investigated despite a high level of MeHg bioaccumulation in this organ. This lack of genetic response could explain the neurotoxicity induced by MeHg. On the contrary, an early genetic response was observed in the skeletal muscle; this increased after 21 days of contamination and then surprisingly ceased after 63 days of exposure. In light of our study, the hypothesis of Wiener and Spry (4) that states that “storage of MeHg in skeletal muscle serves as a protective mechanism in fish, given that sequestration in muscle reduces the exposure of the central nervous system to MeHg” should be modulated. Muscle does indeed constitute an important storage reservoir, but our results revealed that this organ was affected by MeHg

contamination in parallel with a high level of MeHg bioaccumulation in the brain.

Acknowledgments

The authors are grateful to Bruno Etcheverria, Régine Maury-Brachet, and Véronique Roques-Duflou for technical support during the exposure conditions and the harvesting of organs from *D. rerio*. We also thank Gilles Durrieu for his support during the statistical data treatment. This work was carried out with the financial support of CNRS, European Feder funds, and French Research Ministry, within the Mercury in French Guiana research program.

Literature Cited

(1) Morel, F. M. M.; Kraepiel, A. M. L.; Amyot, M. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* **1998**, *29*, 543–566.

(2) Wiener, J. G.; Krabbenhoft, D. P.; Heinz, G. H.; Scheuhammer, A. M. Ecotoxicology of mercury. In *Handbook of Ecotoxicology*, Hoffman, D. J., Rattner, B. A., Burton, G. A., Cairns, J., Eds.; Lewis Publishers: Boca Raton, FL, 2003; pp 409–463.

(3) Clarkson, T. W.; Laslo Magos, M. D.; Myers, G. J. The toxicology of mercury- current exposures and clinical manifestations. *N. Engl. J. Med.* **2003**, *349*, 1731–1737.

(4) Wiener, J. G.; Spry, D. J. Toxicological significance of mercury in freshwater fish. In *Environmental contaminants in wildlife: interpreting tissue concentrations*, Beyer, W. N., Heinz, G. H., Redmon-Norwood, A. W., Eds.; Lewis Publishers: Boca Raton, FL, 1996; pp 297–339.

(5) Boudou, A.; Ribeyre, F. Mercury in the food web: accumulation and transfer mechanisms. In *Mercury and its effects on environment and biology, Metal ions in biological systems*; Sigel, A., Sigel, H., Eds.; Dekker: New York, 1997; Vol. 34, pp 289–319.

(6) Hall, B. D.; Bodaly, R. A.; Fudge, R. J. P.; Rudd, J. W. M.; Rosenberg, D. M. Food as the dominant pathway of methylmercury uptake by fish. *Water, Air, Soil Pollut.* **1997**, *100*, 13–24.

(7) Dolbec, J.; Mergler, D.; Sousa Passos, C. J.; Sousa de Moraes, S.; Lebel, J. Methylmercury exposure affects motor performance of a riverine population of the Tapajos river, Brazilian amazon. *Arch. Occup. Environ. Health* **2000**, *73*, 195–203.

(8) Carta, P.; Flore, C.; Alinovi, R.; Ibba, A.; Tocco, M. G.; Aru, G.; Carta, R.; Girei, E.; Mutti, A.; Lucchini, R.; Randaccio, F. S. Subclinical neurobehavioral abnormalities associated with low level of mercury exposure through fish consumption. *Neurotoxicology* **2003**, *24*, 617–623.

(9) Hammerschmidt, C. R.; Sandheinrich, M. B.; Wiener, J. G.; Rada, R. G. Effect of dietary methylmercury on reproduction of fathead minnows. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 877–883.

(10) Drevnick, P. E.; Sandheinrich, M. B. Effects of dietary methylmercury on reproductive endocrinology of fathead minnows. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 4390–4396.

(11) Delnomdedieu, M.; Boudou, A.; Geordescu, D.; Dufour, E. J. Specific interactions of mercury chloride with membranes and other ligands as revealed by mercury-NMR. *Chem. Biol. Interact.* **1992**, *81*, 243–269.

(12) Stohs, S. J.; Bagchi, D. Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions. *Free Radical Biol. Med.* **1995**, *18*, 321–336.

(13) Konigsberg, M.; Lopez-Diazguerrero, N. E.; Bucio, L.; Gutierrez-Ruiz, M. C. Uncoupling effect of mercury chloride on mitochondria isolated from a hepatic cell line. *J. Appl. Toxicol.* **2001**, *21*, 323–329.

(14) Chan, J.; Huang, Z.; Merrifield, M. E.; Salgado, M. T.; Stillman, M. J. Studies of metal binding reactions in metallothioneins by spectroscopic, molecular biology, and molecular modeling techniques. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233–234*, 319–339.

(15) Vasak, M.; Hasler, D. W. Metallothioneins: new functional and structural insights. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2000**, *4*, 177–183.

(16) Dassa, E.; Bouilge, P. The ABC of ABCS: a phylogenetic and functional classification of ABC systems in living organisms. *Res. Microbiol.* **2001**, *152*, 211–229.

(17) Achard, M.; Baudrimont, M.; Boudou, A.; Bourdineaud, J. P. Induction of a multixenobiotic resistance protein (MXR) in the asiatic clam *Corbicula fluminea* after heavy metal exposure. *Aquat. Toxicol.* **2004**, *67*, 347–457.

(18) Gottesman, M. M.; Pastan, I. Biochemistry of multidrug resistance mediated by the multidrug transporter. *Annu. Rev. Biochem.* **1993**, *62*, 385–427.

(19) Dey, S.; Ouellette, M.; Lightbody, J.; Papadopoulou, B.; Rosen, B. P. An ATP-dependent As(III)-glutathione transport system

in membrane vesicles of *Leishmania tarentolae*. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1996**, *93*, 2192–2197.

(20) Li, Z. S.; Lu, Y. P.; Zhen, R. G.; Szczypka, M.; Thiele, D. J.; Rea, P. A. A new pathway for vacuolar cadmium sequestration in *Saccharomyces cerevisiae*: YCF1-catalyzed transport of bis-(glutathionato)cadmium. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1997**, *94*, 42–47.

(21) Lag, M.; Westly, S.; Lerstad, T.; Bjornsrud, C.; Refsnes, M.; Schwarze, P. E. Cadmium-induced apoptosis of primary epithelial lung cells: involvement of Bax and p53 but not of oxidative stress. *Cell Biol. Toxicol.* **2002**, *18*, 29–42.

(22) Chen, F.; Shi, X. Intracellular signal transduction of cells in response to carcinogenic metals. *Crit. Rev. Oncol. Hemat.* **2002**, *42*, 105–121.

(23) Bloom, N. S. Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with cold vapor atomic fluorescence detection. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **1989**, *46*, 1131–1140.

(24) Houck, A.; Cech, J. J., Jr. Effects of dietary methylmercury on juvenile Sacramento blackfish bioenergetics. *Aquat. Toxicol.* **2004**, *69*, 107–123.

(25) Simon, O.; Boudou, A. Direct and trophic contamination of the herbivorous carp *Ctenopharyngodon idella* by inorganic mercury and methylmercury. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2001**, *50*, 48–59.

(26) Harris, H. H.; Pickering, I. J.; George, G. N. The chemical form of mercury in fish. *Science* **2003**, *301*, 1203.

(27) Downs, S. G.; MacLeod, C. L.; Lester, J. N. Mercury in precipitation and its relation to bioaccumulation in fish: a literature review. *Water, Air, Soil Pollut.* **1998**, *108*, 149–187.

(28) Weis, J. S.; Weis, P. Swimming performance and predator avoidance by mummichog (*Fundulus heteroclitus*) larvae after embryonic or larval exposure to methylmercury. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **1995**, *52*, 2168–2173.

(29) Lasorsa, B. K.; Allen-Gil, S. M. The methylmercury to total mercury ratio in marine, freshwater, and terrestrial organisms: an overview. *Water, Air, Soil Pollut.* **1995**, *80*, 905–913.

(30) Loumbourdis, N. S.; Danscher, G. Autometallographic tracing of mercury in frog liver. *Environ. Pollut.* **2004**, *129*, 299–304.

(31) Shinyashiki, M.; Kumagai, Y.; Nakajima, H.; Nagafune, J.; Homma-Takeda, S.; Sagai, M.; Shimojo, N. Differential changes in rat brain nitric oxide synthase in vivo and in vitro by methylmercury. *Brain Res.* **1998**, *798*, 147–155.

(32) Berntssen, M. H. G.; Aatland, A.; Handy, R. D. Chronic dietary mercury exposure cause oxidative stress, brain lesions, and altered behavior in Atlantic salmon (*Salmo salar*) parr. *Aquat. Toxicol.* **2003**, *65*, 55–72.

(33) Verma, S.; Tonk, I.; Gupta, A.; Dalela, R. In vivo effects of mercury chloride on tissue ATPases of *Notopterus notopterus*. *Toxicol. Lett.* **1983**, *16*, 631–639.

(34) Ram, R.; Sathyanesan, A. Mercurial induced brain monoamine oxidase inhibition in the teleost *Channa punctatus* (Bloch). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1985**, *35*, 620–626.

(35) Gill, T.; Tewari, H.; Pandey, J. Use of the fish enzyme system in monitoring water quality: effects of mercury on tissue enzymes. *Comp. Biochem. Physiol.* **1990**, *97C*, 287–292.

(36) Leaner, J. J.; Mason, R. P. Methylmercury accumulation and fluxes across the intestine of channel catfish, *Ictalurus punctatus*. *Comp. Biochem. Physiol., C* **2002**, *132*, 247–259.

(37) Ballatori, N. Transport of toxic metals by molecular mimicry. *Environ. Health Perspect.* **2002**, *110*, 689–694.

(38) Company, R.; Serafim, A.; Bebianno, M. J.; Cosson, R.; Shillito, B.; Fiala-Médioni, A. Effect of cadmium, copper, and mercury on antioxidant enzyme activities and lipid peroxidation in the gills of the hydrothermal vent mussel *Bathymodiolus azoricus*. *Mar. Environ. Res.* **2004**, *58*, 377–381.

(39) Bloom, N. S. On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **1992**, *49*, 1010–1017.

(40) Ribeyre, F.; Boudou, A. Experimental study of depuration processes in *Salmo gairdneri* after direct exposure with the two mercury compounds (HgCl₂ and CH₃HgCl). Transfer analysis at organism and organ levels. *Environ. Pollut.* **1984**, *35*, 203–228.

(41) Toury, R.; Boissonneau, E.; Stelly, N.; Dupuis, Y.; Berville, A.; Perasso, R. Mitochondrial alterations in Cd²⁺-treated rats: general regression of inner membrane cristae and electron transport impairment. *Biol. Cell.* **1985**, *55*, 71–86.

Received for review October 22, 2004. Revised manuscript received March 11, 2005. Accepted March 15, 2005.

ES0483490

Conclusion générale et perspectives

L'orpaillage utilisant la technique d'amalgamation par le mercure élémentaire (Hg^0) a connu un important regain d'activité ces dernières années en Amérique du Sud. La Guyane française, comme nous l'avons vu dans la partie introductive de ce mémoire, n'a pas été épargnée par ce phénomène. Au travers de cette reprise de l'orpaillage, l'augmentation des rejets directs (vers l'atmosphère, les sols et les cours d'eau) et indirects (remobilisation du mercure piégé dans les sols) constitue un réel danger de contamination pour l'environnement et pour les populations humaines.

Nos recherches ont été orientées vers une approche intégrée de la contamination de la composante biologique du *continuum* associant le barrage hydroélectrique de Petit-Saut et les zones localisées en amont et en aval, sur le fleuve Sinnamary. Les résultats que nous avons obtenus suite aux différentes missions effectuées sur le terrain, en étroite collaboration avec les approches géochimiques développées conjointement par B. Muresan³¹, mettent en évidence le très grand intérêt de ce site guyanais pour analyser les liens entre le devenir du mercure dans les biotopes aquatiques et les processus de bioaccumulation et de transfert le long des chaînes alimentaires aquatiques. Ils soulignent également la complexité des mécanismes mis en jeu et l'importance à la fois des approches pluridisciplinaires et du couplage entre les recherches développées *in situ* et les études expérimentales, nécessairement réductionnistes mais capables de démontrer le rôle de certains facteurs écotoxicologiques par rapport au devenir du mercure dans l'environnement et aux effets toxiques engendrés sur les êtres vivants.

Au cours de ce travail, nous nous sommes attachés à caractériser la dynamique "naturelle" du mercure le long des réseaux trophiques du fleuve Sinnamary, en considérant la zone amont comme une zone de référence au regard des caractéristiques hydrobiologiques. Les études taxonomiques et écologiques que nous avons réalisées confirment l'absence d'impacts liés à la construction du barrage : rappelons les résultats obtenus sur les invertébrés benthiques, notamment les éphéméroptères, qui montrent que les communautés observées aujourd'hui sont similaires à celles collectées un an avant la mise en eau de l'ouvrage, en 1993.

Cette zone amont n'a pas été affectée par des activités d'orpaillage au cours des dernières décennies. Les concentrations du mercure dans la colonne d'eau sont très faibles, de

³¹ Thèse de Doctorat en Géochimie, réalisée parallèlement à notre thèse – soutenance le 15 juin 2006 (Université Bordeaux 1).

l'ordre du ng.L^{-1} pour le mercure total et du dixième de ng.L^{-1} pour le méthylmercure (MeHg). Il est très important de souligner que de telles conditions d'exposition, qui ne présentent aucun risque écotoxicologique direct pour toutes les espèces aquatiques, conduisent néanmoins à des niveaux moyens d'accumulation dans le muscle squelettique dorsal des poissons piscivores, comme *Hoplias aimara*, environ deux fois supérieures à la norme de consommation établie par l'OMS (2500 ngHg.g^{-1} , pds sec – 90 % de MeHg) et donc environ 50 millions de fois supérieures à la concentration moyenne du MeHg dans la fraction dissoute de la colonne d'eau. Les mécanismes impliqués reposent sur le concept de bioamplification, souvent décrit dans la littérature mais rarement analysé par des approches détaillées des réseaux trophiques. Nos recherches, à partir de stratégies d'échantillonnage exhaustives, de caractérisations taxonomiques et de définition des relations proies/prédateurs grâce à une analyse des compositions isotopiques du carbone et de l'azote dans les principaux organismes végétaux et animaux, ont permis de retracer les liens alimentaires unissant l'ensemble des maillons biocénotiques présents dans cette zone, étape primordiale dans la compréhension de la bioamplification du MeHg. A la base des réseaux trophiques du fleuve Sinnamary en amont de la retenue, plusieurs chaînes alimentaires ont été mises en évidence, chacune basée sur un des différents producteurs primaires identifiés dans cette zone : biofilms/périphyton, macrophytes et végétaux terrestres rivulaires. Nous avons révélé un degré d'omnivorie important, notamment au niveau des maillons « poissons », à partir du niveau trophique N3. Couplées aux mesures de bioaccumulation du HgT et du MeHg, ces analyses ont permis d'identifier les principales voies de transfert du métal. Ainsi, la chaîne alimentaire basée sur les ressources périphytiques génère le facteur de bioamplification le plus élevé, les biofilms situés à la base jouant un rôle primordial : ils se caractérisent par des concentrations en HgT élevées, résultant à la fois de transferts directs de mercure à partir de la colonne d'eau et de la fixation des particules en suspension. De plus, les niveaux d'accumulation du MeHg sont importants, traduisant des capacités de méthylation du HgII *via* les bactéries constitutives de ces biofilms. Ils représenteraient ainsi non seulement le point d'entrée du métal dans les réseaux trophiques aquatiques, mais ils seraient également le lieu privilégié de la formation du composé le plus toxique du mercure : le méthylmercure.

Dans les deux zones en aval, soumises directement au fonctionnement de l'ouvrage hydroélectrique, des modifications très importantes apparaissent tant au niveau des paramètres physico-chimiques des biotopes que des caractéristiques structurales et fonctionnelles des communautés biologiques. Au niveau de la retenue, la création d'un réservoir stagnant de 365

km², avec un hypolimnion anoxique dès la mise en eau, a profondément modifié la base des pyramides trophiques. Les producteurs primaires ne sont plus représentés que par les biofilms développés sur les troncs d'arbre immergés, ces derniers constituant une énorme surface potentielle de colonisation dans la forêt inondée, et par une importante communauté bactérienne et phytoplanctonique. Cette dernière, quasi-inexistante dans le fleuve amont, a pu se développer suite aux modifications des conditions hydrologiques du milieu. A l'opposé, les macrophytes aquatiques sont devenues inexistantes et la végétation terrestre très peu accessible pour la faune piscicole de la retenue. Outre ces changements majeurs, des modifications plus subtiles sont également survenues. Nos analyses menées sur les biofilms ont montré que ces derniers possèdent une composition différente de celle observée dans la partie en amont du fleuve. Dans la zone située autour de l'oxycline, l'apparition de bactéries vertes sulfo-oxydantes est susceptible de jouer un rôle important à l'égard de la méthylation du mercure, en relation avec le cycle du soufre et l'intervention des bactéries sulfato-réductrices.

Nos résultats révèlent également des modifications notables dans la composition des consommateurs primaires de la retenue. Au niveau benthique, les invertébrés sont cantonnés au niveau des berges, seule zone où le fond est oxygéné, et de la partie haute des arbres immergés (0 à -2 m). Dans la colonne d'eau, outre le bactérien et phytoplancton, une composante zooplanctonique est apparue et a participé à la mise en place et à la diversification progressive des réseaux trophiques pélagiques.

Les niveaux d'accumulation en HgT et MeHg mesurés dans l'ensemble de ces composantes biologiques de la retenue de Petit-Saut ont montré que les organismes benthiques ou pélagiques évoluant dans la zone située à proximité de l'oxycline, présentent les concentrations les plus importantes, ceci en accord avec les quantités de MeHg mesurées dans la fraction dissoute de la colonne d'eau. Parmi ces organismes, une bioamplification a été observée des producteurs primaires jusqu'aux invertébrés carnivores.

Les conditions physico-chimiques de la zone aval du fleuve ont été profondément modifiées par la construction du barrage, notamment *via* le rejet d'une eau anoxique, fortement chargée en éléments réduits. Au niveau des chaînes alimentaires benthiques, ces nouvelles conditions ont fondamentalement modifié la composition des biofilms. La partie organique de ces derniers ne représente plus qu'une très faible fraction du tapis périphytique, la partie inorganique étant essentiellement constituée de précipités de fer. Au niveau des organismes constitutifs de ces biofilms, nos analyses ont mis en évidence la présence de

bactéries phototrophes et d'algues provenant de la retenue. Il semblerait que ces dernières, suite à leur passage au travers des turbines, coprécipitent avec le fer à l'état ferrique dans les premiers kilomètres en aval du barrage, pour ensuite se développer au sein des biofilms néoformés. Ces modifications ont entraîné une quasi-disparition de la faune benthique ; seules des larves de *Chironomidae* ont été retrouvées, quelques éphéméroptères polluo-tolérants faisant leur réapparition plus en aval, conjointement avec de nouveaux taxons d'algues apportées par les criques avoisinantes (diatomées, dinoflagellés, ...). A ces organismes benthiques, qui avec les ressources terrestres rivulaires constituent les principaux maillons à la base des réseaux trophiques du fleuve Sinnamary en aval, se trouve associée une biocénose planctonique, composée par le bactério-phytoplancton et le zooplancton de la retenue, en situation de dérive.

Les niveaux d'accumulation en HgT et MeHg mesurés dans l'ensemble de ces composantes biologiques sont en accord avec les données géochimiques reportées pour la colonne d'eau de cette zone aval. Nos analyses montrent que les concentrations en MeHg des biofilms et des invertébrés benthiques sont en moyenne deux à trois fois plus élevées que celles mesurées dans la retenue. D'autre part, les concentrations en HgT et MeHg dans le plancton qui transite par cette partie du fleuve, sont similaires à celles observées pour ces mêmes organismes dans la retenue : la contamination mercurielle a lieu lors des cycles de vie des espèces pélagiques dans la zone lenticule du barrage, sans transfert significatif de HgII ou de MeHg à partir de la colonne d'eau dans le Sinnamary en aval.

Ces fortes modifications survenues à la base des réseaux trophiques dans la retenue et dans le fleuve en aval du barrage, ont eu des répercussions sur les communautés piscicoles. Nos études, complétant celles réalisées par le Laboratoire Hydreco, montrent un accroissement marqué des fréquences d'occurrence des espèces détritivores et piscivores dans la retenue, en comparaison avec la zone amont, alors que les espèces herbivores se sont raréfiées. Une tendance similaire a été observée dans le fleuve en aval du barrage, avec toutefois des effets plus marqués : par exemple, aucun poisson herbivore n'a été collecté lors de nos campagnes de pêche sur le Sinnamary aval. Malgré ces modifications, il semblerait que le degré important d'omnivorie observé dans les populations naturelles des poissons du Sinnamary ait permis à bon nombre d'espèces de se maintenir dans la retenue et le fleuve en aval du barrage. Pour certains taxons, ce maintien a toutefois impliqué une modification de leur régime alimentaire. Rappelons, à titre d'exemple, le cas de *Triporthus rotundatus*, qui est passé d'un régime à base de biofilms, d'invertébrés benthiques et/ou de végétaux terrestres

dans la zone amont de référence, à un régime composé quasi-exclusivement d'organismes planctoniques au niveau de la retenue.

Ces modifications générées par l'implantation du barrage sur les structures trophiques dans la retenue et le fleuve en aval, ont eu pour conséquences de modifier les processus de bioaccumulation et de bioamplification du MeHg. Nos travaux ont montré qu'à l'image de ce qui est généralement observé dans les hydrosystèmes boréaux et tempérés, la voie directe d'exposition au mercure n'est pas en mesure, malgré les différences importantes de concentrations en HgTD et MeHgD reportées entre la zone aval et la retenue (facteur proche de 10 pour le MeHg dans la fraction dissoute), d'expliquer les écarts entre les niveaux d'accumulation pour les espèces hétérotrophes. Notre approche comparative intégrant l'ensemble des compartiments biocénotiques nous a permis de préciser les principales sources d'exposition au MeHg des poissons. Dans la retenue, la composante planctonique évoluant autour de l'oxycline est apparue comme la source majoritaire de MeHg. Ce dernier, néoformé à l'interface oxique-anoxique du réservoir, est en effet véhiculé, tout en étant bioamplifié, le long du réseau trophique pélagique, pour *in fine* arriver jusqu'aux poissons planctonophages. Les espèces omnivores ayant modifié leur régime alimentaire afin de profiter de cette nouvelle source de nourriture, présentent, comparativement à leurs homologues de la zone amont, une augmentation significative de leurs concentrations en mercure. Cette nouvelle source de contamination a été retrouvée dans la zone aval, où les espèces se nourrissant du plancton issu de la retenue, présentent une augmentation similaire à celle observée pour leurs congénères évoluant dans la retenue. D'autre part, en aval du barrage, le plancton n'est pas apparu comme la seule source de contamination générée par la construction du barrage. En effet, l'analyse de la composition isotopique en carbone du tissu musculaire des poissons a permis de montrer que les espèces benthophages, se nourrissant des biofilms et des larves de chironomes qu'ils renferment, présentaient comparativement à la zone amont et au réservoir des niveaux d'accumulation nettement plus élevés. Tel est le cas de *Curimata cyprinoides*, dont le niveau moyen d'accumulation du mercure dans le tissu musculaire est dix fois supérieur dans les organismes d'âge comparable vivant à l'aval du barrage. Une nouvelle fois, les biofilms jouent un rôle prépondérant en tant que compartiment fixé, capable d'accumuler des quantités importantes de mercure, mais également en tant que site de production de MeHg.

L'utilisation de l'espèce piscivore *H. aimara* et des séries chronologiques prélevées annuellement depuis 1993 par le Laboratoire Hydreco, nous a permis de montrer que les concentrations du mercure ne cessent d'augmenter depuis la construction du barrage, dans la

retenue et le fleuve en aval, les valeurs moyennes mesurées en 2002 pour ces deux sites étant près de deux fois supérieures à celles observées avant la mise en eau. Il est également important de souligner que ces concentrations, déjà élevées en 1993, sont à l'heure actuelle près de deux fois supérieures à la norme de consommation établie par l'OMS.

A l'aval du barrage, le cycle géochimique du mercure est fortement influencé par les processus mis en place dans le réservoir, mais également par les réactions d'oxydo-réduction et de méthylation se déroulant dans cette zone. Rappelons que les analyses géochimiques mettent en évidence une production importante de MeHg à l'aval du barrage : les estimations établies par Muresan (2006) indiquent en effet, que la quantité de MeHg mesurée à la sortie de la partie aval du tronçon du fleuve Sinnamary est 60 % plus importante que celle exportée par la retenue et entrant dans cette partie du fleuve. Les échantillonnages que nous avons réalisés au niveau des populations de chironomes, qui peuvent être utilisées comme des indicateurs à l'égard de la biodisponibilité du MeHg tout le long du *continuum*, montrent des niveaux de bioaccumulation très nettement supérieurs à l'aval. Ces résultats sont une nouvelle fois en accord avec les données géochimiques. Toutefois, il faut prendre en compte le caractère « extrême » de certains facteurs physico-chimiques à l'aval du barrage, qui se traduit par des effets négatifs de plus en plus marqués sur la faune aquatique benthique et pélagique : par exemple, il devient à l'heure actuelle de plus en plus difficile de capturer des poissons piscivores sur le Sinnamary aval.

Les résultats que nous avons obtenus dans le cadre de nos recherches de terrain, au cours de la période 2002/2005, ne représentent qu'une première étape dans l'analyse intégrée de la contamination du *continuum* « Sinnamary amont/retenue de Petit-Saut/Sinnamary aval ». En effet, comme l'ont montré les études réalisées sur les barrages hydroélectriques du Nord-Québec, il faut impérativement assurer un suivi de l'évolution des processus géochimiques et écotoxicologiques sur plusieurs décennies, afin de préciser les tendances de bioaccumulation et de bioamplification à l'échelle des réseaux trophiques. A partir de l'ensemble des résultats que nous avons obtenus sur les différents compartiments biologiques échantillonnés et analysés, nous pouvons proposer deux supports biologiques pour un suivi de l'évolution des niveaux de contamination par le HgT et le MeHg de la zone aval : (i) les biofilms et les larves de chironomes associées ; (ii) le poisson benthivore/détritivore *C. cyprinoides*, qui reflète le plus, au sein des communautés de poissons, l'effet « barrage » à l'égard des capacités de bioaccumulation du mercure. Mentionnons également l'intérêt de poursuivre le suivi de l'évolution des concentrations du métal dans l'espèce piscivore *H.*

aimara sur le Sinnamary amont : la brusque augmentation des niveaux de contamination détectée en 2000 sera-t'elle de courte durée ou bien se maintiendra-t'elle, voire continuera-t'elle à s'accroître ? Dans tous les cas, il faudra se donner les moyens de déterminer l'âge des poissons collectés, afin de préciser les cinétiques de bioaccumulation au cours de la croissance des organismes : rappelons en effet, que plusieurs modèles de bioaccumulation du MeHg par les poissons en fonction de leur âge, ont été mis en évidence en Amazonie brésilienne (Roulet et al., 1999), ces différents modèles s'expliquant par des régimes alimentaires différents en fonction de la taille.

Les études que nous avons développées dans le but d'élucider les mécanismes à l'origine de l'exposition au mercure des communautés piscicoles demeureront incomplètes sans un approfondissement des connaissances sur les composantes situées à la base des réseaux trophiques. Ainsi, des études complémentaires devront être menées au niveau des biofilms : nous avons clairement démontré le rôle prépondérant qu'ils jouent dans le cycle biogéochimique du mercure, aussi bien dans les conditions naturelles du fleuve en amont de la retenue que dans les deux zones soumises aux influences du barrage. Comme nous l'avons mentionné à plusieurs reprises dans notre mémoire, les travaux actuellement mis en œuvre dans le cadre de la thèse de Lucie Huguet³², vont permettre de préciser d'une part, le type de bactéries impliquées et leurs rôles dans les processus de méthylation du mercure, en utilisant les isotopes stables du mercure, et, d'autre part, les sites les plus efficaces pour la production de ce composé organique au sein de la retenue et dans la zone aval : profils verticaux le long des troncs d'arbres de la forêt inondée ; profils longitudinaux en relation avec les gradients physico-chimiques jusqu'à la zone terminale de l'estuaire du Sinnamary.

Les très nombreuses données provenant des études conjointement menées en Géochimie et en Ecotoxicologie sur le barrage de Petit-Saut devraient déboucher sur une démarche modélisatrice, à l'échelle de l'écosystème. Un projet est en cours pour adapter et utiliser le modèle « MCM » (Mercury Cycling Model), développé aux Etats-Unis et appliqué à plusieurs systèmes lacustres américains et canadiens. Ce modèle constituerait en effet un excellent outil, notamment à l'égard de la simulation de l'évolution des niveaux d'accumulation en HgT des poissons piscivores dans les années à venir.

Au cours de notre programme de recherche, nous avons mis en place deux approches expérimentales, conçues en étroite complémentarité avec les observations en provenance du

³² Thèse co-dirigée par F. Jorand, UMR CNRS 7564, Université Henri Poincaré Nancy 1 et par G. Abril, UMR CNRS EPOC 5805, Université Bordeaux 1.

terrain, et visant à répondre à deux questions fondamentales au regard de la contamination mercurielle en Guyane : (i) quel est le devenir des billes de mercure élémentaire, en tant que forme de rejet du métal sur les sites d'orpaillage, au sein des cours d'eau - oxydation, méthylation, biodisponibilité à l'égard des poissons -, en présence et en absence de sédiment ? (ii) quel est l'impact toxique du MeHg sur les poissons, après contamination par la voie trophique, dans des conditions proches de celles rencontrées en milieu naturel ?

Ces deux approches, la première ayant été réalisée à l'aide de microcosmes au sein du Laboratoire Hydreco en Guyane et la deuxième dans notre laboratoire d'accueil à Arcahon, ont apporté des données nouvelles qui peuvent être extrapolées *in situ*. Ce couplage « labo/terrain » doit être privilégié et renforcé. Par exemple, il serait très intéressant de réaliser une étude avec un sédiment prélevé sur la zone en aval du Sinnamary, possédant des caractéristiques très différentes de celles du sédiment de crique utilisé précédemment (granulométrie, richesse en matière organique,...) ou avec des biofilms directement collectés sur des substrats naturels, afin de quantifier, dans des conditions expérimentales similaires, les transformations des formes chimiques du métal et les capacités de bioaccumulation par le poisson-zèbre, avec en parallèle une analyse des effets toxiques engendrés dans les différents organes, grâce à la quantification de l'expression des gènes étudiés précédemment. Les outils de la biologie moléculaire et de la génétique représentent une avancée certaine dans le domaine de l'Ecotoxicologie, pour détecter précocement et dans des conditions d'exposition représentatives du milieu naturel, les dysfonctionnements engendrés par le MeHg aux niveaux tissulaire et cellulaire. Notre laboratoire d'accueil utilise actuellement la méthode SAGE (serial analysis of gene expression) pour appréhender sur ce modèle biologique la totalité de l'expression du génome et pour aller plus loin dans l'analyse interprétative du comportement très particulier du cerveau chez *Danio rerio*, au niveau duquel aucune perturbation génétique significative n'avait été révélée, et ce malgré des niveaux de bioaccumulation du MeHg nettement supérieurs à ceux mesurés dans les autres organes (foie, muscle squelettique).

ANNEXES

ANNEXE I

Les chercheurs d'or et la pollution par le mercure en Guyane française : conséquences environnementales et sanitaires

ALAIN BOUDOU¹
YANNICK DOMINIQUE¹
SYLVAIN CORDIER²
NADINE FRÉRY³

¹ Laboratoire d'écophysio­logie et écotoxicologie des systèmes aquatiques (Leesa), UMR CNRS 5805, Université Bordeaux 1, Place Dr Peyneau, 33120 Arcachon, France
<a.boudou@epoc.u-bordeaux1.fr>

² Institut national de la santé et de la recherche médicale (Inserm) U 625, Campus de Beaulieu, Université de Rennes 1, 35042 Rennes cedex, France
<sylvaine.cordier@rennes.inserm.fr>

³ Institut de veille sanitaire (InVS), Département Santé environnement, 12, rue du Val d'Osne, 94415 Saint Maurice cedex
<n.frey@invs.sante.fr>

Tirés à part :
S. Cordier

Résumé. Les activités d'orpaillage en Guyane française sont à l'origine d'une double pollution mercurielle, liée aux rejets de la forme élémentaire du métal (Hg⁰) utilisée en tant qu'agent d'amalgamation et à l'érosion des sols très anciens du bassin amazonien, naturellement riches en mercure inorganique (HgII). Hormis les expositions professionnelles via l'inhalation du Hg⁰ (brûlage des amalgames, raffinage de l'or), la contamination des populations humaines repose sur la consommation des produits de la pêche, plus précisément des poissons carnivores et piscivores. Ils accumulent de fortes concentrations de mercure, supérieures à la norme définie par l'Organisation mondiale de la santé de 0,5 µg Hg/g (poids frais), par le biais de la bioamplification le long des chaînes alimentaires de la forme organique du métal, le monométhylmercure (MMHg). Ce dernier résulte de la méthylation du HgII par les bactéries, au sein des milieux aquatiques anoxiques (sédiments, barrages...). Par le jeu de transferts cumulatifs « proies/prédateurs », la bioamplification conduit à des concentrations du MMHg dans le tissu musculaire des poissons situés au sommet des réseaux trophiques plusieurs dizaines de millions de fois supérieures à celles qui sont mesurées dans la fraction dissoute des milieux aquatiques. Ainsi, les populations humaines qui consomment ces poissons quotidiennement, et en grande quantité, présentent des niveaux d'imprégnation, estimés par le dosage du mercure dans les cheveux, supérieurs à la norme qui est actuellement de 10 µg Hg/g. Tel est le cas en Guyane des communautés amérindiennes du Haut-Maroni. Les études épidémiologiques sur le développement psychomoteur de l'enfant qui ont été conduites chez les Amérindiens de Guyane montrent de légères baisses de performances sur les tests mesurant la coordination motrice et l'organisation visuospatiale. Ces résultats sont conformes à la littérature internationale pour ces niveaux d'exposition. Les actions entreprises actuellement par les autorités sanitaires s'orientent vers la réduction des nouvelles contaminations et vers l'information des communautés amérindiennes, plus particulièrement les femmes enceintes et allaitantes et les jeunes enfants, de façon à infléchir leurs pratiques alimentaires vers la consommation des espèces de poissons les moins contaminées.

Mots clés : mercure ; orpaillage ; Guyane française ; biogéochimie ; bioamplification ; effets sanitaires ; mots clés sujets à modifications pour mise en conformité avec le thésaurus de Medline .

Abstract. Goldmining and mercury pollution in French Guiana: Environmental impact and health effects

Titre et texte en cours de révision et comme tels sujets à modifications

Goldmining activity in French Guiana is the source of two-fold mercury pollution: discharges of the elemental form of the metal (Hg⁰), which is used as an amalgamation agent, and erosion of very ancient soils from the Amazon basin which are naturally rich in inorganic mercury (HgII). As well as professional exposure via inhalation of gaseous Hg⁰ (burning amalgams, gold refining), human populations are also contaminated by eating fish, in particular carnivorous/piscivorous species. They accumulate high concentrations of mercury, higher than the safety level of 0.5 µgHg.g⁻¹ (fresh wt), as a result of biomagnification along the food chains of the organic form of the metal, monomethylmercury (MMHg). MMHg is the product of the methylation of HgII by bacteria in anoxic aquatic environments (sediments, natural or

artificial reservoirs, flooding zones, etc.). As a result of cumulative trophic transfers between prey and predators, MMHg concentrations in the muscle tissue of carnivorous fish can be several tens of millions of times greater than those measured in the dissolved fraction of the water column. Thus, the human populations who consume these fish on a daily basis and in large quantities present high levels of impregnation, estimated by mercury determination on hair samples, which are higher than the WHO recommended level, currently $10 \mu\text{gHg.g}^{-1}$. This is happening in the Amerindian communities in the Upper Maroni in French Guiana. Epidemiological studies on child psychomotor development carried out among these populations show a slight deterioration in performance in motor coordination and visuospatial organisation. These results are in agreement with data from several other countries for similar levels of exposure. Health authorities are currently working to reduce further contamination and to provide information for the Amerindian communities, especially for pregnant and nursing mothers and young children, in order to modify their eating habits and persuade them to eat those species of fish which are least contaminated.

Key words: mercury; goldmining; French Guiana; biogeochemistry; biomagnification; health effects; **key words sujets à modifications pour mise en conformité avec le thésaurus de Medline.**

Le mercure (Hg), élément naturel de l'écosphère, est présent dans l'environnement sous trois formes chimiques principales : i) le mercure élémentaire (Hg^0), seul métal liquide à la température ordinaire ; ii) le mercure inorganique oxydé (HgII), très rarement à l'état d'ion libre (Hg^{2+}) car il possède une très forte affinité pour de nombreux ligands inorganiques et organiques ; iii) les organomercuriels (R-Hg), la forme monométhylée (CH_3HgX ou MMHg) étant la plus abondante et surtout la plus toxique à l'égard de l'ensemble des êtres vivants, y compris l'espèce humaine [1, 2]. Rappelons les deux épisodes d'intoxication tristement célèbres de Minamata au Japon à la fin des années 1950 et d'Irak en 1972 [3, 4]. Des transferts quasi permanents de mercure existent entre les différents compartiments de la planète (atmosphère, hydrosphère, lithosphère et biosphère), couplés à des transformations chimiques *via* des processus abiotiques, n'impliquant pas des êtres vivants, et biotiques, sous l'action des bactéries par exemple. Ces transferts reposent sur des sources naturelles, lors des éruptions volcaniques par exemple, mais ils sont aujourd'hui très fortement amplifiés par les rejets d'origine anthropique (industries chimiques, production d'énergie par les combustibles fossiles, incinération des déchets...) : plus de 70 % des 5 500 tonnes de mercure annuellement rejetées dans l'atmosphère seraient directement ou indirectement liées aux activités humaines [5]. Parmi les nombreuses propriétés du mercure, les réactions d'amalgamation ont conduit à l'utilisation de sa forme élémentaire en dentisterie (plombages) et lors de la recherche des métaux précieux, notamment l'or : plus de 800 tonnes de Hg^0 seraient ainsi émises annuellement par les sites d'orpaillage artisanal, installés majoritairement dans les pays en développement (Brésil, Indonésie, Chine...) [6].

Nous avons choisi l'exemple de la Guyane française et des travaux récents menés dans le cadre de différents programmes de recherche lancés par le Centre national de la recherche scientifique (CNRS) et l'Institut national de veille sanitaire (InVS), pour présenter, dans une démarche résolument pluridisciplinaire, les données actuelles sur les différentes étapes du cycle biogéochi-

mique du mercure conduisant à l'exposition des populations humaines et aux effets toxiques qui peuvent en résulter.

Sources naturelles et anthropiques de mercure en Guyane

Dans le bassin amazonien et plus spécifiquement en Guyane française, les activités d'orpaillage jouent un rôle prépondérant à l'égard des rejets mercuriels dans l'environnement. L'exploitation de l'or a débuté au milieu du XIX^e siècle. La production guyanaise officielle entre 1857 et 2002 est estimée à environ 200 tonnes, avec une très forte reprise des activités au cours de la dernière décennie ; actuellement, les données provenant des services des Douanes indiquent une production annuelle proche de 10 tonnes, mais ces chiffres traduisent une forte sous-estimation compte tenu de l'importance de l'orpaillage clandestin sur la quasi-totalité des cours d'eau guyanais et de leurs bassins versants. Seul le mercure élémentaire peut être utilisé en tant qu'agent d'amalgamation, sur une base moyenne de 1,5 kg de Hg^0 pour 1 kg d'or récolté [7]. En l'absence de procédure de recyclage, ce qui a été systématiquement le cas lors de la première ruée vers l'or entre 1880 et 1930 et actuellement sur les sites clandestins, la totalité du mercure est rejetée dans l'environnement à raison de 60 % sous forme liquide dans les résidus miniers et de 40 % sous forme de vapeur dans l'atmosphère, lors du brûlage des amalgames [8]. Des stocks de mercure ont ainsi été accumulés pendant plus d'un siècle sur l'ensemble des grands bassins hydrographiques guyanais (Maroni, Mana, Comté, Approuague, Oyapock – *figure 1*).

Parallèlement à ces rejets directement liés aux activités d'orpaillage, une seconde source « naturelle » a été révélée suite aux programmes de recherche développés au Brésil [10] et, plus récemment, en Guyane [11, 12]. La majorité des sols du Bassin amazonien sont très anciens, la formation géologique Alter-do-Chao (Brésil) par exemple étant estimée entre 15 et 30 millions

Les chercheurs d'or et la pollution par le mercure en Guyane française

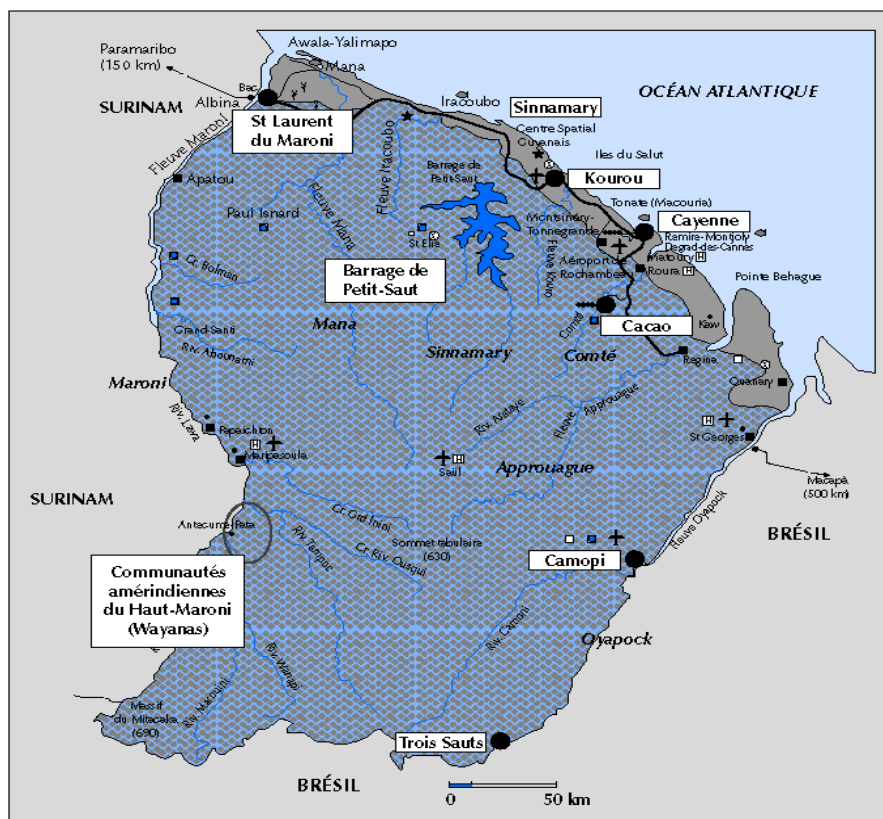


Figure 1. Carte de la Guyane française avec les principaux fleuves (bleu) et les sites d'étude (support de carte [9]).

d'années. Ils ont ainsi accumulé du mercure provenant des apports humides atmosphériques dans le cadre du cycle biogéochimique du métal à l'échelle planétaire et, dans une moindre mesure, de l'altération des roches. Les teneurs dans les 20 premiers centimètres des sols sont comprises entre 10 et 70 mg Hg/m², soit plusieurs dizaines de fois supérieures à celles qui caractérisent les sols des régions tempérées [11]. Ce mercure est majoritairement présent sous forme HgII, complexé avec les oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Plusieurs processus naturels peuvent conduire à une exportation du métal des bassins-versants vers les hydrosystèmes, mais une nouvelle fois, les activités anthropiques sont à l'origine d'une amplification des transferts, les activités d'orpaillage générant une intense érosion des sols alluvionnaires qui conduit à une très forte turbidité des cours d'eau en aval des sites miniers et à des apports de mercure sous forme particulière (figure 2). Dans tous les cas, la très faible efficacité des méthodes de décantation des particules au niveau des bassins d'exploitation (barranques), et ce sur la totalité des chantiers légaux ou clandestins, représente une source indirecte de mercure pour les écosystèmes aquatiques. Nous ne disposons pas de données quantitatives sur l'importance de ces apports, et ce malgré les enjeux environnementaux et sanitaires. Mention-

ons que des études sont actuellement menées dans le cadre de la phase II du programme « Mercure en Guyane », sur le site de la mine Boulanger, à proximité de Cacao (figure 1), pour quantifier les parts respectives des rejets mercuriels provenant de l'érosion naturelle et artificielle des sols et des apports liés à la procédure d'amalgamation sans recyclage du Hg⁰ (utilisation des isotopes stables du mercure en tant que traceurs).

Devenir du mercure dans l'environnement et rôle clé des réactions de méthylation

La transformation chimique la plus importante d'un point de vue écotoxicologique correspond à la méthylation du mercure, qui s'effectue uniquement à partir de la forme HgII (figure 3). Les données disponibles dans la littérature sont unanimes pour accorder un rôle prépondérant aux bactéries en tant qu'agents de méthylation, plus précisément aux bactéries sulfato-réductrices (BSR) [13-16]. Ces dernières sont localisées dans les zones dépourvues d'oxygène, au sein des sédiments mais égale-

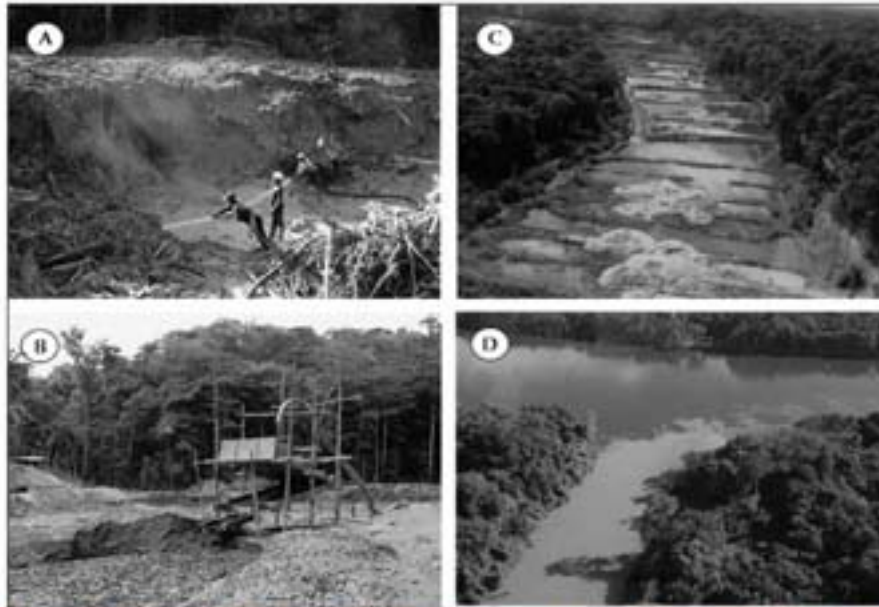


Figure 2. Activités d'orpillage en Guyane. A) érosion des sols alluvionnaires à l'aide de lances à eau ; B) table ou laverie pour la récupération des matières denses, avant l'étape d'amalgamation ; C) chantier au niveau d'une terrasse alluviale (succession de barrages) ; D) turbidité des eaux d'une crique orpillée (clichés Programme CNRS - Mercure en Guyane -).

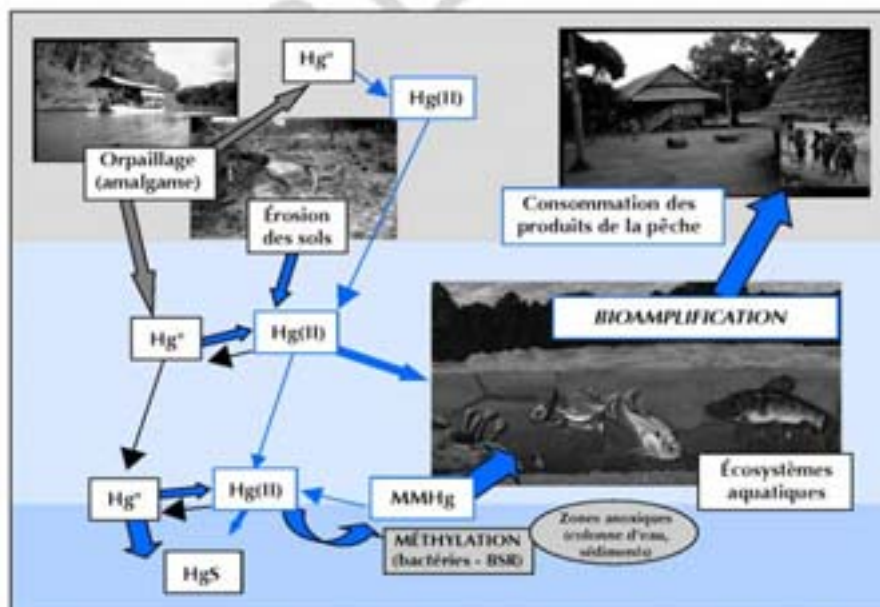


Figure 3. Principales étapes du cycle biogéochimique du mercure (Hg) en relation avec les activités d'orpillage en Guyane. BSR : bactéries sulfato-réductrices ; Hg⁰ : mercure élémentaire ; Hg(II) : mercure inorganique oxydé ; MMHg : monométhylmercure ; HgS : sulfure de mercure.

ment de la colonne d'eau lorsque les conditions hydrodynamiques et géochimiques conduisent à l'anoxie. Tel est le cas en Guyane du barrage hydroélectrique de Petit-Saut [17, 18] : mis en eau en 1994 sur le cours inférieur du fleuve Sinnamary (figure 1), le réservoir a une superficie moyenne de 310 km², avec une profondeur maximale de 35 m. La forêt primaire n'a pas été détruite et la biodégradation de la biomasse foliaire a très rapidement conduit à une disparition de l'oxygène au sein de la colonne d'eau : 10 ans après la mise en eau du barrage, l'oxycline (limite entre les eaux oxygénées et dépourvues d'oxygène) se situe à environ - 5 m [19], les couches superficielles étant saturées via l'activité photosynthétique du phytoplancton (figure 4). Le bassin du Sinnamary a été le siège d'importantes activités d'orpaillage depuis 1866, avec l'exploitation du site d'Adieu-Vat et ensuite de Saint-Elie. Actuellement, plusieurs milliers d'orpailleurs clandestins sont installés sur cette zone. Les rejets de mercure liés à l'orpaillage, combinés aux conditions physico-chimiques du milieu aquatique (anoxie, température > 28 °C...), sont à l'origine d'une importante production de méthylmercure dans les eaux situées sous l'oxycline (figure 4) : la concentration maximale dans la fraction dissoute de la colonne d'eau (< 0,45 µm), à environ - 20 m de profondeur, est proche de 0,5 ng/L, ce qui correspond à 25 % du Hg total [20]. À titre de comparaison, les valeurs moyennes déterminées dans les rivières situées en amont du barrage et dans les couches superficielles oxygénées sont de 0,02 ng/L, soit moins de 1 % du Hg total [18, 20]. Les études actuellement développées sur le site de Petit-Saut montrent que les biofilms qui ont colonisé la surface des troncs d'arbres immergés jouent un rôle important à l'égard

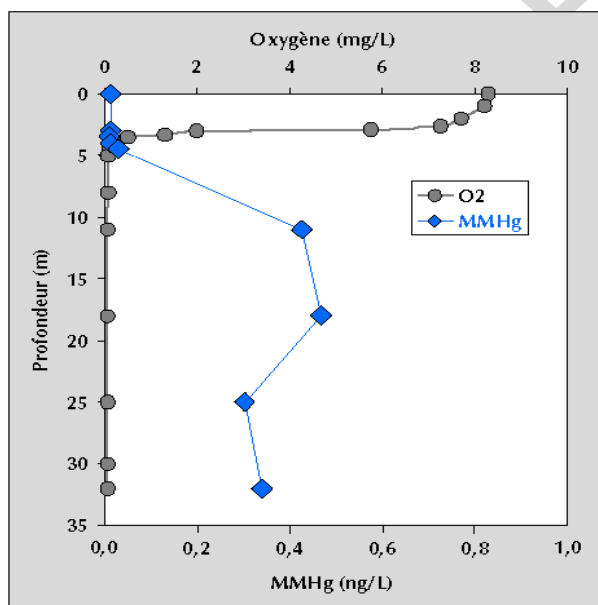


Figure 4. Profils verticaux de la concentration en oxygène (O₂) et du méthylmercure (MMHg) dans la colonne d'eau du barrage de Petit-Saut (d'après [18], modifié).

de la production de MMHg : plus de 1 milliard de m² serait ainsi recouvert par ces biofilms riches en bactéries¹. Les eaux du barrage utilisées pour alimenter les turbines proviennent des couches profondes de la retenue ; elles transfèrent d'importantes quantités de MMHg dans le fleuve Sinnamary et dans le système estuarien et les zones côtières adjacentes (figure 1). Les concentrations de MMHg mesurées à l'aval du barrage sont proches de 0,5 ng/L, soit environ 30 % de la teneur en Hg total [18, 20].

Bioamplification du méthylmercure le long des chaînes alimentaires aquatiques

La quantification des niveaux de bioaccumulation du mercure dans les espèces végétales et animales au sein des cours d'eau de Guyane met en évidence une très forte bioamplification. Elle conduit à des concentrations dans les poissons situés au sommet des réseaux trophiques très supérieures à la norme sanitaire de consommation de 0,5 µg Hg/g, sur la base du poids frais des échantillons musculaires, norme définie par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) et appliquée actuellement par la majorité des pays nord- et sud-américains.

La bioamplification est un processus naturel qui repose sur des transferts cumulatifs du MMHg entre les proies et les prédateurs [1, 21, 22] : le taux d'absorption de cette forme organique du mercure au travers de la barrière intestinale est proche de 100 %, alors qu'il est en général inférieur à 10, voire 5 %, pour le mercure inorganique (HgII) [22]. Cette forte capacité de transfert au travers des barrières épithéliale et membranaire n'est pas directement liée à la liposolubilité, comme cela est indiqué dans de nombreuses publications ; en effet, le coefficient de partage « octanol/eau » (K_{ow}) du MMHg est très faible puisqu'il est compris entre 0,07 pour l'espèce hydroxylée CH₃HgOH et 1,7 pour l'espèce neutre chlorée CH₃HgCl [23, 24]. Lors d'une exposition chronique, le MMHg est accumulé dans la quasi-totalité des organes du poisson, avec des concentrations comparables dans le foie, les reins, le cerveau et le muscle squelettique [21, 22], ce dernier représentant un vaste compartiment de stockage (> 60 % du poids de l'organisme entier). Notons que cet organotropisme du MMHg se différencie très nettement de celui des autres métaux : pour le cadmium par exemple, les concentrations dans le tissu musculaire sont toujours très faibles, voire négligeables, par rapport à celles qui sont mesurées dans les organes cibles que sont les reins et le foie [25].

La figure 5 illustre la bioamplification du mercure à partir des concentrations dans le muscle dorsal de 986 poissons de Guyane, appartenant à 35 espèces représentatives de 6 régimes alimentaires (herbivores, périphtophages, benthivores, omnivores, carnivores, piscivores) [26]. Les concentrations les plus élevées sont associées aux espèces piscivores (*Hoplias aimara*, *Acestrothynchus falcatus*...), situées en fin de réseau trophique, alors que les herbivores (*Mylius ternetzi*, *M. rhomboidalis*), à la base de la chaîne alimentaire des hétérotrophes, sont caractérisés

¹ Dominique et Muresan, communication non publiée.

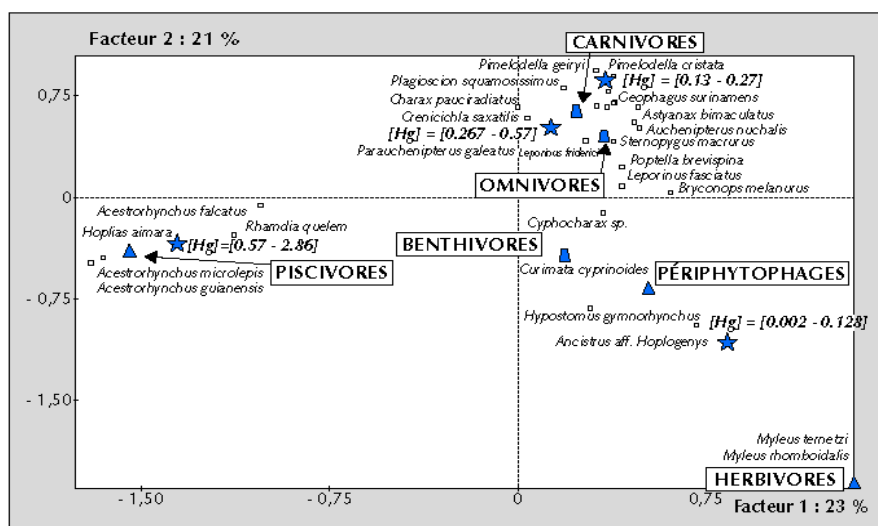


Figure 5. Analyse des correspondances à partir des concentrations de mercure (ng/g, pds frais) mesurées dans le muscle dorsal de 35 espèces de poissons d'eau douce de Guyane (□), séparées en quatre classes de taille égale (☆), représentatives de six régimes alimentaires (▲) (d'après [26] modifié).

par de très faibles niveaux de bioaccumulation dans le tissu musculaire : le rapport entre les concentrations extrêmes est supérieur à 700, la quasi-totalité des poissons piscivores capturés en Guyane se positionnant au-dessus de la norme de consommation de 0,5 µg Hg/g [26, 27].

Il est important de rappeler que les concentrations du mercure dans l'eau sont extrêmement faibles, proches du ng/L dans la fraction dissoute pour le Hg total et environ 100 fois plus faibles pour le MMHg. De tels niveaux, uniquement détectables par des procédures d'échantillonnage et d'analyse ultra-performantes [28, 29], ne présentent aucun risque direct pour l'homme (baignade, boisson). En revanche, par le jeu de bioconcentrations à la base des réseaux trophiques (bactéries, algues phytoplanctoniques) et de transferts le long des chaînes alimentaires, les facteurs de bioconcentration ($[\text{MMHg}]_{\text{muscle}}/[\text{MMHg}]_{\text{eau, fraction dissoute}}$) peuvent atteindre plusieurs dizaines de millions [17, 26].

Quels sont les risques toxicologiques pour les espèces aquatiques les plus contaminées ? Malgré l'abondance des publications scientifiques sur l'écotoxicologie du mercure au cours des deux dernières décennies, peu de travaux ont été réalisés dans des conditions d'exposition représentatives de celles qui se déroulent en milieu naturel, à savoir des apports de MMHg par la voie trophique et sur de longues durées. Chez un poisson d'eau douce (*Pimephales promelas*) contaminé pendant plusieurs mois par de la nourriture faiblement enrichie en MMHg, des impacts très significatifs ont été mis en évidence sur la reproduction, avec un retard important des périodes de pontes, une inhibition de la production hormonale et du développement gonadique ou encore une réduction du nombre d'alevins [30, 31]. Chez le poisson zèbre (*Danio rerio*), dont le génome a été récemment séquencé, les effets de la contamination trophique par le MMHg ont été analysés sur les niveaux d'expression d'une douzaine de

gènes dans trois organes (cerveau, foie, muscle squelettique dorsal) [32]. Les résultats sont particulièrement novateurs au regard de la connaissance des atteintes structurales et fonctionnelles du MMHg chez le poisson. Dans le cerveau, qui présente les plus fortes concentrations en MMHg en fin d'expérience, aucune modification significative des niveaux d'expression des gènes, déterminés par RT-PCR (*real-time polymerase chain reaction*), n'a été révélée par rapport aux poissons témoins, alors que les gènes sélectionnés étaient impliqués dans de nombreuses fonctions cellulaires : défense par rapport au stress oxydant, séquestration des métaux (métallothionéines), protéines d'efflux (ABC transporteurs), bioénergétique (enzymes mitochondriales), réparation de l'ADN, apoptose. Cette absence de réponse génétique peut expliquer les atteintes neurotoxiques générées par le MMHg : la contamination chronique du cerveau se heurterait à une incapacité de mise en place de réactions de défense face à la bioaccumulation du MMHg, réactions qui sont en revanche observées dans le foie et dans le tissu musculaire. Des effets précoces, dès 7 jours de contamination, ont été mis en évidence sur le muscle [32], alors que ce tissu était classiquement considéré comme un compartiment de stockage, sans véritables atteintes structurales et fonctionnelles [1].

Voies de contamination des populations humaines et niveaux d'imprégnation à l'échelle de la Guyane

Deux modalités d'exposition des populations humaines existent actuellement en Guyane : i) une exposition de type « profes-

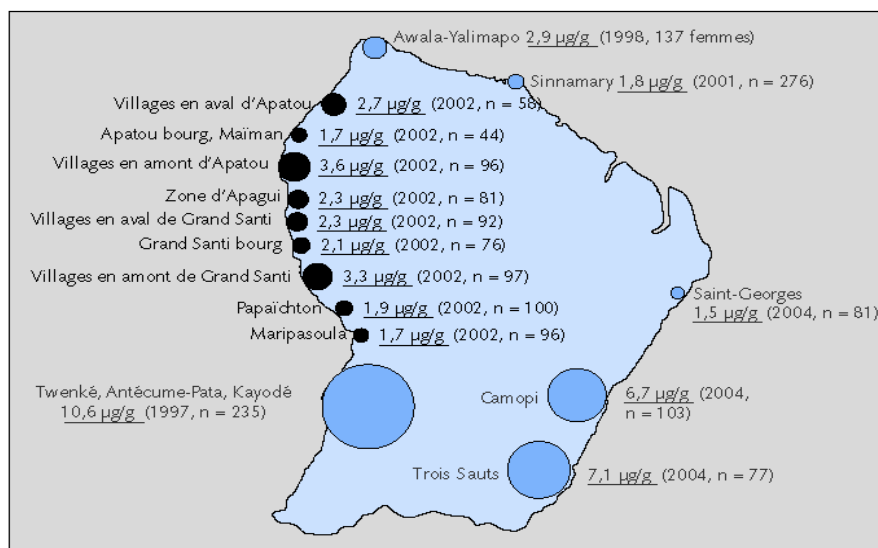


Figure 6. Représentation cartographique des niveaux d'imprégnation par le mercure (moyennes géométriques des concentrations mesurées dans les cheveux, µg Hg/g) des populations selon le lieu de résidence en Guyane (d'après [35]).
Entre parenthèses : date de l'enquête, n = effectif de la population échantillonnée.

sionnel », concernant les chercheurs d'or responsables du brûlage des amalgames sur les sites d'orpaillage et le personnel impliqué dans le raffinage du métal précieux au niveau des comptoirs d'or et des bijouteries. Elle repose sur une intoxication par inhalation de mercure élémentaire. Très peu de données sont disponibles sur les conditions d'exposition, qui revêtent un caractère le plus souvent aigu, et sur l'impact sanitaire ; ii) une contamination par la voie alimentaire, lors de la consommation des produits de la pêche, plus précisément des poissons situés en fin de réseau trophique. Il s'agit d'une exposition à caractère chronique, qui concerne potentiellement l'ensemble de la population guyanaise et, plus largement, du bassin amazonien [33]. Suite à la première enquête exploratoire réalisée en Guyane en 1994, reposant sur la collecte d'échantillons de cheveux sur environ 500 personnes et une dizaine de sites [34], des études plus approfondies sur les niveaux d'imprégnation des populations ont été mises en place jusqu'en 2004, coordonnées par l'Institut de veille sanitaire (InVS), en collaboration avec l'Institut national de la santé et de la recherche médicale (Inserm), la Cellule interrégionale d'épidémiologie (Cire) Antilles-Guyane et la direction de la Santé et du Développement social en Guyane (DSDS). La *figure 6* résume le bilan des données obtenues lors des enquêtes d'imprégnation sur les fleuves Maroni (1997 et 2002) et Oyapock (2004) et sur la zone de Sinnamary (2001) [35]. Les zones en amont des fleuves Maroni et Oyapock, qui correspondent aux lieux de résidence des communautés amérindiennes Wayana et Wayampi, présentent les niveaux d'imprégnation les plus élevés. Dans les trois villages du Haut-Maroni (Twenké, Kayodé, Antécume-Pata), la moyenne géométrique des concentrations du mercure dans les cheveux, déterminée sur environ 50 % de la population (235 échantillons), est de 10,6 µg/g [27] : 64 % des adultes et de 54 à 65 % des enfants,

selon les tranches d'âge si les enfants de moins de 1 an sont exclus (période d'allaitement), se situent au-dessus de la norme de 10 µg/g, définie par l'OMS en tant que valeur seuil au-delà de laquelle peut exister un risque d'atteinte neurologique chez l'enfant (voir paragraphe suivant). Les enquêtes nutritionnelles réalisées par l'InVS en 1997 dans ces trois villages [27] ont clairement démontré le rôle des apports de mercure *via* la consommation des poissons carnivores. Ces communautés amérindiennes, vivant dans des zones isolées, ont conservé des modes d'alimentation traditionnels fondés sur la pêche et la chasse : chez les adultes, environ 300 g de chair de poissons sont consommés quotidiennement. Les quantités de mercure ingérées hebdomadairement étaient supérieures pour toutes les classes d'âge à l'apport tolérable défini par l'OMS en 1989 de 3,3 µg Hg/kg de masse corporelle (*tableau 1*). Le dosage du mercure dans les poissons consommés par les Amérindiens montre que seulement quatre espèces carnivores/piscivores contribuent à 75 % des quantités de mercure ingérées par les populations du Haut-Maroni [27]. Sur le fleuve Oyapock, les niveaux d'imprégnation des populations amérindiennes vivant à Trois-Sauts sont comparativement plus faibles (7,1 µg Hg/g – *figure 6*) alors que leur mode de vie est comparable à celui des Wayanas. Cette différence peut être expliquée par les concentrations de mercure dans les poissons : une étude comparative des niveaux de contamination de l'espèce piscivore *H. aimara*, choisie en tant qu'indicateur de la bioamplification du MMHg à l'échelle de l'ensemble des zones habitées de la Guyane, indique des écarts du même ordre de grandeur que ceux déterminés dans les cheveux².

² Maury-Brachet et Boudou, communication non publiée.

Tableau 1. Quantités moyennes de mercure ingérées ($\mu\text{g Hg}$ par individu et par semaine) par la communauté amérindienne Wayana (villages du Haut-Maroni, Guyane française), en fonction des classes d'âge et du sexe, au-delà de 14 ans (d'après [27] modifié).

Classes d'âge	Mercure ingéré ($\mu\text{g}/\text{indiv.}/\text{semaine}$)
< 1 an	8
1 à 3 ans	46
3 à 6 ans	101
7 à 10 ans	192
10 à 14 ans	264
15 à 25 ans	<i>hommes</i> 335
15 à 25 ans	<i>femmes</i> 289
25 à 45 ans	<i>hommes</i> 429
25 à 45 ans	<i>femmes</i> 289
> 45 ans	<i>hommes</i> 210
> 45 ans	<i>femmes</i> 204

Ainsi, en accord avec les données recueillies en Amazonie brésilienne [33], la consommation des poissons situés au sommet des réseaux trophiques aquatiques représente en Guyane la voie majoritaire de contamination des populations par le MMHg. Notons que les analyses réalisées sur des échantillons de gibier (singes, oiseaux, cochons bois...) montrent de faibles bioaccumulations, hormis pour les espèces terrestres directement connectées aux chaînes alimentaires aquatiques (caïmans, par exemple) [27].

Effets sanitaires du mercure sur les populations humaines

Le développement des activités d'orpaillage en Guyane française et dans toute l'Amazonie a pour conséquence l'augmentation des circonstances d'exposition des populations humaines au mercure et ses composés. Rappelons que deux formes essentielles d'exposition cohabitent : professionnelle ou environnementale aux vapeurs de mercure élémentaire à proximité des sites d'extraction ou de raffinage de l'or et ingestion de MMHg par voie alimentaire lors de la consommation de poissons des fleuves et des estuaires. Les signes de toxicité liés à ces expositions diffèrent selon la forme chimique du métal, mais il est bien évident que dans de nombreuses populations d'Amazonie, les familles d'orpailleurs par exemple, les deux types d'exposition sont présents.

Exposition aux vapeurs de mercure chez les orpailleurs, les raffineurs et les populations vivant à proximité

Des études conduites chez les orpailleurs, les personnes chargées du raffinage et du travail de l'or (bijoutiers) ou parmi les populations vivant au voisinage des sources de vapeurs de mercure au Brésil ou au Surinam [36-39] ont mis en évidence l'existence d'une exposition aux vapeurs de mercure non négligeable dans ces groupes de populations. Chez les orpailleurs, elle est particulièrement importante ($27,5 \mu\text{g/g}$ créatinine d'excrétion urinaire de mercure en moyenne, avec une grande variabilité, chez des orpailleurs du Surinam ; jusqu'à $79 \mu\text{g/g}$ créatinine chez des raffineurs au Brésil), en raison d'une manipulation directe du mercure (contact cutané) et de l'inhalation lors du brûlage et du raffinage de l'amalgame. Rappelons que la norme biologique pour les travailleurs, proposée par l'*American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH)*, est actuellement de $35 \mu\text{g/g}$ créatinine [40]. À notre connaissance, aucune étude d'exposition similaire n'a été conduite en Guyane française, un fait dû en partie au contexte particulier de l'exploitation aurifère dans cette région, comprenant essentiellement des chantiers d'orpaillage (environ 200 en 2000) dont la majorité sont des chantiers illégaux ou employant des clandestins [41]. Mentionnons que des études sont en cours au niveau des comptoirs d'or implantés dans la ville de Cayenne.

Une intoxication forte par des vapeurs de mercure entraîne signes respiratoires et fièvre (pneumonie chimique) semblables à ceux d'une grippe, pouvant être mortels en l'absence de traitement, accompagnés éventuellement de manifestations gastro-intestinales, de douleurs musculaires et d'une atteinte rénale. L'intoxication chronique par le mercure métallique se manifeste par des atteintes du système nerveux central (tremblements, troubles du caractère, pertes de mémoire...), du système nerveux périphérique (troubles sensitifs dans les mains et les pieds ; constriction du champ visuel...), par des lésions rénales glomérulaires et tubulaires, parfois accompagnées de gingivite ou stomatite [40]. Le symptôme le plus caractéristique de l'intoxication chronique au mercure élémentaire est le tremblement (doigts, paupières, langue et lèvres puis membres), entraînant une modification caractéristique de l'écriture. D'autres atteintes plus difficiles à mettre en évidence ont néanmoins été évoquées : atteinte de la fonction de reproduction, du système immunitaire, ou risque de cancer. Ces effets ont été observés dans des populations de travailleurs exposées aux vapeurs de mercure dans des secteurs professionnels autres que l'orpaillage, comme les mines de mercure ou la production de soude caustique et de chlore.

Des équipes brésiliennes ont essayé d'établir un bilan de santé dans certaines populations de *garimpeiros* en Amazonie [42]. Cette évaluation révèle une fréquence importante de maladies parasitaires, de paludisme et d'anémie. Certaines atteintes plus spécifiques (irritabilité, pertes de mémoire, signes cutanés...) sont plus fréquentes chez les orpailleurs ayant exercé le plus grand nombre d'années. Toutefois, à notre connaissance, aucune étude épidémiologique spécifiquement orientée vers les expositions professionnelles au mercure dans cette région n'a actuellement été publiée.

Effets sanitaires liés à l'exposition au méthylmercure

La forte neurotoxicité du MMHg chez l'homme est connue depuis le début des années 1950. L'intoxication chronique de la population de Minamata, suite à la consommation de poissons contaminés, puis l'intoxication accidentelle par la consommation de semences traitées qui a eu lieu en Irak dans les années 1970, ont également permis de mettre en évidence la

sensibilité particulière du fœtus à cette toxicité [43]. En effet, si des atteintes cliniques du système nerveux central de l'adulte (paressthésie, réduction du champ visuel, baisse de l'acuité auditive, troubles de l'équilibre et de la marche...) peuvent être observées pour des niveaux d'exposition de l'ordre de 60 µg/g de Hg total dans le cheveu, des effets chez l'enfant suite à une exposition *in utero* sont décelables à des niveaux d'exposition bien inférieurs.

Études chez l'adulte

Les études épidémiologiques menées en Amazonie brésilienne chez des adultes ont montré des relations dose-effet entre le niveau d'exposition au MMHg et des baisses de performances sur des tests mesurant la coordination et la rapidité des mouvements fins, et la perte de sensibilité aux contrastes visuels [44]. Ces altérations neurologiques peuvent s'observer dès une exposition de l'ordre de 6 µg/g dans le cheveu et évolue selon un *continuum* jusqu'aux signes cliniques graves observés lors d'intoxications fortes. Des effets de l'exposition au mercure sur l'auto-immunité ont récemment été observés dans trois groupes de populations au Brésil, certaines riveraines de sites d'orpaillage et d'autres plus éloignées [45].

Études chez l'enfant

Les nombreuses investigations mises en place dans les populations de Minamata et d'Irak ont permis de proposer des relations dose-réponse entre le niveau d'exposition prénatale au méthylmercure et les atteintes neurologiques observées chez les enfants (encéphalopathie, altérations du tonus musculaire ou des réflexes ostéotendineux, retards à la marche ou au langage) [46, 47], relations qui continuent de servir de référence à l'OMS. On admet ainsi que des concentrations maternelles pendant la grossesse supérieures à 10 µg/g dans le cheveu sont susceptibles d'accroître le risque d'atteinte cérébrale de l'enfant, résultant en des perturbations du développement moteur telles qu'un retard d'apprentissage de la marche.

Grandes cohortes

Dans un souci d'évaluer des effets à des niveaux plus faibles que ceux observés à Minamata et en Irak, trois études de cohorte ont été lancées en Nouvelle-Zélande, aux îles Féroë et aux Seychelles, dont les populations sont consommatrices de poissons ou de mammifères marins. Ces études ont mis en place des évaluations longitudinales fines de l'impact sur le système nerveux central dans les domaines neuropsychologique (tests psychométriques mesurant différentes sphères du développement moteur, cognitif, sensoriel et du comportement), ou neurophysiologique (mesures électrophysiologiques de conduction nerveuse).

En Nouvelle-Zélande, 1 000 femmes ayant consommé plus de trois repas de poisson par semaine ont été sélectionnées parmi les 11 000 femmes qui ont accouché en 1978. Parmi elles, 73 avaient des concentrations de mercure dans le cheveu supérieures à 6 µg/g et ont été considérées « fortement exposées ». À l'âge de 4 ans, 31 enfants « fortement exposés » *in utero* ont été comparés à 31 enfants faiblement exposés, appariés sur l'âge et l'ethnie de la mère, la date et le lieu de naissance. Le groupe fortement exposé avait des performances plus faibles sur le

Denver Developmental Screening Test [48]. Un suivi à 6 ans utilisant des tests plus fins (*Weschler Intelligence Scale for Children*, *McCarthy scales for children abilities*, *Test of Language Development*) sur un plus grand nombre d'enfants a confirmé les observations initiales chez les enfants exposés au-delà de 6 µg/g *in utero*.

La cohorte des îles Féroë (archipel de l'Atlantique nord dépendant du Danemark) inclut 1 022 enfants nés en 1986-1987. L'exposition prénatale a été mesurée par la concentration de mercure dans le sang du cordon et dans le cheveu maternel (4,3 µg/g en moyenne). À l'âge de 7 ans, 917 enfants (90,3 % du groupe initial) ont participé à des examens détaillés (cliniques, neuropsychologiques et neurophysiologiques) pendant environ 5 heures. Une nouvelle évaluation a été proposée à l'âge de 14 ans, avec une forte participation également. Les résultats principaux mettent en évidence une baisse des performances dans les domaines de l'attention, du langage, de la mémoire verbale et, dans une moindre mesure, dans les temps de réaction et l'organisation visuospatiale. La concentration de mercure dans le sang du cordon semble être l'indicateur le plus sensible [49]. Les tests neurophysiologiques pratiqués à 7 et 14 ans ont l'avantage d'être indépendants de facteurs de confusion, comme le contexte socioculturel dont on connaît l'influence sur le développement psychomoteur de l'enfant. Ils ont permis de mettre en évidence des retards dans les potentiels évoqués au niveau du tronc cérébral, et une diminution dans la variabilité du rythme cardiaque [50]. Signalons que l'exposition moyenne des adolescents chez lesquels ces effets sont observés est de l'ordre de 1 µg/g de mercure dans les cheveux.

Aux Seychelles, environ 800 enfants ont été examinés à 6,5 mois, puis 19, 29 et 66 mois et récemment à l'âge de 8 ans. L'évaluation de l'exposition a été réalisée par la mesure du mercure dans le cheveu maternel (6,8 µg/g en moyenne). Aucun des tests pratiqués lors des premiers examens n'était associé à l'exposition au mercure. Lors de l'examen à l'âge de 8 ans, des tests semblables à ceux utilisés en Nouvelle-Zélande et aux Féroë ont été appliqués. Aucune association n'a été trouvée avec l'exposition au mercure [51].

Suite aux résultats des grandes études décrites précédemment sur l'impact de l'exposition prénatale au MMHg sur le développement psychomoteur de l'enfant, un groupe d'experts FAO/OMS³ a réévalué en 2003 la dose hebdomadaire tolérable provisoire (DHTP) établie une première fois en 1972, puis à deux reprises et confirmée en 1999 à 300 µg de mercure total par semaine (avec un maximum de 200 µg de MMHg) pour un homme de 60 kg (soit environ 3,3 µg/kg/sem de MMHg). Lors de sa 61^e session (juin 2003), le JECFA a abaissé la DHTP à 1,6 µg/kg/sem de MMHg, soit une division par 2 par rapport à la précédente évaluation. Cette nouvelle DHTP est dérivée du calcul d'une dose sans effet de 14 mg de Hg/kg dans les cheveux maternels estimée à partir des études des Féroë et des Seychelles et assortie d'un facteur d'incertitude total de 6,4 [52]. L'*Environmental Protection Agency* (EPA) aux États-Unis dès 1975, puis récemment le *National Research Council* américain, ont pris une

³ Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires (JECFA).

position encore plus prudente et proposent de limiter l'apport journalier de MMHg à 0,1 µg/kg de poids corporel. Il est important de souligner qu'aux États-Unis, sur la base des concentrations de mercure mesurées dans le cordon, plusieurs centaines de milliers d'enfants naissent tous les ans avec des niveaux de mercure supérieurs à 5,8 µg/L, niveau pour lequel des baisses de scores d'intelligence (QI) ont été constatées : une approche économique de cet impact du mercure indique une diminution significative de la productivité qui atteindrait 8,7 milliards de dollars annuellement [53].

Études en Amazonie

Comme indiqué précédemment, les évidences d'un impact dès les faibles doses d'une exposition au MMHg sur le développement neurologique et le système cardiovasculaire sont fortes. Certaines incertitudes subsistent quant aux raisons des résultats divergents entre les études des Îles Féroé et celles des Seychelles. Ils peuvent s'expliquer par des différences entre les méthodologies utilisées, les contextes socio-économiques, ou les autres expositions chimiques possibles. Le débat qui continue d'agiter le monde scientifique et les autorités de santé publique porte également sur le rapport risque-bénéfice de réglementations qui viseraient à limiter la consommation de poissons, dont on connaît les bénéfices nutritionnels par ailleurs, en particulier dans des populations pour lesquelles elle constitue une source majeure de protéines et d'acides gras essentiels, ce qui est le cas de nombreuses populations en Amazonie.

Les circonstances de l'exposition au MMHg en Amazonie sont particulières, puisqu'elles sont liées essentiellement à l'activité d'orpaillage et à ses conséquences directes ou indirectes sur la pollution, résultant en une contamination des populations de poissons de rivière. Toutefois, les difficultés méthodologiques et logistiques de mise en place des études dans cette région ont limité leur ampleur. La faible taille des populations concernées (ex : les Amérindiens de Guyane) exclut une étude de cohorte de naissances, comme ce fut le cas dans les travaux cités précédemment. Ces études sont donc toutes des approches transversales, évaluant des enfants d'âges différents. Les batteries de tests psychométriques validés dans les populations industrialisées sont inapplicables dans cette région, limitant ainsi souvent l'évaluation des performances aux domaines ne faisant pas intervenir le langage et les références culturelles. Enfin, les difficultés logistiques (déplacements, conditions météorologiques, manque d'électricité) ont limité également la variété des tests mis en œuvre.

Trois études réalisées dans cette région ont été publiées (tableau 2). Au Brésil et en Guyane, les niveaux d'exposition sont nettement supérieurs à ceux des populations exposées chroniquement ailleurs dans le monde. Les tests neuropsychologiques sont différents de ceux des autres études décrites auparavant. Ils cherchent à mesurer les performances motrices (*finger tapping*, *Mac Carthy leg coordination test*), les capacités de mémoire et d'attention (*Stanford-Binet bead memory*, *digit span tests*) ou d'organisation visuospatiale (*Stanford-Binet copying test*). En Guyane, un examen neurologique détaillé a également été organisé et en Équateur [54], ce sont les fonctions auditives qui ont été spécifiquement évaluées. Les études menées au Brésil sur le Rio

Tapajos [55] et en Guyane française [56], suivant des protocoles très semblables et des niveaux d'exposition comparables, donnent des résultats concordants : un léger déficit sur les scores des tests mesurant en particulier l'organisation visuospatiale et la motricité, en augmentation avec le niveau d'exposition au mercure. Les observations de nombreuses rotations dans les copies de dessin effectuées par les enfants guyanais sont compatibles avec une atteinte pariétale, une des cibles probables de l'action neurotoxique du MMHg. Les cibles identifiées dans ces études (attention, motricité, organisation visuospatiale) sont semblables aux observations faites aux Îles Féroé. D'autres domaines comme le langage et la mémoire verbale pourraient également être affectés mais n'ont pas été évalués.

Conclusion

En Guyane française, si les activités d'orpaillage jouent un rôle prépondérant en tant que source directe et/ou indirecte de mercure inorganique, le cycle biogéochimique de ce métal est extrêmement complexe. Les recherches conduites dans le cadre du Programme « Mercure en Guyane » ont apporté de nombreuses données sur les voies de transfert et les transformations des différentes formes chimiques du mercure ; plusieurs questions demeurent encore sans réponse, notamment l'importance quantitative de l'érosion des sols et des sédiments sur les apports de mercure dans les hydrosystèmes ; le devenir à moyen/long terme du mercure élémentaire provenant des résidus d'amalgamation, dans les sols et dans les cours d'eau ; la localisation et les mécanismes responsables de la méthylation du mercure dans les systèmes aquatiques. Seule une connaissance approfondie de l'ensemble des processus biogéochimiques et écotoxicologiques mis en jeu, à l'échelle de l'ensemble du territoire guyanais, permettra la mise en œuvre de politiques pertinentes en matière de protection de l'environnement et des populations humaines. Les niveaux d'exposition chronique auxquels sont soumises les populations amazoniennes sont parmi les plus élevés au monde et les évaluations faites sur les conséquences neurologiques pour les enfants sont en accord avec les effets attendus à ces niveaux. À l'heure actuelle, les investigations publiées restent peu nombreuses compte tenu des difficultés d'accès à beaucoup de ces populations, et les effets potentiels autres que neurotoxiques (rein, cardiovasculaire) n'ont pas été étudiés. Rappelons que les résultats récents obtenus sur les poissons, à partir d'approches biochimiques et génomiques sur différents compartiments tissulaires [30-32], démontrent l'intérêt et la nécessité de diversifier les recherches sur le modèle « mammifère », afin de disposer de nouveaux bioindicateurs performants au regard de la toxicité du MMHg chez l'homme, suite à des conditions chroniques d'exposition comparables à celles qui sont rencontrées en Guyane.

Dans les études disponibles, il n'a pas été observé de déficit neurologique grave, mais plutôt des signes d'atteinte neurologique précoce liés au niveau d'exposition au mercure. Seuls certains domaines du développement ont été explorés, compte tenu du contexte socioculturel différent de ceux pour lesquels ces tests avaient été conçus. Il est donc possible que d'autres sphères du développement soient également touchées. L'état des connais-

Les chercheurs d'or et la pollution par le mercure en Guyane française

Tableau 2. Description des études transversales sur l'association entre l'exposition prénatale au méthylmercure et le développement psychomoteur.

Pays (auteur, année)	Population (tranche d'âge)	Biomarqueur d'exposition	Niveau d'exposition	Effets mesurés	Résultats
Équateur (Counter, 1998)	21/36 enfants exposés (3-15 ans) 15 non-exposés	Sang de l'enfant au moment de l'exposition	$m_g = 16,2 \mu\text{g/L}$ (eq 4,4 $\mu\text{g/g}$ cheveu)	Tests audiométriques Potentiels évoqués auditifs (10 enfants exposés)	ns Association avec la latence inter-pics I-III (oreille gauche seulement)
Brésil (Grandjean, 1999)	354/420 enfants (7-12 ans)	Cheveu enfant	$m_g = 11,0 \mu\text{g/g}$	Tests neuropsychologiques : <i>tapping</i> des doigts test de dextérité de Santa Ana WISC-R Mémoire des chiffres	ns $\beta = -5,58$ $p = 0,001$ ns
		Cheveu mère (r = 0,80)	$m_g = 11,6 \mu\text{g/g}$	Tests de Stanford-Binet : copie de figures mémoire des figures mémoire des perles	$\beta = -3,40$ $p = 0,003$ $\beta = -1,23$ $p = 0,02$ ns
Guyane française (Cordier, 2002)	248/290 enfants examen neurologique (6 m-6 ans)	Cheveu enfant	$m_g = 10,2 \mu\text{g/g}$	Examen neurologique (Amiel-Tison)	Réflexes ostéotendineux accrus
	206/243 enfants tests neuropsych. (5-12 ans)	Cheveu mère (zone la plus exposée (r = 0,30))	$m_g = 12,7 \mu\text{g/g}$	Tests neuropsychologiques : <i>tapping</i> des doigts Tests de Stanford-Binet : cubes copie de figures mémoire des perles Tests de McCarthy : mémoire des chiffres (à l'endroit) coordination des jambes	ns $\beta = -2,98$ $p < 0,001$ ns ns $\beta = -3,72$ $p = 0,006$

m_g : moyenne géométrique ; β : coefficient de régression de \log_{10} Hg ($\beta < 0$: plus les concentrations de mercure dans les cheveux sont élevées, plus le score de développement est faible) ; p : degré de signification ; r : coefficient de corrélation.

sances actuel ne permet pas de dire si les effets observés sont réversibles, stables ou progressifs, mais pour les populations touchées, ils s'ajoutent à des conditions de vie difficiles et à d'autres problèmes sanitaires. ■

Remerciements

Les résultats relatifs aux aspects environnementaux ont été obtenus dans le cadre du Programme « Mercure en Guyane – Phases

I et II », lancé par le Centre national de la recherche scientifique (CNRS) et financé par le CNRS/PEVS **développer ce sigle**, la direction régionale de l'Environnement (Diren) Guyane, le FNS/ANR **développer ces sigles**, EDF et les fonds FEDER **développer ce sigle**. Les résultats relatifs aux aspects « Santé » proviennent des travaux menés en étroite collaboration avec la Cire Antilles-Guyane et la DSDS.

Références

- Wiener JC, Krabbenhoft DP, Heinz GH, Scheuhammer AM. Ecotoxicology of mercury. In : Hoffman J, Rattner BA, Burton GA, Cairns J, eds. *Handbook of Ecotoxicology*. Boca-Raton : CRC Press, 2002.
- Morel FMM, Kraepiel AML, Amyot M. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annu Rev Ecol Syst* 1998 ; 29 : 543-66.
- Ellis D. *Environments at risk : case histories of impact assessment*. Berlin : Springer-Verlag, 1989.

4. Bakir F, Damluji SF, Amin-Zaki L, Murtadha M, Khalidi A. Methylmercury poisoning in Iraq. *Science* 1973 ; 181 : 230-41.
5. United Nations Environment Programme (UNEP). *Global mercury assessment*. Geneva : UNEP Chemicals Report, 2002.
6. Veiga MM, Baker R, Bernaudat L, Beinhoff C. Mercury in artisanal goldmining and the global mercury project. *Urb Health Develop Bull* 2003 ; 6 : 12-20.
7. Lacerda LD, Salomons W. *Mercury from gold and silver mining : a chemical time bomb?*. Berlin : Springer, 1998.
8. Lacerda LD. Amazon mercury emissions. *Nature* 1995 ; 374 : 20-1.
9. Zonzon J, Prost G. *Atlas de Guyane*. Cayenne : Servedit, 1997.
10. Roulet M, Lucotte M, Farella N, et al. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. *Water Air Soil Pollut* 1999 ; 112 : 297-313.
11. Roulet M, Grimaldi M. Le mercure dans les sols d'Amazonie. In : Carmouze JP, Lucotte M, Boudou A, eds. *Le mercure en Amazonie*. Paris : IRD éditions, 2001.
12. Guedron S, Grimaldi C, Chauvel C, Spadini L, Grimaldi M. Determination of mercury atmospheric origin in French guianese soils. *J Phys [E]* 2003 ; 107 : 585-8.
13. Gilmour CC, Henry E, Mitchell R. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. *Environ Sci Technol* 1992 ; 26 : 2281-7.
14. King JK, Kostka JE, Frisher ME, Saunders FM, Jahnke RA. A quantitative relationship that demonstrates mercury methylation rates in marine sediments are based on the community composition and activity of sulfate-reducing bacteria. *Environ Sci Technol* 2001 ; 35 : 2491-6.
15. Rudd JWM. Sources of methylmercury to freshwater ecosystems : a review. *Water Air Soil Pollut* 1995 ; 80 : 697-713.
16. Ullrich SM, Tanton TW, Abdrashitova SA. Mercury in the aquatic environment : a review of factors affecting methylation. *Crit Rev Environ Sci Technol* 2001 ; 31 : 241-93.
17. Charlet L, Boudou A. Cet or qui file un mauvais mercure. *Recherche* 2002 ; 359 : 52-9.
18. Boudou A, Maury-Brachet R, Coquery M, Durrieu G, Cossa D. Synergic effect of goldmining and damming on mercury contamination in fish. *Environ Sci Technol* 2005 ; 39 : 2448-54.
19. Richard S, Arnoux A, Cerdan P. Evolution in physicochemical water quality in the reservoir and downstream following the filling of Petit-Saut Dam (French Guiana). *Hydroecol Appl* 1997 ; 9 : 57-83.
20. Coquery M, Cossa D, Peretyahko T, Azemard S, Charlet L. Methylmercury formation in the anoxic waters of Petit-Saut reservoir (French Guiana) and its spreading in adjacent Sinnamary River. *J Phys [E]* 2003 ; 107 : 327-31.
21. Jackson TA. Mercury in aquatic ecosystems. In : Langston WJ, Bebianno MJ, eds. *Metal metabolism in aquatic environments*. London : Chapman & Hall, 1998.
22. Boudou A, Ribeyre F. Mercury in the food web : accumulation and transfer mechanisms. In : Sigel A, Sigel H, eds. *Metal ions in biological systems - Mercury and its effects on environment and biology*. New York : M. Dekker, 1997.
23. Mason R, Reinfelder JR, Morel FMM. Bioaccumulation of mercury and methylmercury. *Water Air Soil Pollut* 1995 ; 80 : 915-21.
24. Girault L, Boudou A, Dufourc EJ. Methylmercury interactions with phospholipid membranes as reported by fluorescence, ³¹P and ¹⁹⁹Hg NMR. *Biochim Biophys Acta* 1997 ; 1325 : 250-62.
25. Durrieu G, Maury-Brachet R, Girardin M, Rochard E, Boudou A. Contamination by heavy metals (Cd, Zn, Cu, Hg) of eight fish species in the Gironde Estuary (France). *Estuaries* 2005 ; (sous presse).
26. Durrieu G, Maury-Brachet R, Boudou A. Goldmining and mercury contamination of the piscivorous fish *Hoplias aimara* in French Guiana (Amazon basin). *Ecotox Environ Saf* 2005 ; 60 : 315-23.
27. Fréry N, Maury-Brachet R, Maillot E, Deheeger M, de Mérona B, Boudou A. Goldmining activities and mercury contamination of native Amerindian communities in French Guiana : key role of fish in dietary uptake. *Environ Health Perspect* 2001 ; 109 : 449-56.
28. Bloom NS. Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with cold vapour atomic fluorescence detection. *Can J Fish Aquat Sci* 1989 ; 46 : 1131-40.
29. Coquery M, Cossa D. Mercury speciation in the surface waters of the North sea. *Neth J Sea Res* 1995 ; 34 : 245-57.
30. Hammerschmidt CR, Sandheinrich MB, Wiener JG, Rada RG. Effect of dietary methylmercury on reproduction of fathead minnows. *Environ Sci Technol* 2002 ; 36 : 877-83.
31. Drevnick PE, Sandheinrich MB. Effects of dietary methylmercury on reproductive endocrinology of fathead minnows. *Environ Sci Technol* 2003 ; 37 : 4390-6.
32. Gonzalez P, Dominique Y, Massabuau JC, Boudou A, Bourdineaud JP. Comparative effects of dietary methylmercury on gene expression in liver, skeletal muscle, and brain of the zebrafish (*Danio rerio*). *Environ Sci Technol* 2005 ; 39 : 3972-80.
33. Lebel J, Roulet M, Mergler D, Lucotte M, Larribe F. Fish diet and mercury exposure in a riparian Amazonian population. *Water Air Soil Pollut* 1997 ; 97 : 31-44.
34. Cordier S, Grasmick C, Pasquier-Passelaigue M, Mandereau L, Weber JP, Jouan M. Imprégnation de la population guyanaise par le mercure : niveaux et sources d'exposition. *BEH* 1997 ; 14 : 59-61.
35. Quenel P, Cardoso T, Flamand C, et al. *Mercurie et Santé : enquêtes épidémiologiques sur les fleuves de Guyane. Journée scientifique « Mercurie en Guyane », AFSSSE-InVS, Alfortville, décembre 2004.*
36. Cleary D, Thornton I, Brown N, Kazantzis C, Delves T, Worthington S. Mercury in Brazil. *Nature* 1994 ; 369 : 613-4.
37. Jesus IM, Santos ECO, Brabo ES, Loureiro ECB, Mascarenhas AFS. Exposure to elemental mercury in urban workers and "garimpeiros" from Tapajós region, Para, Brazil. In : Barbosa JP, Melamed R, Villas-Boas R, eds. *Proceedings of the 5th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Rio de Janeiro*. 23-27 May 1999.
38. de Kom JFM, Van der Voet GB, de Wolff FA. Mercury exposure of maroon workers in the small scale goldmining in Suriname. *Environ Res* 1998 ; 77 : 91-7.
39. Malm O, Pfeiffer WC, Souza CMM. Main pathways of mercury in the Madeira river area, Rondônia, Brazil. In : *Proceedings of the Eighth International Conference on Heavy metals in the environment*. Edinburgh : CEP consultants, 1991.
40. Lauwerys RR. *Mercurie et dérivés organomercuriels*. In : *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*. 4^e édition. Paris : Masson, 2000.
41. Orru JF. Inventaire historique de l'activité d'orpaillage en Guyane française. In : Carmouze JP, Lucotte M, Boudou A, eds. *Le mercure en Amazonie. Rôle de l'homme et de l'environnement, risques sanitaires*. Paris : IRD éditions, 2001.
42. Santos EO. Enquêtes sanitaires et contaminations mercurielles en Amazonie brésilienne. In : Carmouze JP, Lucotte M, Boudou A, eds. *Le mercure en Amazonie. Rôle de l'homme et de l'environnement, risques sanitaires*. Paris : IRD éditions, 2001.
43. International Programme on Chemical Safety (IPCS). *Environmental Health Criteria 101, Methylmercury*. Geneva : World Health Organisation (WHO), 1990.
44. Mergler D, Lebel J. Les effets de l'exposition au méthylmercure chez les adultes. In : Carmouze JP, Lucotte M, Boudou A, eds. *Le mercure en Amazonie. Rôle de l'homme et de l'environnement, risques sanitaires*. Paris : IRD éditions, 2001.
45. Silva IA, Nyland JF, Gorman A, et al. Mercury exposure, malaria, and serum antinuclear/antinucleolar antibodies in amazon populations in Brazil : a cross-sectional study. *Environ Health* 2004 ; 3 : 1-11.

46. Marsh DO, Clarkson TW, Cox C, Myers GJ, Amin-Zaki L, Al-Tikriti S. Fetal methylmercury poisoning : Relationship between concentration in single strands of maternal hair and child effects. *Arch Neurol* 1987 ; 44 : 1017-22.
47. Cox C, Clarkson TW, Marsh DO, Amin-Zaki L, Al-Tikriti S, Myers GJ. Dose-response analysis of infants prenatally exposed to methylmercury : an application of a single compartment model to single-strand hair analysis. *Environ Res* 1989 ; 49 : 318-32.
48. Kjellström T, Kennedy P, Wallis S, *et al.* *Physical and mental development of children with prenatal exposure to mercury from fish. Report N° 3642.* Solna (Sweden : National Swedish Environmental Protection Board, 1989.
49. Grandjean P, Weihe P, White RF, *et al.* Cognitive deficit in 7-year-old children with prenatal exposure to mercury. *Neurotoxicol Teratol* 1997 ; 19 : 417-28.
50. Murata K, Weihe P, Budtz-Jorgensen E, Jorgensen PJ, Grandjean P. Delayed brainstem auditory evoked potential latencies in 14-year-old children exposed to methylmercury. *J Pediatr* 2004 ; 144 : 177-83.
51. Myers GJ, Davidson PW, Cox C, *et al.* Prenatal methylmercury exposure from ocean fish consumption in the Seychelles child development study. *Lancet* 2003 ; 361 : 1686-92.
52. Agence française de sécurité sanitaire des aliments (Afssa). *Avis relatif à la réévaluation des risques sanitaires du méthylmercure liés à la consommation des produits de la pêche au regard de la nouvelle dose hebdomadaire tolérable provisoire (DHTP).* Saisine n°2003-SA-0380, 16 mars 2004. Maisons-Alfort : Afssa, 2004.
53. Trasande L, Landrigan PJ, Schechter C. Public health and economic consequences of methylmercury toxicity to the developing brain. *Environ Health Perspect* 2005 ; 113 : 590-6.
54. Counter SA, Buchanan LH, Laurell G, Ortega F. Blood mercury and auditory neuro-sensory responses in children and adults in the Nambija gold mining area of Ecuador. *Neurotoxicol* 1998 ; 19 : 185-96.
55. Grandjean P, White R, Nielsen A, Cleary D, de Oliveira-Santos E. Methylmercury neurotoxicity in Amazonian children downstream from gold mining. *Environ Health Perspect* 1999 ; 107 : 587-91.
56. Cordier S, Garel M, Mandereau L. Neurodevelopmental investigations among methylmercury-exposed children in French Guiana. *Environ Res* 2002 ; 89 : 1-11.

ANNEXE II

ARTICLE IN PRESS



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

Science of the Total Environment xx (2005) xxx–xxx

**Science of the
Total Environment**
An International Journal for Scientific Research
into the Environment and its Relationship with Humankind
www.elsevier.com/locate/scitotenv

Mercury distribution in fish organs and food regimes: Significant relationships from twelve species collected in French Guiana (Amazonian basin)

Maury-Brachet Régine, Durrieu Gilles, Dominique Yannick, Boudou Alain *

Laboratoire d'Ecophysiologie et Ecotoxicologie des Systèmes Aquatiques (LEESA), UMR CNRS 5805, Université Bordeaux I, Place Dr Peyneau, 33120 Arcachon, France

Received 18 October 2004; received in revised form 2 August 2005; accepted 26 September 2005

Abstract

Within a multidisciplinary research programme set up in French Guiana (Amazonian basin), twelve fish species from six food regimes were collected from the upper part of the Maroni River in order to analyze mercury (Hg) distribution in six organs (gills, liver, kidneys, skeletal muscle, stomach, and intestine) and to look for a relationship between Hg organotropism and food regimes. As many studies have shown, mercury biomagnification leads to extremely marked differences in muscle accumulation levels: the average ratio between extreme concentrations measured in piscivorous and herbivorous species was almost 500. A first principal component analysis on primary Hg concentration variables showed that biomagnification had a marked effect, masking differences between Hg distribution in the organs according to fish species and their food regimes. In order to avoid this, we determined ratios between Hg concentrations measured in the different organs and in the skeletal muscle, considered as the reference tissue for biomagnification effects. A new principal component analysis using these normalized values, in conjunction with a Ward's hierarchical clustering method, revealed that there is a link between Hg organotropism and the food regimes, with comparatively high $[Hg]_{gills}/[Hg]_{muscle}$ ratios for the herbivorous species; high $[Hg]_{intestine-liver-kidneys}/[Hg]_{muscle}$ ratios for the benthivorous and periphytophagous species, and, in contrast, ratios of less than 1 in the different organs for the piscivorous and omnivorous species. Our determinations of methylmercury (MMHg) percentages in the food consumed by the fish (aquatic macrophytes, terrestrial material from the river banks, biofilms, benthic invertebrates, fish muscle tissues), according to the different food regimes (herbivorous, periphytophagous, benthivorous, omnivorous, carnivorous, piscivorous), showed that this criterion can account for the differences in Hg distribution in the fish organs. For instance, the periphytophagous and benthivorous fish species ingest biofilms and small benthic invertebrates with quite low MMHg burdens (18% and 35 to 52% of Hg_{total}, respectively). The highest $[Hg]_{organs}/[Hg]_{muscle}$ ratios were observed for the liver and kidneys, the two principal target organs for inorganic Hg in fish. On the other hand, the piscivorous species ingest a large amount of fish of varying size, with high MMHg percentages in their muscle tissue (nearly 80%); Hg organotropism is characterized by high MMHg concentrations in the skeletal muscle and comparatively low $[Hg]_{organs}/[Hg]_{muscle}$ ratios.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Fish; French Guiana; Organs; Food regimes; Principal component analysis

* Corresponding author. Tel.: +33 5 56 22 39 21; fax: +33 5 56 54 93 83.

E-mail address: a.boudou@epoc.u-bordeaux1.fr (B. Alain).

ARTICLE IN PRESS

2

M.-B. Régine et al. / Science of the Total Environment xx (2005) xxx–xxx

1. Introduction

In freshwater ecosystems (rivers, lakes), fish play a key role in the distribution of mercury between the different biotic compartments. They represent a wide variety of trophic levels, from strictly herbivorous species to carnivorous species of the third or fourth order, and occupy virtually all ecological niches (demersal, benthopelagic and pelagic species). Mercury biomagnification along the foodwebs, principally based on cumulative transfers of the methylated form of the metal (monomethylmercury, MMHg), can lead to extremely high concentrations in piscivorous species at the top of the trophic networks (Boudou and Ribeyre, 1996; Morel et al., 1998; Wiener et al., 2003) and to considerable mercury burdens in the whole fish biomass. For example, mass balance determination for total Hg and MMHg in the Little Rock Lake (Wisconsin, USA) shows that among the different biotic pools (seston, zooplankton, fish), the amount of mercury accumulated in fish is equivalent to about 65% of the total mercury estimated in the water column; for MMHg, the amount in fish is 4.7 times greater than in the whole water compartment (Watras et al., 1994).

It is widely recognised that the accumulation of mercury in fish is mainly from diet (Hall et al., 1997; Wiener et al., 2003), but the contribution from the water, via respiration at the gill barrier level, can vary, depending on numerous environmental parameters which control MMHg production and bioavailability in aquatic systems, and also on the fish species studied and seasonality (Downs et al., 1998). In French Guiana, the main mercury sources originate from gold-mining practices (Boudou et al., 2005; Charlet and Boudou, 2002). Total Hg concentrations measured in the dissolved fraction of the river waters are low, between 1 and 10 ng/L, with the exception of zones very close to the goldmining sites. The mercury discharges from goldmining activities are a combination of inputs at source of elemental Hg (Hg) at the mining sites, where the amalgamation technique is used for gold extraction, and the release into the water of eroded soils naturally enriched with mercury (Roulet et al., 1999). MMHg concentrations in the dissolved fraction of the water represent less than 5% of total Hg, except in aquatic zones where inorganic Hg methylation is more intense (anoxic layers within the hypolimnion of natural or artificial reservoirs, floodplains, root zones of floating macrophytes, ...) (Coquery et al., 2003; Guimarães et al., 1998; Roulet et al., 2000).

Virtually all data relating to the quantification of mercury bioaccumulation levels in fish are based on

determinations on the skeletal muscle tissue since, in terms of weight, this is the largest compartment (>60% fish body mass), it is easiest to access for sampling purposes, and in particular because it is most closely associated with the risks of human contamination via fish consumption: in most cases, only the muscle tissue is consumed, which is why safety limits are defined on the basis of mercury concentration in the muscle (500 ng/g, wet wt. or 2500 ng/g, dry wt.—WHO, 1990).

Mercury distribution in fish organs results from actions and interactions between three sets of ecotoxicological factors: (i) exposure conditions, notably the importance of uptake routes (water/ingested prey) and the chemical forms of the metal (inorganic mercury, Hg(II)/MMHg); (ii) physico-chemical characteristics of the biotopes (water and sediment compartments), affecting mercury chemical speciation and bioavailability and also physiological and biochemical functions of the living organisms; (iii) structural and functional properties of the different fish species which could affect uptake through the biological barriers at gut wall and gill levels, storage processes in tissues and cells and depuration/excretion mechanisms (Boudou and Ribeyre, 1996, 1997; Jackson, 1998; Wiener et al., 2003).

Within the same ecosystem, what differences are there between species in mercury bioaccumulation levels in the main fish organs? Is there a relationship between Hg organotropism and food regimes?

In order to answer these questions, a comparative field study was set up, based on twelve fish species from six food regimes, and on six organs: skeletal muscle, gills, liver, kidneys, stomach, and intestine. The fish were collected on the Maroni River in French Guiana, in a multidisciplinary research programme on the impact of goldmining on Hg chemical fate in freshwater systems and toxic effects on human populations (Charlet and Boudou, 2002; Cordier et al., 2002; Durrieu et al., 2004; Frery et al., 2001).

2. Material and methods

2.1. Biota sampling

Fishing campaigns were organized in 2001, in the upper part of the Maroni River, near Antecume Pata (Amerindian Wayana village), at the frontier between French Guiana and Suriname. This area is only accessible by pirogue or helicopter and access is controlled by prefectorial authorization. The Wayana people's way of life is organized around clearing, hunting, fishing

ARTICLE IN PRESS

M.-B. Régine et al. / Science of the Total Environment xx (2005) xxx–xxx

3

and gathering, which provide all their dietary needs. All the rivers in this area were affected by goldmining at the end of the 19th century and the beginning of the 20th century, and new goldmining activities have occurred upstream from the sampling site since 2000 in the watersheds of several small tributaries from Suriname.

Fishing expeditions were organized in close collaboration with native Amerindian fishermen. Different fishing techniques were used: nets, fish lines, rotenone poisoning. For each species, an initial selection was carried out in order to select homogeneous groups in regard to fish standard length. Twelve fish species (100 individuals) were retained (Table 1).

Fish were dissected on site with a clean stainless steel scalpel and Teflon dissecting forceps, and samples were collected from different organs: gills (whole arches); dorsal skeletal muscle (samples between 2 and 5 g, wet wt.) under the dorsal fin; liver (whole); stomach and intestine, after elimination of the gastric and intestinal contents (whole organs); kidneys (whole). The standard length (cm) and total fresh weight (g, fresh wt.) of each individual were measured (Table 1). Age determination using traditional techniques based on scales or otoliths was not carried out because temperature variations between seasons are minimal. Fish samples were frozen in the field using a generator-powered freezer and shipped from Cayenne to France under dry ice, with final storage in the laboratory at 20 °C.

Preliminary studies based on mercury measurements in several muscle samples taken from different parts of the fish indicated homogeneity of metal distribution in this tissue (data not shown) and therefore the muscle fragment collected was representative of the whole skeletal muscle compartment.

Six types of food regime were identified (Table 1), according to available bibliographic information (Keith et al., 2000; Le Bail et al., 2000; Planquette et al., 1996), data from local researchers (Jegu and de Merona, IRD—personal communications) and characterization of the stomach contents for a limited number of species: (i) strictly herbivorous, feeding exclusively on plants (macrophytes, phytoplankton algae) or terrestrial material from the river banks (leaves, flowers, fruits); (ii) periphytophagous, consuming periphyton or biofilms on hard substrates (rocks, submerged tree trunks, ...); (iii) benthivorous, ingesting organic detritus and small prey living in the sediment superficial layers; (iv) omnivorous, feeding on a variety of foods (vegetables, insect larvae, crustaceans, molluscs, ...) according to their availability; (v) carnivorous of different orders, eating animal prey (crustaceans, molluscs, insect nymphs, ...); (vi) piscivorous, capturing fish of varying size.

Samples from the main components of the food-webs were also collected during the fishing campaigns. Rooted aquatic macrophytes (Podostemaceae) were collected by hand and leave samples were dissected and stored in Teflon bottles. Terrestrial leaves and fruits from the river banks were also sampled. Biofilms were scraped from submerged tree trunks and rocks and transferred to Teflon bottles. Benthic invertebrates were collected using artificial substrates which were immersed for 15 days at three sites close to the fishing zones.

2.2. Mercury and methylmercury determination

Total Hg concentrations in the biological samples were determined by flameless atomic absorption spectrometry. Analyses were carried out automatically after

Table 1

Fish species, sample sizes, food regimes and average biometric parameters: fish standard length (cm) and body weight (g, fresh weight)

Species	Sample size	Food regime	Standard length (cm)	Body weight (g, fresh wt.)
<i>Myleus rubripinnis</i>	3	Herbivorous (H)	14.7 ± 1.7	153 ± 61
<i>Acnodon oligacanthus</i>	6		13.8 ± 1.1	94 ± 19
<i>Pseudancistrus barbatus</i>	9	Periphytophagous (Pe)	17.7 ± 0.9	147 ± 18
<i>Semaprochilodus varii</i>	8	Benthivorous (B)	24.8 ± 0.8	501 ± 49
<i>Platydoras costatus</i>	11		20.2 ± 0.9	231 ± 34
<i>Doras micropoeus</i>	8		26 ± 1.5	301 ± 51
<i>Leporinus friderici</i>	12	Omnivorous (O)	24 ± 0.9	313 ± 43
<i>Leporinus fasciatus</i>	3		21.8 ± 1.8	197 ± 42
<i>Potamotrygon hystrix</i>	4	Carnivorous (C)	32.3 ± 6.7	3245 ± 1635
<i>Ageneiosus brevifilis</i>	6	Piscivorous (P)	28.5 ± 2.1	325 ± 80
<i>Hoplias aimara</i>	23		55 ± 2.5	3952 ± 522
<i>Cynodon gibbus</i>	7		23.6 ± 1.5	151 ± 35

Data are means ± standard errors.

ARTICLE IN PRESS

4

M.-B. Régine et al. / Science of the Total Environment xx (2005) xxx xxx

drying by thermal decomposition at 750 °C, under an oxygen flow (AMA 254, Leco-France). MMHg was determined after KOH/methanol digestion at 75 °C followed by aqueous phase ethylation, separation by isothermal gas chromatography at 60 °C, electrothermal atomization (800 °C) and Hg⁰ detection by AFS (Tekran 2500) (Bloom, 1989). The accuracy of total Hg and MMHg determinations for each analytical batch was determined by the use of three certified reference materials: TORT-2, lobster hepatopancreas; DORM-2, dogfish muscle; and DOLT-2, dogfish liver, from the National Research Council of Canada. Values determined were consistently within the certified ranges (data not shown). Method precision of total Hg and MMHg determinations, estimated from five replicates, was 5% and 9%, respectively.

All biota concentrations were reported on a dry weight basis (45 °C over 2 days).

2.3. Data treatment

Principal component analysis (PCA) was used to describe the organ contamination levels of the twelve fish species collected, according to their food regimes. The PCA method (Jolliffe, 2002) is used to interpret the variance-covariance structure through a limited number of linear combinations of the original variables. The general objectives are dimension reduction and ease of interpretation. To this end, the design of the new variables (called principal component axes) as linear combinations of the original ones (Hg concentrations in the different organs) is such that the first new variables will preserve most of the information contained in all the original ones. The original variables, represented by arrows within the correlation circle, summarize the

correlations between the initial variables into the plane spanned by the first two principal component axes. A Ward's hierarchical clustering method was also used to identify species distribution according to the six food regimes on the PCA results. Computations were performed using the SPAD version 5.5 software (Decisia, France).

3. Results and discussion

For the twelve fish species, mercury concentrations measured in the six organs are given in Table 2. There were very marked differences in mercury bioaccumulation levels between species and food regimes. The average ratio between extreme values in the dorsal skeletal muscle was almost 500, where the lowest concentrations corresponded to the herbivorous species *Myleus rubripinnis* (13 ± 3 ng/g, dry wt.), and the highest to the piscivorous species, *Cynodon gibbus* (6141 ± 987 ng/g, dry wt.). All the piscivorous fish (3 species—36 individuals) were over the safety limit of 2500 ng/g (dry wt.). These results are in agreement with the biomagnification process and with the numerous data published on other French Guiana and Brazilian Amazon sites (Boudou et al., 2005; Durrieu et al., 2004; Malm et al., 1995; Roulet et al., 1999; Roulet and Maury-Brachet, 2001).

For all species, the average mercury bioaccumulation levels differed greatly between the different organs: for instance, very high mercury concentrations were observed in the liver of *S. varii* (15830 ± 3300 ng/g, dry wt.) and slightly less in the kidneys (2777 ± 1005 ng/g, dry 207 wt.), with average values in the other four organs ranging from 77 ± 5 in the gills to 419 ± 92 ng/g (dry wt.) in the intestine.

Table 2

Mercury concentrations (ng/g, dry wt.) in six organs of twelve fish species collected from the Maroni River (French Guiana)

Species	[Hg]muscle (ng/g, dry wt.)	[Hg]intestine (ng/g, dry wt.)	[Hg]stomach (ng/g, dry wt.)	[Hg]gills (ng/g, dry wt.)	[Hg]liver (ng/g, dry wt.)	[Hg]kidneys (ng/g, dry wt.)
<i>Myleus rubripinnis</i>	13 ± 3	ND	22 ± 6	5 ± 3	270 ± 63	100 ± 9
<i>Acnodon oligacanthus</i>	54 ± 9	66 ± 17	101 ± 23	55 ± 21	543 ± 156	359 ± 68
<i>Pseudancistrus barbatus</i>	104 ± 3	166 ± 18	93 ± 9	ND	1125 ± 178	48 ± 6
<i>Semaprochilodus varii</i>	396 ± 30	419 ± 92	414 ± 145	77 ± 5	15830 ± 3300	2777 ± 1005
<i>Platydoras costatus</i>	518 ± 62	380 ± 44	187 ± 22	79 ± 14	4030 ± 1243	2839 ± 655
<i>Doras micropoeus</i>	1252 ± 130	846 ± 245	583 ± 131	138 ± 13	7423 ± 958	11154 ± 2088
<i>Leporinus friderici</i>	1494 ± 460	391 ± 115	434 ± 111	140 ± 48	679 ± 224	902 ± 270
<i>Leporinus fasciatus</i>	1524 ± 246	ND	218 ± 19	106 ± 39	707 ± 210	1646 ± 602
<i>Potamotrygon hystrix</i>	815 ± 68	746 ± 175	381 ± 84	ND	3158 ± 1308	3547 ± 1520
<i>Ageneiosus brevifilis</i>	2672 ± 524	1531 ± 430	930 ± 233	668 ± 112	2235 ± 992	2639 ± 576
<i>Hoplias aimara</i>	5284 ± 661	1496 ± 200	1210 ± 186	1140 ± 56	8442 ± 1581	17466 ± 3756
<i>Cynodon gibbus</i>	6141 ± 987	1802 ± 225	3633 ± 1436	1299 ± 52	21900 ± 5778	11543 ± 3373

Data are means ± standard errors.

ARTICLE IN PRESS

M.-B. Régine et al. / Science of the Total Environment xx (2005) xxx–xxx

5

The comparative study of mercury organotropism for the twelve fish species and the six food regimes is markedly influenced by the biomagnification process. As shown in Fig. 1, a principal component analysis based on the logarithmic transformed initial Hg concentration variables, in order to adjust the distribution to normality, explains for more than 84% of the total variability. So, the projection on the plane spanned by the first two principal components explains the structure of the data with a very good classification power. The arrows within the correlation circle show similar relative "loadings" for each original variable on the first

principal component (Abscissa axis 1), which is directly linked to the biomagnification process: the lowest concentration values, in the two herbivorous species (*M. rubripinnis* and *A. oligacanthus*), are always concentrated in the left half-plane while the highest values, in the three piscivorous species (*C. gibbus*, *H. aimara* and *A. brevifilis*), are located on the extreme right of the right half-plane. The second principal component axis, despite its low contribution (9.5%), discriminates the three benthivorous species (*S. vari*, *P. costatus* and *D. micropoens*) from the two omnivorous species (*L. friderici* and *L. fasciatus*), associated respectively with

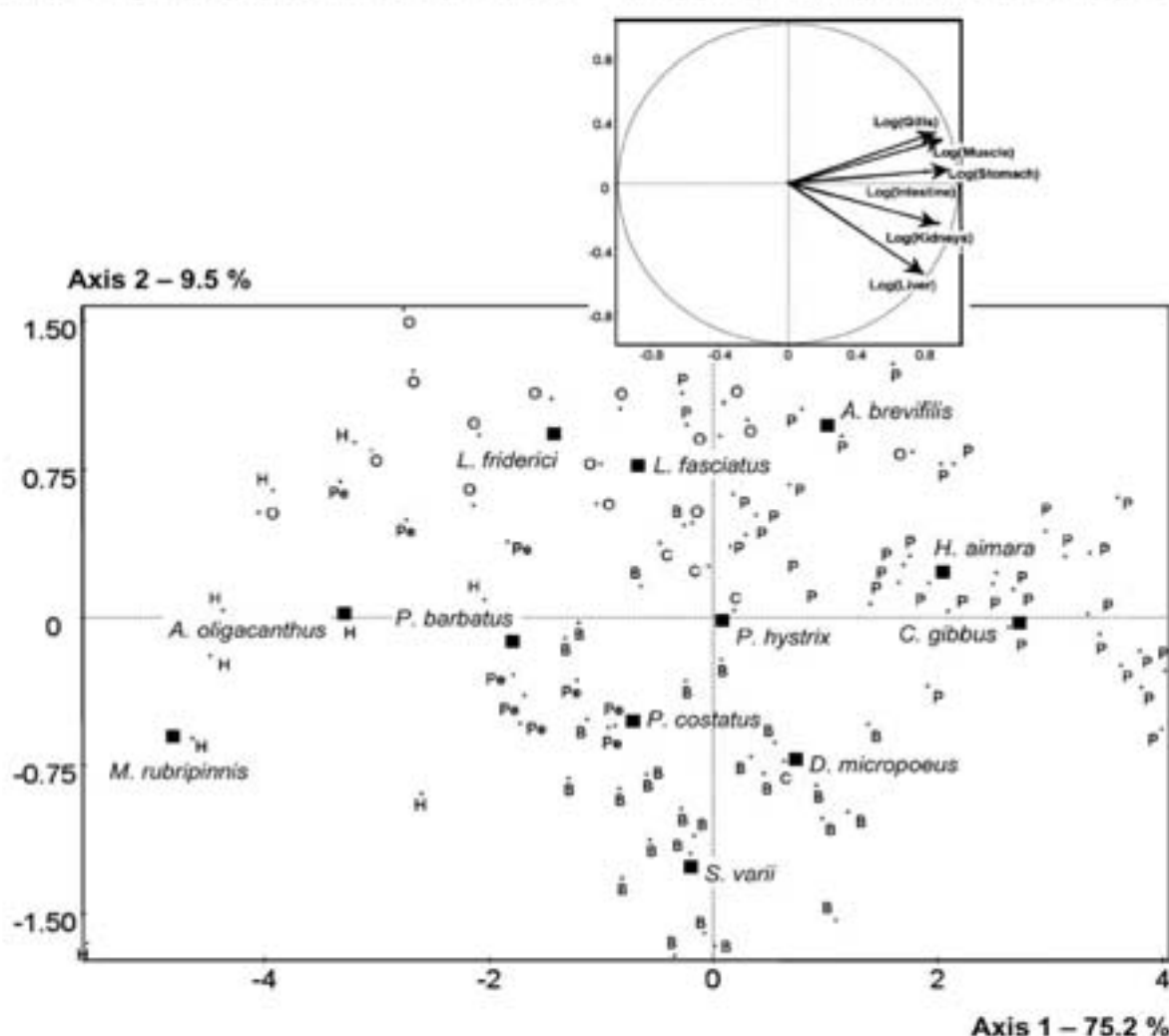


Fig. 1. Principal component analysis based on the logarithmic mercury concentration transformed variables in six organs (skeletal muscle, stomach, kidneys, liver, intestine, gills) of twelve fish species (see Table 1). Arrows in the correlation circle correspond to the logarithmic transformed variables ([Hg]organs). (●): individual values (100 fish); (■): fish species (12). H: herbivorous; Pe: periphytophagous; B: benthivorous; O: omnivorous; C: carnivorous; P: piscivorous.

ARTICLE IN PRESS

6

M.-B. Régine et al. / Science of the Total Environment xx (2005) xxx-xxx

the highest and lowest bioaccumulation levels in the liver, which is the most discriminating variable according to this axis. However, the wide scattering of individual fish into the plane spanned by the first two principal components, due to the effects of biomagnification on Hg accumulation levels in the organs, meant that we were unable to investigate in more detail the relationships between Hg distribution and food regimes.

In order to reduce the biomagnification effects, Hg concentrations were normalized using the ratios between Hg concentrations in the different organs and in the skeletal muscle, considered as a reference tissue

for the biomagnification effects (Boudou and Ribeyre, 1996, 1997; Wiener et al., 2003). A principal component analysis in conjunction with a Ward's hierarchical clustering method was carried out. The variables taken into account were the logarithmic transformation of the [Hg]organs/[Hg]muscle ratios, in order to adjust distribution to normality. If we restrict our computations to the first two principal components, which, in our case, maintain more than 70% of the variability, the results can be represented graphically with a good classification power (Fig. 2). According to the first axis, all the logarithmic transformed variables have the same discriminating power, whereas for the second axis, the

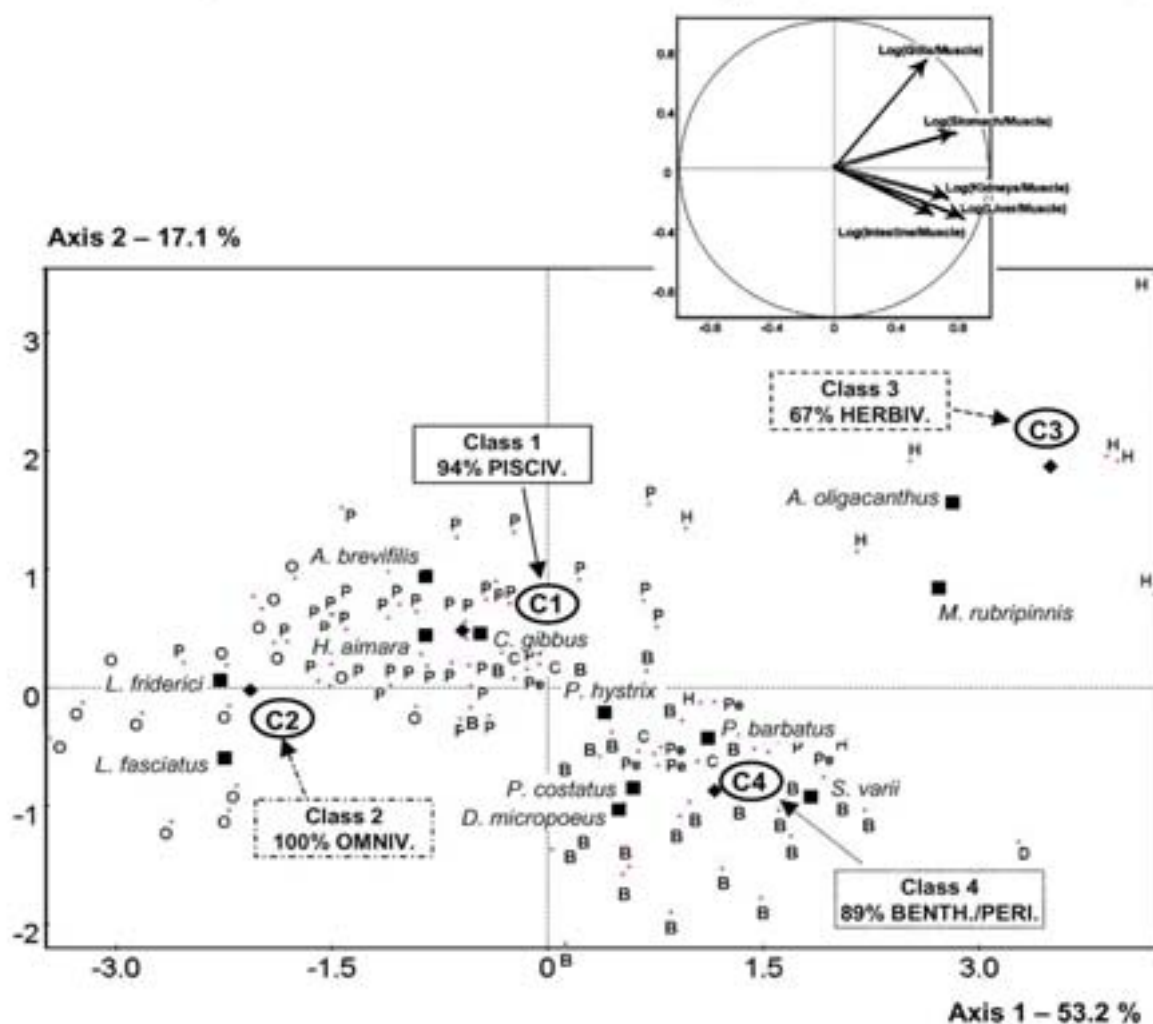


Fig. 2. Four classes Ward's hierarchical clustering results (C1, C2, C3 and C4 denoted by \blacklozenge) represented onto the principal component analysis results on the plane spanned by the first two principal component axis. Arrows in the correlation circle correspond to the logarithmic transformed variables ([Hg]organs/[Hg]muscle ratios). (●): individual values (100 fish); (■): fish species (12). H: herbivorous; Pe: periphytophagous; B: benthivorous; O: omnivorous; C: carnivorous; P: piscivorous.

ARTICLE IN PRESS

M.-B. Régine et al. / Science of the Total Environment xx (2005) xxx xxx

7

Log([Hg]gills/[Hg]muscle) contribution is much greater than the other variables.

The projections clearly discriminate graphically four groups of fish according to their food regimes, from left to right along the principal component 1 axis: omnivorous (O) and piscivorous (P), with the lowest values of the [Hg]organs/[Hg]muscle ratio; benthivorous (B) periphytophagous (Pe); and herbivorous (H), with the highest ratio values. Moreover, the principal component 2 axis clearly separates herbivorous from benthivorous and periphytophagous species. For instance, if we consider the [Hg]gills/[Hg]muscle variable, which is the most discriminatory on principal component 2 axis, *A. oligacanthus* and *S. varii* are associated respectively to high (0.9 ± 0.4) and low (0.2 ± 0.01) ratio values.

The Ward's hierarchical clustering method confirms the determination of four classes defined from the principal component analysis: C1, with 94% of piscivorous fish (*H. aimara*, *C. gibbus*, *A. brevifilis*); C2 with 100% of omnivorous fish (*L. friderici*, *L. fasciatus*); C3 with 67% of herbivorous fish (*A. oligacanthus*, *M. rubripinnis*); C4 with 89% of periphytophagous and benthivorous fish (*P. barbatus*, *P. costatus*, *D. micropoetus*, *S. varii*). Carnivorous fish (*P. hystrix*) were associated mainly to class C1 (only 4 individuals). Localization of the four classes on the plane spanned by the first two principal components shows that class C3 is characterized by relatively high levels for the [Hg]gills/[Hg]muscle and [Hg]stomach/[Hg]muscle ratios; class C4 by relatively high levels for the [Hg]intestine–liver–kidneys/[Hg]muscle ratios; classes C1 and C2 by low levels of the [Hg]organs/[Hg]muscle ratio.

This comparative study shows marked differences between mercury distribution in fish organs, based on the food regime of the species. Several factors may contribute to these differences. The structural and functional features of each fish species may modify the organotropism for similar exposure conditions. These effects may be felt at the biological barriers which control mercury ad- and absorption (gut wall for the trophic route; gill barrier for the direct route), during the transport processes in the circulatory system and transfers to the target organs, and may also depend on sequestration modalities at tissue and cell levels (e.g. Boudou and Ribeyre, 1997; Mason et al., 2000; Wiener et al., 2003). No data are available on these biotic factors for the twelve fish species studied. The MMHg content of food ingested by fish may also play a prominent part. Indeed, several experimental studies have shown that the ingestion of food artificially enriched with MMHg or inorganic Hg leads to different

organotropism in fish (Boudou and Ribeyre, 1985, 1997; Gonzalez et al., 2005; Simon and Boudou, 2001). MMHg ingestion gives rise to very high absorption rates through the gut wall barrier, close to 100% in some cases. This organic compound is transported via the blood, principally the red blood cells, to all organs and tissues and distribution in the different internal compartments produces high concentrations in the skeletal muscle, similar to those measured in the liver or brain. After fish exposure via the direct or trophic route, inter-organ transfers produce accumulations of MMHg in the skeletal muscle tissue, which acts as a receiver compartment with high storage capacities and slow depuration rates (Ribeyre and Boudou, 1984; Downs et al., 1998; Wiener et al., 2003).

Our determinations of MMHg percentages in the main food ingested by the twelve fish species from the Maroni River show low values in aquatic macrophytes and terrestrial plants (flowers and fruits from the river banks): 10 ± 3 and $9 \pm 2\%$, respectively. In the biofilms, the average MMHg relative burden is $28 \pm 4\%$. In benthic invertebrates (Ephemeroptera, Odonata, Trichoptera, Megaloptera), the min/max average values are 35/52%. In fish muscle from herbivorous (*M. rubripinnis*— $N=3$), benthivorous (*S. varii*— $N=3$), omnivorous (*L. friderici*— $N=3$) and piscivorous (*H. aimara*— $N=10$) species, the average values are 78 ± 5 , 73 ± 6 , 87 ± 7 and $90 \pm 8\%$, respectively. These results are in agreement with data from the Tapajos River (Amazon): 15% of total Hg in phytoplankton; 44% in zooplankton; >85% in all fish species (Roulet et al., 2000). Similar trends were obtained by Watras and Bloom (1992), Mason et al. (2000), Meili (1997) and Tremblay et al. (1996).

For the herbivorous fish species, our data show that the majority of their trophic supplies are in the inorganic form (>90%), with low total Hg (inorganic+organic) concentrations in plants at the bottom of the aquatic and terrestrial food webs (50 ± 3 and 16 ± 2 ng/g, dry wt., respectively). Estimates of absorption rates of this chemical form through the intestinal barrier of fish indicate levels of less than 10% (Boudou and Ribeyre, 1996; Wiener et al., 2003), which are in agreement with the low bioaccumulation levels observed in the six organs studied (Table 2). In parallel with the trophic exposure route, the direct route may also make a significant contribution to the small quantities of mercury measured in these herbivorous species, as the gill barrier provides an extensive interface with the surrounding water and also a rapid and significant storage compartment for inorganic Hg (Oliveira Ribeiro et al., 2002). These processes are in agreement with the

ARTICLE IN PRESS

preponderance of the [Hg]gills/[Hg]muscle ratio, characteristic of class C3 and herbivorous fish species (Fig. 2).

For the benthivorous–periphytophagous species, the absorbed metal is principally in the inorganic form (48% to 72%), with accumulation mainly in the liver and kidneys, the two principal target tissues for inorganic Hg. For the benthivorous species *S. varii* (Table 2), the high concentrations of mercury measured in the liver, around 15,000 ng/g (dry wt.), may have toxic impacts on this organ; however, as the mercury accumulated in the liver is for the most part in the inorganic form, it may be sequestered by metallothioneins, low molecular weight cytosolic proteins rich in cysteine (Fu et al., 1990; Gonzalez et al., 2005; Hogstrand and Haux, 1991). Our results from the principal component analysis in conjunction with a Ward's hierarchical clustering method show that the benthivorous–periphytophagous species (Class 4) are associated with high [Hg]intestine/[Hg]muscle ratios (Fig. 2). Several experimental studies have shown that the gut barrier of fish is able to accumulate high levels of mercury after ingestion of food artificially enriched with inorganic Hg; microautoradiograms after ingestion of inorganic ^{203}Hg show that the metal is uniformly distributed along the intestinal villi (Oliveira Ribeiro et al., 2002) and a significant proportion of inorganic Hg is adsorbed to the cell coat at the enterocyte surface (Ribeyre and Boudou, 1984). On the other hand, MMHg storage in the gut compartment is low compared with the amounts transferred to the circulatory system and the internal fish organs (Boudou and Ribeyre, 1985).

For the omnivorous, carnivorous and piscivorous species (classes C1 and C2), Hg burdens in the ingested prey are globally greater (higher trophic levels) and more MMHg enriched: MMHg percentages in prey consumed by these fish species are between 35% and 52% in benthic invertebrates and close to 80% in the muscle tissue of the different species analyzed. The trophic uptake would appear to be the predominant accumulation route, with comparatively high Hg concentrations in the skeletal muscle tissue, leading to low [Hg]organs/[Hg]muscle ratio values.

4. Conclusion

This study provides new information on mercury distribution in fish organs in relation to their food regimes with marked differences being observed between herbivorous, benthivorous/periphytophagous, and piscivorous/omnivorous species. Results were obtained from twelve species collected in the upper

part of the Maroni River in French Guiana, where the main sources of mercury are the direct and indirect effects of goldmining activities. Are these differences typical of tropical/equatorial freshwater ecosystems and mercury contamination from goldmining activities or are they present in all freshwater systems? Complementary studies will be set up on fish species collected from other sites, notably the North Quebec hydroelectric reservoirs (Canada), where the mercury sources, the physico-chemical characteristics of the biotopes and the structure and properties of the food webs are markedly different. Several fish organ samples will also be analysed from different rivers in the South-West of France (uncontaminated and contaminated sites).

Acknowledgements

We would like to thank the fishermen and André Cognat from the Antecume-Pata Wayana village for their technical and logistical support. This work was supported by the French National Scientific Research Center (CNRS/PEVS, "Mercury in French Guiana" research programme), the European Union (E.C. FEDER fund) and the French Ministry of the Environment (DIREN in French Guiana).

References

- Bloom NS. Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation followed by cryogenic gas chromatography with cold vapour atomic fluorescence detection. *Can J Fish Aquat Sci* 1989;46:1131–40.
- Boudou A, Ribeyre F. Experimental study of trophic contamination of *Salmo gairdneri* by two mercury compounds (HgCl_2 and CH_3HgCl) analysis at the organism and organ levels. *Water Air Soil Pollut* 1985;26:137–48.
- Boudou A, Ribeyre F. Mercury in the food webs: accumulation and transfer mechanisms. In: Sigel H, Sigel A, editors. *Mercury and its effects on environment and biology*. New York: Marcel Dekker; 1996. p. 289–319.
- Boudou A, Ribeyre F. Aquatic ecotoxicology: from the ecosystem to the cellular and molecular levels. *Environ Health Persp* 1997;105: 21–35.
- Boudou A, Maury-Brachet R, Coquery M, Durrieu G, Cossa D. Synergic effect of goldmining and damming on mercury contamination in fish. *Environ Sci Technol* 2005;39:2448–54.
- Charlet L, Boudou A. Cet or qui file un mauvais mercure. *La Recherche* 2002;359:52–9.
- Coquery M, Cossa D, Peretyazhko T, Azemard S, Charlet L. Methylmercury formation in the anoxic waters of the Petit-Saut reservoir (French Guiana) and its spreading in the adjacent Sinnamary river. *J Phys* 2003;107:327–31.
- Cordier S, Garel M, Mandereau L, Morcel H, Doineau P, Gosme-Seguret S, et al. Neurodevelopmental investigations among methylmercury-exposed children in French Guiana. *Environ Res* 2002;89:1–11.

ARTICLE IN PRESS

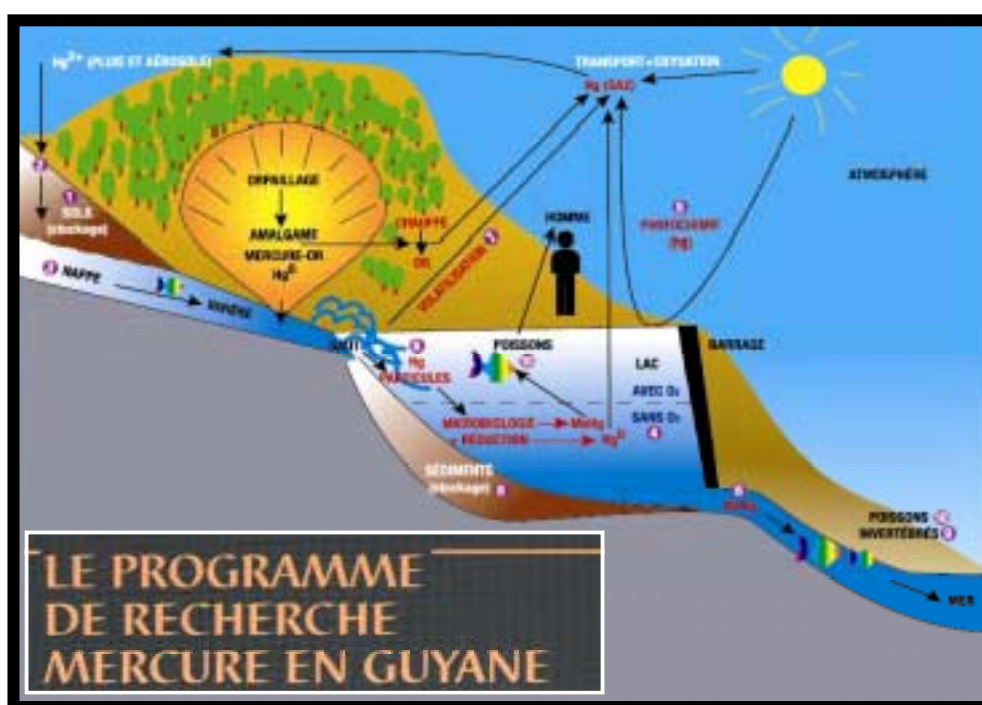
M.-B. Régine et al. / Science of the Total Environment xx (2005) xxx xxx

9

- Downs SG, MacLeod CL, Lester JN. Mercury in precipitation and its relation to bioaccumulation in fish: a literature review. *Wat Air Soil Pollut* 1998;108:149–87.
- Durrieu G, Maury-Brachet R, Boudou A. Goldmining and mercury contamination of the piscivorous fish *Hoplias aimara* in French Guiana (Amazon basin). *Ecotoxicol Environ Saf* 2004;60:315–23.
- Frery N, Maury-Brachet R, Maillot E, Deheeger M, De Merona A, Boudou A. Goldmining activities and mercury contamination of native Amerindian communities in French Guiana: key role of fish in dietary uptake. *Environ Health Perspect* 2001;109:449–56.
- Fu H, Steinebach OM, van der Hamer CJA, Balm PHM, Lock RAC. Involvement of cortisol and metallothionein-like proteins in the physiological responses of tilapia (*Oreochromis mossambicus*) to sublethal cadmium stress. *Aquat Toxicol* 1990;16:257–69.
- Gonzalez P, Dominique Y, Massabuau JC, Boudou A, Bourdineaud JP. Comparative effects of dietary methylmercury on gene expression in liver, skeletal muscle, and brain of the zebra fish (*Danio rerio*). *Environ Sci Technol* 2005;39:3972–80.
- Guimaraes JRD, Meili M, Malm O, Sousa Brito EM. Hg methylation in sediments and floating meadows of a tropical lake in the Pantanal, Brazil. *Sci Total Environ* 1998;213:165–76.
- Hall BD, Bodaly RA, Fudge RJP, Rudd JWM, Rosenberg DM. Food as the dominant pathway of methylmercury uptake by fish. *Water Air Soil Pollut* 1997;100:13–24.
- Hogstrand C, Haux C. Binding and detoxification of heavy metals in lower vertebrates with reference to metallothionein. *Comp Biochem Physiol* 1991;100C:137–41.
- Jackson TA. Mercury in aquatic ecosystems. In: Langston WJ, Bebianno MJ, editors. *Metal metabolism in aquatic environments*. London: Chapman & Hall; 1998. p. 97–159.
- Jolliffe IT. *Principal component analysis*. New-York: Springer-Verlag; 2002. 504 pp.
- Keith P, Le Bail PY, Planquette P. Atlas des poissons d'eau douce de Guyane. Tome 2, fasc. 1. Collection du Patrimoine Naturel 43: Paris; 2000. 286 pp.
- Le Bail PY, Keith P, Planquette P. Atlas des poissons d'eau douce de Guyane. Tome 2, fasc. 2. Collection du Patrimoine Naturel 43: Paris; 2000. 307 pp.
- Malm O, Branches FJP, Akagi H. Mercury and methylmercury in fish and human hair from the Tapajos river basin, Brazil. *Sci Total Environ* 1995;175:141–50.
- Mason RP, Laporte JM, Andres S. Factors controlling the bioaccumulation of mercury, methylmercury, arsenic, selenium and cadmium by freshwater invertebrates and fish. *Arch Environ Contam Toxicol* 2000;38:283–97.
- Meili M. Mercury in lakes and rivers. In: Sigel A, Sigel H, editors. *Mercury and its effects on environment and biology*. Metal Ions in Biological Systems. New York: Marcel Dekker; 1997. p. 21–51.
- Morel FMM, Kraepiel AML, Amyot M. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annu Rev Ecol Syst* 1998;29:543–66.
- Oliveira Ribeiro CA, Belger L, Pelletier E, Rouleau C. Histopathological evidence of inorganic mercury and methylmercury toxicity in the arctic charr (*Salvelinus alpinus*). *Environ Res* 2002;90:217–25.
- Planquette P, Keith P, Le Bail PY. Atlas des poissons d'eau douce de Guyane. Tome 1. Collection du Patrimoine Naturel 22: Paris; 1996. 430 pp.
- Ribeyre F, Boudou A. Experimental study of depuration processes in *Salmo gairdneri* after direct exposure with the two mercury compounds (HgCl₂ and CH₃HgCl): transfer analysis at organism and organ levels. *Environ Pollut* 1984;35:203–28.
- Roulet M, Lucotte M, Farella N, Serique G, Coelho H, Sousa Passos CJ, et al. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. *Water Air and Soil Pollut* 1999;112:297–313.
- Roulet M, Lucotte M, Guimaraes JRD, Rheault I. Methylmercury in water, seston and epiphyton of an Amazonian river and its floodplain, Tapajos river, Brazil. *Sci Total Environ* 2000;261:43–59.
- Roulet M, Maury-Brachet R. Le mercure dans les organismes aquatiques amazoniens. In: Carmouze JP, Lucotte M, Boudou A, editors. *Le mercure en Amazonie*. Paris: IRD; 2001. p. 204–71.
- Simon O, Boudou A. Direct and trophic contamination of the herbivorous carp *Ctenopharyngodon idella* by inorganic mercury and methylmercury. *Ecotox Environ Saf* 2001;50:48–59.
- Tremblay A, Lucotte M, Rheault I. Methylmercury in a benthic food web of two hydroelectric reservoirs and a natural lake of Northern Quebec (Canada). *Water Air Soil Pollut* 1996;91:255–69.
- Watras CJ, Bloom NS. Mercury and methylmercury in individual zooplankton: implications for bioaccumulation. *Limnol Oceanogr* 1992;37:1313–9.
- Watras CJ, Bloom NS, Hudson RJM, et al. Sources and fates of mercury and methylmercury in Wisconsin lakes. In: Watras CJ, Huckabee JW, editors. *Mercury pollution: integration and synthesis*. Boca Raton: Lewis Publ; 1994. p. 153–77.
- WHO (World Health Organization). *Environmental Health Criteria. Methylmercury* 1990, vol. 101. Geneva, Switzerland: WHO/IPCS; 1990.
- Wiener JG, Krabbenhoft DP, Heinz GH, Scheuhammer AM. Ecotoxicology of mercury. In: Hoffman DJ, Rattner BA, Burton GA, Cairns J, editors. *Handbook of ecotoxicology*. Boca Raton: Lewis Publ; 2003. p. 409–63.

ANNEXE III

PROGRAMME "MERCURE EN GUYANE" – PHASE II



Initié en 1997 par le CNRS/PEVS³³, le programme de recherche multidisciplinaire "Mercure en Guyane" a pour objectif d'étudier les principales composantes du cycle biogéochimique du mercure (Hg), depuis les sources du métal, d'origine naturelle et anthropique, jusqu'aux voies de transfert vers les populations humaines.

Les résultats obtenus au cours de la Phase I (1997-2002) ont mis en évidence le rôle prépondérant des activités d'orpaillage en tant que sources de mercure. Les rejets vers les systèmes aquatiques sont le fait de l'utilisation du Hg élémentaire (forme liquide et volatile du métal) lors de l'étape d'amalgamation sans recyclage, mais aussi de l'intense érosion des sols ferrallitiques et des dépôts alluvionnaires, "naturellement" enrichis en mercure au cours des temps géologiques (plusieurs millions d'années). Les études effectuées sur la composante biologique ont clairement démontré le rôle prépondérant de la bioamplification du mercure le long des chaînes alimentaires aquatiques, conduisant à des concentrations élevées, voire très élevées, dans les poissons carnivores, souvent supérieures à la norme de consommation établie sur la base des concentrations du Hg dans le muscle (0,5 µg/g, poids frais³⁴). Il est important de souligner que le mercure accumulé dans les poissons est quasi-exclusivement sous forme de méthylmercure (MeHg), l'espèce chimique la plus toxique pour les êtres vivants, dont la production est étroitement liée à l'activité de certaines bactéries présentes dans les milieux hypoxiques ou anoxiques³⁵ des systèmes aquatiques. Ainsi, les premières mesures effectuées dans les eaux anoxiques de la retenue du barrage hydroélectrique de Petit-Saut ont

³³ PEVS : Programme « Environnement, Vie et Sociétés » du CNRS, dirigé par Christian Lévêque.

³⁴ µg : millionième de gramme (10⁻⁶ g). Ces concentrations dans le muscle des poissons carnivores sont plusieurs millions de fois supérieures à celles mesurées dans l'eau, sur la base des données relatives au MeHg (quelques nanogrammes ou milliardièmes de gramme de Hg total par litre d'eau, le MeHg ne représentant que quelques % du Hg total alors que les mesures effectuées sur la majorité des espèces de poissons indiquent un pourcentage compris entre 80 et 100 % dans le tissu musculaire).

³⁵ hypoxiques : faibles concentrations de l'oxygène dans l'eau – anoxiques : milieux dépourvus d'oxygène.

montré de fortes concentrations en MeHg et l'exportation de cette forme chimique vers l'aval du fleuve Sinnamary.

La phase II du programme "Mercure en Guyane" (2003-2006), définie en continuité et étroite complémentarité avec les résultats acquis lors de la phase I, repose sur trois axes :

- Axe 1 : l'objectif est de réaliser un inventaire, à l'échelle globale de la Guyane, des niveaux de contamination des cours d'eau par le mercure et d'établir les liens avec les données disponibles sur la nature et les propriétés des bassins versants, les sites anciens et actuels d'orpaillage, les niveaux d'imprégnation des populations humaines (dosages du Hg dans les cheveux). Cet inventaire repose sur la collecte d'échantillons de sédiments des rivières (indicateurs du Hg transporté) et de poissons carnivores (aïmaras, indicateurs de la bioamplification du MeHg et des risques pour l'homme *via* la consommation des produits de la pêche). Un grand nombre de sites a été choisi au niveau des zones habitées sur les principaux cours d'eau de Guyane (Figure 5), les échantillonnages reposant sur une étroite collaboration avec les centres scolaires, les agents de santé, la Mission pour la création du Parc de la Forêt tropicale guyanaise, les associations, etc. Les données acquises permettront l'élaboration d'un outil cartographique (SIG), à des fins d'aide à la décision, en matière de gestion de l'environnement et de politique d'aménagement du territoire guyanais. Il pourra servir de support pour la mise en œuvre d'études locales complémentaires, en relation par exemple avec les niveaux de contamination définis sur le critère de risques sanitaires pour les populations humaines, permettant de déterminer les sources de mercure naturelles et anthropiques.

- Axe 2 : les recherches sont consacrées à l'étude biogéochimique et écotoxicologique du mercure le long du *continuum* "barrage de Petit-Saut/fleuve et estuaire du Sinnamary/zones côtières adjacentes". Elles étudient les conditions de formation et le devenir des différentes formes chimiques du mercure dans les compartiments "air/eau/biofilms/sédiments" et de recherchent les liens entre leur distribution et les processus de contamination des organismes aquatiques, *via* une approche intégrée des réseaux trophiques. Les vitesses de réactions de méthylation sont estimées au niveau des gradients d'oxydo-réduction par l'utilisation d'isotopes stables, ¹⁹⁹ et ²⁰²Hg. Les échanges de mercure entre l'air et l'eau sont évalués. Des études expérimentales sont également développées sur le site de Petit-Saut, afin d'étudier en conditions contrôlées le devenir du Hg⁰ dans les milieux aquatiques (simulation des apports de mercure générés par l'amalgamation) et les capacités de transfert vers les organismes (Figure 7). Enfin, le transfert, le devenir et la formation du méthylmercure dans la partie aval du Sinnamary, en particulier dans les sédiments de l'estuaire et des mangroves adjacentes, sont à l'étude.

- Axe 3 : l'objectif est de quantifier l'impact d'un site d'orpaillage en terme de flux de matières et de mercure vers les cours-d'eau récepteurs et l'atmosphère. Les études sont menées sur un site en phase d'installation (extension de la zone d'exploitation de la Mine Boulanger), et se dérouleront en trois étapes : (i) état des lieux, pour l'obtention de données géochimiques de base et des teneurs en mercure du bassin versant (sols, végétation, eau, sédiments), en distinguant des zones anciennement orpaillées et non orpaillées ; (ii) mise en route d'activités d'orpaillage, avec des méthodes ne faisant pas appel au mercure (exploitation "propre" en accord avec le cahier des charges – méthode gravimétrique), et analyse du devenir du mercure "natif" présent dans les bassins versants ; (iii) établissement d'un "site-atelier d'orpaillage" avec amalgamation, afin de distinguer les apports de mercure liés à une amplification des phénomènes d'érosion des sols naturellement riches en Hg inorganique, de ceux générés lors de l'étape d'amalgamation, sans recyclage du Hg élémentaire, en conditions contrôlées. L'utilisation d'une nouvelle méthode de "traçage" à l'aide d'isotopes stables du mercure permettra d'expérimenter sur une surface limitée du bassin versant et en utilisant une quantité très faible de Hg⁰ (quelques dizaines de grammes). Cet axe de recherche devrait

conduire à l'obtention de données fondamentales au regard de la compréhension de l'impact de l'orpaillage sur la contamination de l'environnement, qui serviront ensuite à mieux définir les politiques de gestion des activités minières en Guyane française et dans les pays du bassin amazonien.

Des recherches sont également développées en relation avec les programmes "Santé" (Axe 4 du Programme), l'objectif principal étant de mieux comprendre les sources et les voies de transfert à l'Homme, *via* la consommation des produits de la pêche. Les premières études ont été conduites en 1997 au niveau des villages amérindiens du Haut-Maroni. Elles seront poursuivies sur plusieurs autres sites (Sinnamary, zone en amont de l'Oyapok). Une mission commune avec la phase de rendu des résultats relatifs aux niveaux d'imprégnation des populations est programmée fin avril 2005, afin de prélever et d'analyser les niveaux de contamination des poissons sur la zone amont de l'Oyapok (Camopi, Trois Sauts). Ces résultats seront confrontés aux données acquises dans les villages amérindiens du Haut Maroni.

RESPONSABLES SCIENTIFIQUES

Direction du programme : A. BOUDOU, Université Bordeaux 1/CNRS

Responsables des axes de recherche :

Axe 1 : L. Charlet, Université de Grenoble/CNRS

Axe 2 : D. Cossa, IFREMER, Nantes

Axe 3 : M. Grimaldi, IRD, Bondy.

Axe 4 : Recherches à l'interface Environnement/Santé : A. Boudou, Université Bordeaux 1/CNRS.

Principaux laboratoires impliqués :

- Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique (LGIT), UMR CNRS 5559, Université de Grenoble

- BRGM, Service "Environnement et Procédés", Orléans et "Service géologique régional", Cayenne

- Laboratoire d'Ecophysiologie et Ecotoxicologie des Systèmes Aquatiques (LEESA), UMR CNRS 5805, Université Bordeaux 1

- HYDRECO, Laboratoire Environnement, Petit-Saut

- IRD, UR "Biodiversité et fonctionnement du sol", Bondy ; US ESPACE "Expertise et Spatialisation des Connaissances sur l'Environnement", Cayenne

- IFREMER, Département "Polluants chimiques", Centre de Nantes et IFREMER Guyane

- Laboratoire de Chimie Bio-Inorganique et Environnement (LCABIE), Université de Pau et des Pays de l'Adour/CNRS

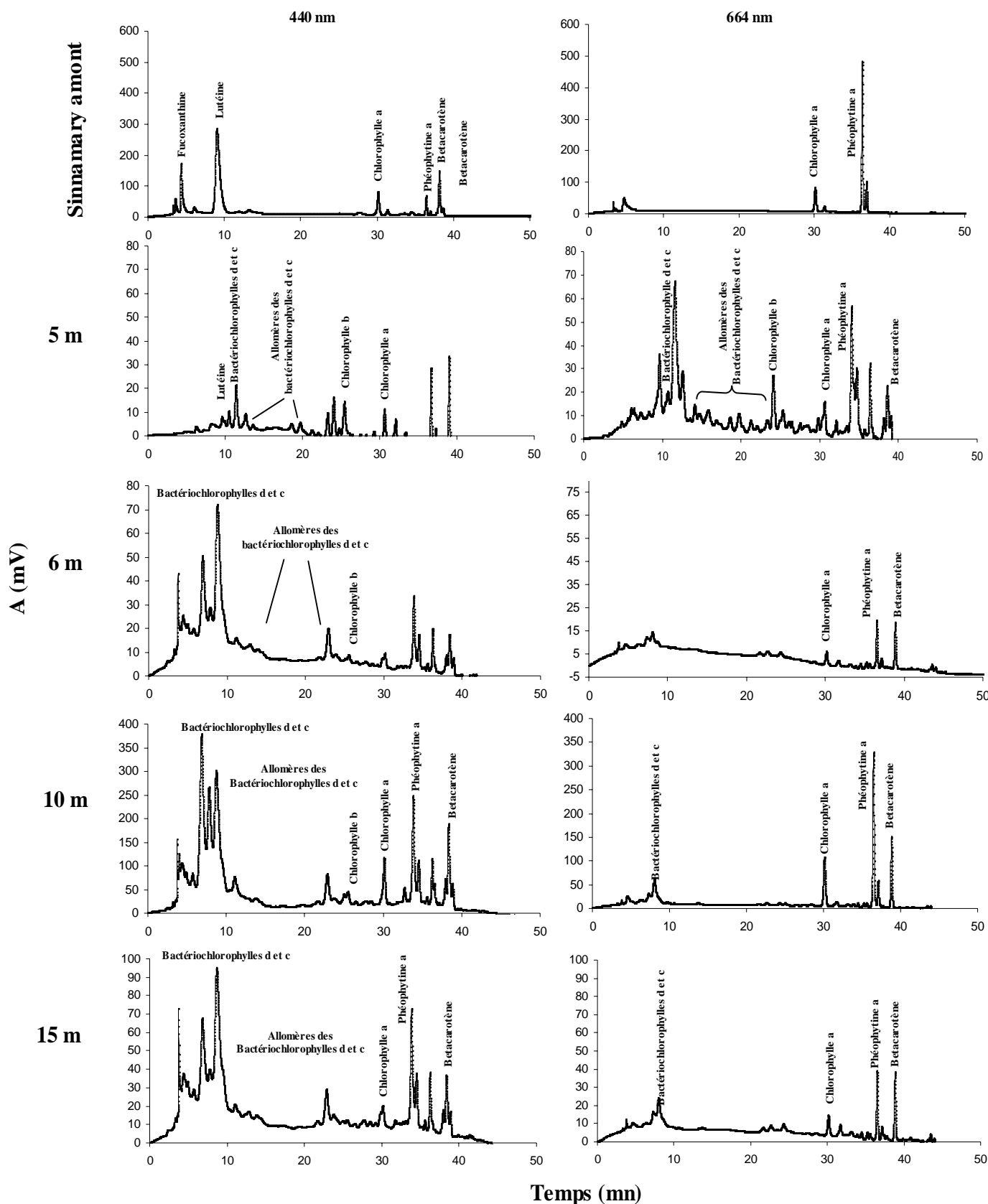
ANNEXE IV

ANNEXES

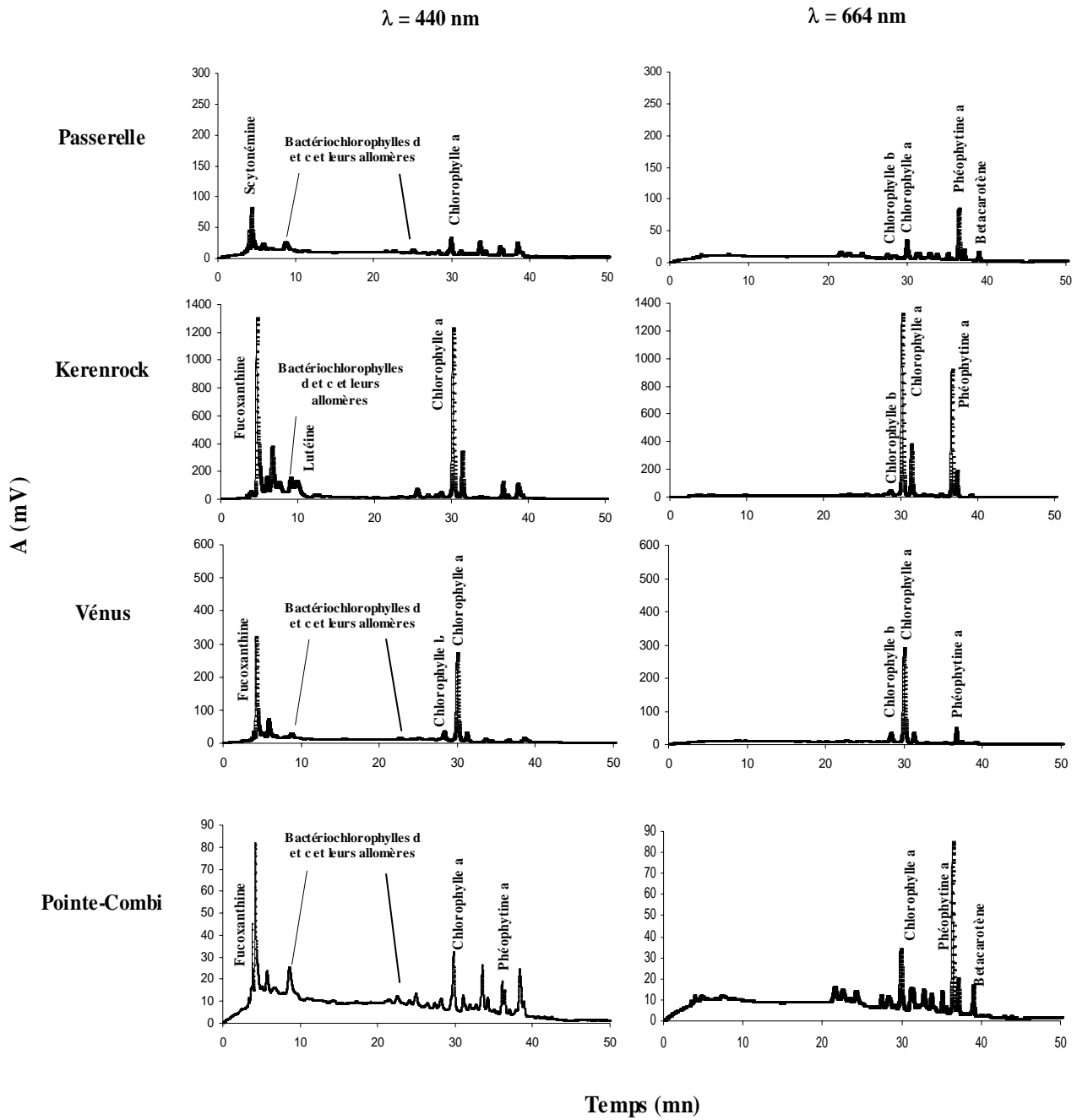
Pigments	Facteur de conversion (F = poids/aire) à 440 nm
Beta carotène	1.103 E+08
Chlorophylle a	1.154 E+08
Chlorophylle b	1.784 E+07
Diadinoxanthine	1.196 E+08
Bactériorchlorophylles c et d et leurs allomères	8.63 E+06
Fucoxanthine	1.034 E+08
19'hex-fucoxanthine	1.100 E+08
Lutéine	1.691 E+08
Néoxanthine	1.250 E+08
Phéophytine a	3.386 E+06
Phéophytine b	4.876 E+07
Violaxanthine	1.375 E+08

Facteurs de conversion permettant de déterminer le poids du pigment en fonction de l'aire mesurée par HPLC :

$$\text{Poids} = \text{aire}/\text{F.}$$



Chromatogramme à deux longueurs d'ondes différentes (440 et 664 nm), de la composition pigmentaire des biofilms collectés à plusieurs profondeurs dans la retenue de Petit-Saut et dans le fleuve Sinnamary en amont de cette dernière.



Chromatogrammes à deux longueurs d'ondes différentes (440 et 664 nm), de la composition pigmentaire des biofilms du fleuve Sinnamary l'aval du barrage de Petit-Saut.

ANNEXE V

ANNEXES

		$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
	Macrophytes	7,5 ± 1,1	-30,4 ± 1,1
Producteurs primaires	Feuilles terrestres	1,5 ± 0,2	-29,2 ± 0,2
	Graines	3,9 ± 0,1	-29,6 ± 0,1
	Biofilms	3,5 ± 0,1	-34,1 ± 0,2
	<i>Pyralidae</i>	9,1 ± 1,1	-29,7 ± 1,1
Invertébrés benthiques	<i>Leptophlebiidae</i>	5,5 ± 0,7	-32,1 ± 0,7
	<i>Odonates</i>	7,3 ± 0,6	-31,1 ± 0,6
	<i>Megaloptères</i>	7,1 ± 0,5	-32,3 ± 0,3
Poissons herbivores	<i>M. ternetzi</i>	6,7 ± 0,2	-28,4 ± 0,1
Poissons omnivores	<i>L. friderici</i>	9,5 ± 0,5	-28,1 ± 0,2
	<i>L. friderici</i>	10,2 ± 0,1	-30,1 ± 0,8
	<i>T. rotundatus</i>	9,4 ± 0,2	-27,7 ± 0,3
	<i>T. rotundatus</i>	10,9 ± 0,1	-30 ± 0,1
Poissons carnivores et piscivores	<i>A. nuchalis</i>	13,2 ± 0,1	-30,6 ± 0,3
	<i>A. microlepsis</i>	12,1 ± 0,2	-28,6 ± 0,3
	<i>H. aimara</i>	12,4 ± 0,1	-28,6 ± 0,5

Composition isotopique du carbone et de l'azote des différentes composantes biocénétiques du fleuve Sinnamary en amont de la retenue de Petit-Saut.

Moyennes ± erreurs standard.

		$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Producteurs primaires	Seston (surface)	6,1 ± 0,6	-26,4 ± 1,3
	Seston (3-6m)	5,1 ± 0,1	-31,9 ± 0,6
	Biofilms (surface)	-0,7 ± 0,4	-27,4 ± 0,9
	Biofilms (3-6m)	2,4 ± 0,3	-32,8 ± 0,5
Invertébrés benthiques	racleur	3,4 ± 0,3	-32,1 ± 0,6
	<i>Carnivores</i>	5,5 ± 0,7	-30,4 ± 0,7
Invertébrés pélagiques	<i>Calanoidae</i>	6,8 ± 0,1	-31,2 ± 0,2
Poissons herbivores	<i>M. ternetzi</i>	11,8 ± 0,8	-29,1 ± 0,3
Poissons omnivores	<i>L. friderici</i>	8,9 ± 0,1	-27,3 ± 0,2
	<i>L. friderici</i>	10,9 ± 0,2	-32,4 ± 0,1
	<i>T. rotundatus</i>	11,7 ± 0,4	-28,2 ± 0,5
Poissons détritiques	<i>C. cyprinoides</i>	9,6 ± 0,3	-31,4 ± 0,4
	<i>C. cyprinoides</i>	11,7 ± 0,2	-27,1 ± 0,3
Poissons piscivores	<i>A. microlepsis</i>	12,6 ± 0,5	-28,2 ± 0,8
	<i>H. aimara</i>	12,6 ± 0,1	-28,6 ± 0,4

Composition isotopique du carbone et de l'azote des différentes composantes biocénétiques de la retenue de Petit-Saut.

Moyennes ± erreurs standard.

ANNEXES

		$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Producteurs primaires	Seston	$5,5 \pm 0,6$	$-28,5 \pm 0,6$
	Biofilms	$-1,5 \pm 0,6$	$-36,8 \pm 1,5$
Invertébrés benthiques	<i>Chironomidae</i>	2,2	-39,9
Poissons détritivores	<i>C. cyprinoides</i>	$8,6 \pm 0,3$	$-36,1 \pm 0,3$
Poissons omnivores	<i>L. friderici</i>	$5,1 \pm 0,8$	$-38,6 \pm 0,9$
Poissons piscivores	<i>T. rotundatus</i>	$10,3 \pm 0,1$	$-26,7 \pm 0,1$
	<i>H. aimara</i>	$10,6 \pm 0,2$	$-33,6 \pm 0,7$
	<i>A. microlepis</i>	$12,6 \pm 0,5$	$-32,6 \pm 0,7$

Composition isotopique du carbone et de l'azote des différentes composantes biocénétiques du fleuve Sinnamary à l'aval de la retenue de Petit-Saut.

Moyennes \pm erreurs standard.

Résumé :

Les recherches menées *in situ* ont été consacrées à une approche intégrée de la contamination par le mercure de la composante biologique du *continuum* « fleuve Sinnamary amont – retenue du barrage hydroélectrique de Petit-Saut – fleuve Sinnamary aval », en Guyane française. Ces recherches ont reposé sur la caractérisation écologique de l'ensemble des biocénoses aquatiques (systématique, étude des relations proies/prédateurs par la détermination de la composition isotopique du carbone et de l'azote) et sur une analyse comparative de la bioamplification du métal le long des réseaux trophiques. Des approches expérimentales ont été développées conjointement, afin d'une part, d'étudier le devenir du mercure élémentaire (rejets des activités d'orpaillage) dans les biotopes et d'analyser sa biodisponibilité à l'égard des poissons ; et, d'autre part, d'analyser l'effet d'une exposition au méthylmercure par la voie trophique sur l'expression de 13 gènes dans le cerveau, le foie et le muscle squelettique du poisson-zèbre (*Danio rerio*).

Mots clés : Mercure, Méthylmercure, bioamplification, biodisponibilité, réseaux trophiques, barrage hydroélectrique, Amazonie, Génotoxicité.

Abstract:

This research consisted of an *in situ* integrated approach to mercury contamination of the biological component of the “upstream Sinnamary river – hydroelectric Petit-Saut dam – downstream Sinnamary river” *continuum* in French Guiana. It was based on an ecological analysis of the aquatic biocenoses (systematics, study of prey/predator relationships by determining carbon and nitrogen isotope composition) and a comparative analysis of metal biomagnification along the food webs. Experimental approaches were developed in combination, in order to study first, the chemical fate of elemental mercury (goldmining releases) in the biotopes and its bioavailability to fish; and second, the effect of MeHg trophic exposure on the expression of 13 genes in the brain, liver and skeletal muscle of the zebra fish (*Danio rerio*).

Keyword: Mercury, Methylmercury, biomagnification, bioavailability, trophic web, Dam, Amazonia, Genotoxicity.