



Réunion des points focaux du MED POL

Téléconférence, 27-28 mai et 6-7 octobre 2021

Point 12 de l'ordre du jour : Harmonisation et normalisation de la surveillance du cluster IMAP Pollution

- a) **Directives / protocoles de suivi pour les indicateurs communs IMAP 13, 14, 17, 18, 20 et 23**
- b) **Directives / protocoles de surveillance pour l'assurance qualité analytique et la communication des données de surveillance pour les indicateurs communs IMAP 13, 14, 17, 18 et 20**
- c) **Directives / protocoles de surveillance pour les microplastiques flottants**

Directives/Protocoles de contrôle concernant le prélèvement et la conservation des échantillons de sédiments pour l'indicateur commun IMAP 17 : éléments lourds et traces et contaminants organiques

Pour des raisons environnementales et économiques, le tirage du présent document a été restreint. Les participants sont priés d'apporter leur copie à la réunion et de ne pas demander de copies supplémentaires.

Table des Matières

1	Introduction	4
2	Note technique sur l'échantillonnage de sédiments pour l'analyse des métaux lourds et des contaminants organiques	6
2.1	Protocole d'utilisation d'une benne en vue de la collecte de sédiments.....	7
2.2	Protocole d'utilisation d'un carottier à boîte pour la collecte de sédiments.....	9
2.3	Protocole d'utilisation d'un carottier multiple pour la collecte des sédiments.....	11
2.4	Protocole d'utilisation d'un carottier à gravité	13
2.5	Protocole de collecte manuelle de sédiments à l'aide d'une pelle/écope et d'un carottier manuel.....	15
3	Note technique sur la conservation des échantillons de sédiments à analyser pour les métaux lourds et les contaminants organiques.....	16
3.1	Protocole de traitement des échantillons de sédiments avant analyse.....	16

Annexes

- Annex I: UNEP/MAP (2011). UNEP(DEPI)MED WG.365/Inf.9. Manual on sediment sampling and analysis (1.1)
- Annex II: References.

Note du Secrétariat

Conformément au programme de travail 2020-2021 adopté par la COP21, le programme MED POL a préparé les lignes directrices de surveillance relatives aux indicateurs communs 13, 14, 17 et 20 de l'IMAP en vue de leur examen lors de la réunion intégrée des groupes de correspondance sur la surveillance de l'approche écosystémique (CORMON) (décembre 2020), tandis que les lignes directrices de surveillance pour l'indicateur commun 18 ainsi que les lignes directrices de surveillance relatives à l'assurance qualité et à la communication des données sont en cours de finalisation en vue de leur examen lors de la réunion du CORMON sur la surveillance de la pollution prévue en avril 2021.

Ces lignes directrices de surveillance contiennent des manuels cohérents destinés à guider le personnel technique des laboratoires compétents IMAP des Parties contractantes pour la mise en œuvre des pratiques de surveillance normalisées et harmonisées liées à un indicateur commun IMAP spécifique (c'est-à-dire l'échantillonnage, la conservation et le transport des échantillons, la préparation et l'analyse des échantillons, ainsi que l'assurance qualité et la communication des données de surveillance). Pour la première fois, ces lignes directrices présentent un résumé des meilleures pratiques connues disponibles et utilisées dans la surveillance du milieu marin, en exposant des pratiques analytiques globales intégrées qui pourront être appliquées afin de garantir la représentativité et l'exactitude des résultats analytiques nécessaires à la production de données de surveillance de qualité assurée.

Les lignes directrices/protocoles de surveillance s'appuient sur les connaissances et les pratiques acquises au cours des 40 années de mise en œuvre de la surveillance du MED POL et sur des publications récentes, mettant en évidence les pratiques actuelles des laboratoires maritimes des Parties contractantes ainsi que d'autres pratiques issues des conventions sur les mers régionales et de l'Union européenne. Une analyse approfondie des pratiques actuellement disponibles du PNUE/PAM, du PNUE et de l'AIEA ainsi que d'HELCOM, d'OSPAR et du Centre commun de recherche de la Commission européenne a été entreprise afin de contribuer à une approche novatrice pour la préparation des lignes directrices/protocoles de surveillance de l'IMAP.

Les lignes directrices/protocoles de surveillance abordent également les problèmes identifiés lors de la réalisation des épreuves de compétence organisées par l'UNEP/Map-MEDPOL et l'AIEA depuis deux décennies maintenant, les nombreux résultats insatisfaisants dans le cadre des tests inter-laboratoires pouvant être liés à des pratiques inadéquates au sein des laboratoires compétents de l'IMAP/MEDPOL.

Afin de soutenir les efforts nationaux, les présentes lignes de directrice de surveillance pour l'échantillonnage et la préservation des échantillons de sédiments pour l'indicateur commun 17 de l'IMAP fournit les deux notes techniques suivantes : a) Note technique sur l'échantillonnage des sédiments en vue de l'analyse en métaux lourds et en contaminants organiques, comprenant les cinq protocoles suivants : i) Protocole d'utilisation d'une benne afin de prélever des sédiments ; ii) Protocole d'utilisation d'un carottier à boîte pour le prélèvement de sédiments ; iii) Protocole d'utilisation d'un carottier multiple pour le prélèvement de sédiments ; iv) Protocole d'utilisation d'un carottier à gravité pour le prélèvement de sédiments ; v) Protocole de prélèvement manuel de sédiments avec une pelle/spatule et un carottier manuel ; b) Note technique sur la conservation des échantillons de sédiments à analyser en métaux lourds et en contaminants organiques, comprenant le Protocole de traitement des échantillons de sédiments avant l'analyse en métaux lourds et en contaminants organiques.

Les lignes directrices/protocoles de surveillance, y compris celui relatif à l'échantillonnage et à la préservation des échantillons de sédiments pour l'indicateur commun 17 de l'IMAP, établissent une base solide pour une mise à jour régulière des pratiques de surveillance en vue d'une mise en œuvre réussie de l'IMAP.

Conformément aux conclusions et recommandations des réunions intégrées des groupes de correspondance sur la mise en œuvre de l'approche écosystémique de l'IMAP (CORMON)

(vidéoconférence, 1-3 décembre 2020), et en particulier au paragraphe 22, la Réunion des CORMON a demandé au Secrétariat de modifier les Lignes directrices/Protocoles de surveillance en abordant les propositions techniques convenues qui ont été décrites dans le rapport de la Réunion et de soumettre l'ensemble de ces documents à la réunion des points focaux du MED POL. Les amendements demandés comprenaient des suggestions techniques écrites qui ont été fournies par plusieurs Parties contractantes jusqu'à 10 jours après la réunion intégrée des CORMON. Le document amendé a été partagé par le Secrétariat le 19 février 2021 pour une période de 2 semaines pour la non-objection des réunions intégrées des CORMON sur les changements introduits. Suite à l'absence d'objection de la réunion intégrée des CORMON, cette directive de suivi est soumise à l'examen de la présente réunion des points focaux MED POL.

Liste des abréviations/Acronymes

CdP	Conférence des parties
CI	Indicateur commun
COI	Commission océanographique internationale
CORMON	Groupe de correspondance sur la surveillance
EcAp	Approche écosystémique
CE	Commission européenne
EFSA	Autorité européenne de sécurité des aliments
FAO	Organisation pour l'alimentation et l'agriculture des Nations Unies
HELCOM	Commission pour la protection du milieu marin dans la zone de la mer Baltique – Commission d'Helsinki
IAEA	Agence Internationale de l'Energie Atomique
IOC	Commission océanographique internationale
IMAP	Programme de surveillance et d'évaluation intégrées de la mer et des côtes méditerranéennes et les critères d'évaluation connexes
MED POL	Programme coordonné de surveillance continue et de recherche en matière de pollution dans la Méditerranée
MED QSR	Rapport sur l'état de la qualité de la Méditerranée
OCDE	Organisation de coopération et de développement économiques
OSPAR	Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est
PAM	Plan d'action pour la Méditerranée
PdT	Programme de Travail
PLAN BLEU	Plan Bleu Centres d'activités régionales du Plan d'Action pour la Méditerranée
QA/QC	Assurance Qualité / Contrôle Qualité
QSR	Le rapport sur l'état de la Mer
UE	Union européenne
US EPA	Agence de protection de l'environnement des États-Unis

1 Introduction

1. La détermination des concentrations de métaux lourds et de contaminants organiques ciblés dans différentes matrices marines est un élément clé de l'IMAP, car les résultats des analyses contribueront à l'évaluation de l'état environnemental de la masse d'eau considérée. Les sédiments sont l'une des matrices proposées pour l'analyse des métaux lourds depuis la création du programme de surveillance UNEP/MAP - MED POL en 1981 (MED POL Phase II), car les métaux lourds et les contaminants organiques persistants présents dans l'eau de mer ont tendance à devenir insolubles et à précipiter avec la fraction particulaire sur le fond marin. Par conséquent, puisque les sédiments sont le réservoir ultime de la plupart des métaux lourds et des contaminants organiques persistants qui sont introduits dans l'environnement marin, leur analyse fournira une image claire de l'état de pollution de la masse d'eau spécifique. De plus, dans les zones où les sédiments ne sont pas perturbés, le matériel sédimentaire déposé annuellement intègre la charge de pollution pendant cette période spécifique, et l'analyse des différentes couches sédimentaires fournit une tendance historique des processus de pollution dans la région.

2. Le programme intégré de surveillance et d'évaluation (IMAP) de l'UNEP/MAP (UNEP/MAP, 2019¹; UNEP (2019a²), prévoit l'échantillonnage des sédiments de la couche supérieure du fond marin, car cette couche reflète les matériaux récemment déposés, donc l'état réel de la pollution à l'endroit spécifique. La profondeur des sédiments « récemment » déposés varie d'un endroit à l'autre, influencée par la vitesse de sédimentation mais aussi par la bioturbation, mais dans la zone côtière, elle se situe généralement entre 1 et 5 cm de la surface du fond marin. En haute mer, la vitesse de sédimentation est plus faible que dans la zone côtière, donc le 1^{er} cm de sédiment peut souvent représenter plusieurs années de dépôt. Il est d'une importance capitale de recueillir la couche supérieure non perturbée du sédiment pour l'analyser. Il est donc essentiel d'utiliser un équipement d'échantillonnage approprié, ainsi que de procéder à une manipulation correcte pendant l'échantillonnage pour prélever un échantillon de sédiments représentatif.

3. Jusqu'à présent, le programme de surveillance de la pollution UNEP/MAP – MED POL se concentrait sur la zone côtière marine, qui était affectée par des sources de pollution terrestres. Par conséquent, l'échantillonnage des sédiments a été principalement effectué dans des eaux relativement peu profondes, bien que certaines parties contractantes aient également prélevé des échantillons de sédiments dans des eaux plus profondes. En vue d'étendre la surveillance à des zones offshore beaucoup plus profondes dans le cadre de l'IMAP, les protocoles de collecte des sédiments portent également sur les procédures d'échantillonnage des sédiments de ces environnements offshore. Les carottiers à boîte et les carottiers multiples conviennent pour la plupart pour ce type d'échantillonnage de sédiments en mer, tandis que les carottiers gravimétriques sont principalement utilisés pour suivre les tendances historiques de la pollution. Il faut souligner que les taux de sédimentation des sédiments en mer sont beaucoup plus faibles que dans la zone côtière, ce qui entraîne un dépôt annuel de sédiments beaucoup plus faible sur le fond marin. Par conséquent, afin de décider de la profondeur appropriée des sédiments à collecter pour enregistrer les concentrations récentes de contaminants, ainsi que de la fréquence d'échantillonnage requise dans les sédiments offshore en vue de détecter d'éventuels changements dans l'accumulation des contaminants, il est indispensable de déterminer la vitesse de sédimentation aux stations d'échantillonnage.

4. Une fois qu'un échantillon de sédiments représentatif a été prélevé, il doit être transporté au laboratoire pour être analysé. Toutefois, le transport doit être effectué de manière à éviter toute altération des caractéristiques physiques et chimiques de l'échantillon. Les caractéristiques des sédiments et la répartition des contaminants dans l'échantillon peuvent être altérées si le stockage et le transport des sédiments ne sont pas effectués selon des procédures spécifiques permettant d'éviter l'altération de l'échantillon et la contamination croisée par les matériaux des conteneurs et l'environnement d'échantillonnage et de transport.

¹ UNEP/MAP (2019). UNEP/MED WG.467/5. IMAP Guidance Factsheets: Update for Common Indicators 13, 14, 17, 18, 20 and 21: New proposal for candidate indicators 26 and 27; UNEP (2019).

² UNEP/MAP (2019a). UNEP/MED WG.463/6. Monitoring Protocols for IMAP Common Indicators related to pollution;

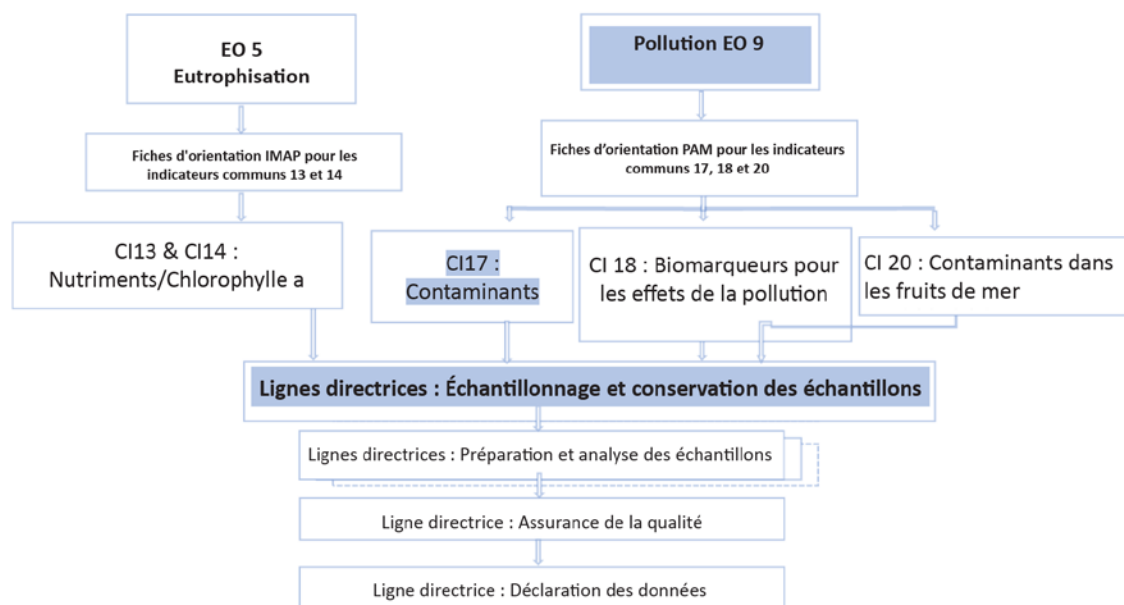
5. Les protocoles préparés dans le cadre de ces Lignes directrices de surveillance pour l'échantillonnage et la préservation des échantillons de sédiments pour l'indicateur commun 17 de l'IMAP, tels que fournis ci-dessous, décrivent les méthodologies appropriées pour l'échantillonnage, le traitement et le stockage des sédiments marins dans des conditions contrôlées afin de garantir la représentativité et l'intégrité des échantillons. Ces protocoles sont conçus pour être non pas des manuels de formation analytique, mais des lignes directrices pour les laboratoires méditerranéens, qu'il convient de tester et de modifier afin d'en valider les résultats finaux.
6. Ces protocoles visent à rationaliser l'échantillonnage des sédiments et la conservation des échantillons afin de garantir une assurance qualité comparable des données, ainsi que la comparabilité entre les zones d'échantillonnage et les différents programmes de surveillance nationaux. Ils fournissent des conseils étape par étape sur les méthodes à appliquer dans la zone méditerranéenne pour l'échantillonnage et la conservation des échantillons de sédiments en vue de leur analyse pour les métaux lourds et les contaminants organiques.
7. En vue d'éviter les répétitions inutiles, il est également fait référence aux protocoles déjà publiés et accessibles au public, qui peuvent également être utilisés par les laboratoires compétents des parties contractantes participant à la mise en œuvre de l'IMAP. Ils s'appuient sur le manuel d'échantillonnage et d'analyse des sédiments (Annexe I) de l'UNEP/MAP (2011³), ainsi que sur des lignes directrices/protocoles similaires pour l'échantillonnage des sédiments marins (annexe I), qui ont été élaborés par d'autres organisations maritimes régionales, tels que les Lignes directrices JAMP pour la surveillance des contaminants dans les sédiments de l'ICES/OSPAR (2008⁴) et le Manuel pour le programme COMBINE de surveillance du milieu marin de HELCOM (2012⁵), ainsi que la Guidance sur la surveillance chimique des sédiments et du biote en vertu de la directive-cadre sur l'eau, CE (2010⁶), qui peuvent être appliqués dans le contexte de l'IMAP. Ces lignes directrices étant adaptées au contexte de l'IMAP, elles peuvent permettre aux laboratoires méditerranéens compétents de l'IMAP intéressés de développer leurs propres méthodes d'échantillonnage et de traitement des échantillons.
8. L'organigramme ci-dessous indique la catégorie de cette ligne directrice de surveillance relative à l'échantillonnage et à la préservation des échantillons de sédiments pour l'indicateur commun 17 de l'IMAP, dans la structure de toutes les directives de surveillance préparées pour les indicateurs communs 13, 14, 17, 18 et 20 de l'IMAP.

³ UNEP/MAP (2011). UNEP(DEPI)MED WG.365/Inf.9. Manual on sediment sampling and analysis

⁴ ICES/OSPAR (2008). JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediments

⁵ HELCOM (2012). Manual for marine monitoring in the COMBINE programme. Annex B-13 Appendix 3.: Technical note on the determination of heavy metals and persistent organic compounds in marine sediment

⁶ EC (2010). Guidance Document No: 25 Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive



Organigramme : lignes directrices pour la surveillance des objectifs écologiques 5 et 9 de l'IMAP

2 Note technique sur l'échantillonnage de sédiments pour l'analyse des métaux lourds et des contaminants organiques

9. L'échantillonnage des sédiments pour la surveillance de la pollution vise à recueillir un échantillon de sédiments représentatif de la couche supérieure du fond marin, car cette couche reflète les matériaux récemment déposés, donc l'état réel de la pollution à un endroit donné. La profondeur des sédiments « récemment » déposés varie d'un endroit à l'autre, en fonction de la vitesse de sédimentation mais aussi de la bioturbation. Il est généralement recommandé (CE, 2010) de prélever la couche supérieure du sédiment, sur 1 à 5 cm de profondeur, en fonction du taux de dépôt. En haute mer, le taux de sédimentation est plus faible que dans la zone côtière, tandis que dans les zones côtières à proximité des grands fleuves, la profondeur d'échantillonnage des sédiments récemment déposés peut être supérieure à 5 cm. Au cours de la phase initiale de l'IMAP (identification des sites/stations d'échantillonnage clés), l'échantillonnage des sédiments devrait être effectué tous les deux ans, tandis que pendant la phase avancée (lorsqu'il s'agit d'une mise en œuvre complète de la phase IV de MED POL avec la communication continue des ensembles de données de l'IMAP), l'échantillonnage devrait être effectué tous les 3 à 6 ans, en fonction des caractéristiques des zones de sédimentation et de la substance chimique concernée connues grâce aux évaluations précédentes de MED POL (PNUE, 2019).

10. Pour éviter les erreurs d'échantillonnage, il est primordial d'échantillonner la couche supérieure non perturbée (1-5 cm) du sédiment en utilisant l'équipement approprié. Les carottiers à boîte sont l'équipement le plus approprié pour échantillonner les sédiments des couches supérieures non perturbées dans la zone côtière et en haute mer, mais ils sont relativement lourds et nécessitent des installations de transport adéquates. Dans les zones côtières relativement peu profondes, un préleveur à benne preneuse est une bonne solution, car il est portable et peut être utilisé à partir d'un navire côtier, sans équipement spécial pour descendre et remonter l'échantillonneur. Dans les sites d'échantillonnage très peu profonds, où la profondeur de l'eau est inférieure à 30 cm, les échantillons de sédiments de surface (5 cm) peuvent être prélevés à l'aide d'une pelle, d'une spatule ou d'une écope, si aucun autre équipement d'échantillonnage n'est disponible.

11. La surveillance des sédiments porte généralement sur la couche supérieure des sédiments car cette couche indique les matériaux réellement déposés et l'état réel de la pollution. En outre, les couches supérieures des sédiments constituent l'habitat des organismes benthiques et peuvent donc affecter leur absorption de contaminants (CE, 2010, UNEP/MAP, 1999⁷, UNEP/MAP, 2011). Les sédiments de surface peuvent être collectés à l'aide de bennes et de carottiers à boîte, tandis que les carottiers à gravité peuvent être utilisés pour recueillir des carottes en vue d'étudier les tendances historiques de la pollution sur un site spécifique. Les carottiers peuvent également être utilisés afin de recueillir des couches de sédiments plus profondes en vue d'établir la concentration historique des contaminants dans une zone spécifique.

12. Dans le cadre de cette note technique, la ligne directrice pour l'échantillonnage et la conservation des échantillons de sédiments pour l'indicateur commun 17 de l'IMAP fournit les protocoles IMAP suivants :

- Protocole d'utilisation d'une benne pour la collecte de sédiments ;
- Protocole d'utilisation d'un carottier à boîte pour la collecte de sédiments ;
- Protocole d'utilisation d'un carottier multiple pour la collecte de sédiments ;
- Protocole d'utilisation d'un carottier à gravité pour la collecte de sédiments ;
- Protocole de collecte manuelle de sédiments à l'aide d'une pelle/écope et d'un carottier à main.

13. Ces protocoles sont basés sur les méthodes d'échantillonnage et de traitement des sédiments élaborées par l'UNEP/MAP (Annexe I : UNEP/MAP (2011), UNEP(DEPI)MED WG.365/Inf.9. Le manuel d'échantillonnage et d'analyse des sédiments), le document d'orientation No 25 de la CE (2010), la Note technique de l'HELCOM (2012) sur le dosage en métaux lourds et les composants organiques persistants dans les sédiments marins, et les directives CEMP pour la surveillance des contaminants dans les sédiments de l'ICES/OSPAR (2018). Dans chaque protocole, le fonctionnement, le déploiement et la récupération appropriés de l'équipement d'échantillonnage sont présentés, et des lignes directrices sont fournies pour effectuer un prélèvement approprié de l'échantillon de sédiment permettant de préserver son intégrité et d'éviter toute contamination.

2.1 Protocole d'utilisation d'une benne en vue de la collecte de sédiments

a. Maniement de la benne

14. Une benne à fermeture étanche, manipulée avec précaution, permet de prélever des échantillons de sédiments de surface relativement peu perturbés. Ce n'est pas l'équipement d'échantillonnage le plus adéquat pour recueillir des échantillons de sédiments non perturbés, car la pénétration dans les sédiments peut perturber les couches de sédiments récemment déposées. Toutefois, les bennes peuvent constituer une solution d'échantillonnage pratique dans les eaux relativement peu profondes, qui sont hors de portée d'un navire océanographique, ou lorsqu'un navire océanographique équipé d'un carottier à boîte n'est pas disponible. Une benne à main légère permet de recueillir environ 250 ml de sédiments, ce qui est un volume approprié pour l'analyse des sédiments (figure 1).

⁷ UNEP/MAP (1999). MED POL Phase III. Programme for the assessment and control of pollution in the Mediterranean Region.



Figure 1. Van Veen Grab

15. Pour améliorer les procédures d'échantillonnage, le navire d'échantillonnage doit être équipé de certaines installations, telles qu'un treuil, un bossoir ou d'autres équipements de levage de ce type. Cependant, dans les eaux côtières très peu profondes (par exemple moins de 20 m de profondeur), une petite benne manuelle peut être utilisée depuis un petit bateau.

16. La benne est abaissée en position ouverte et verrouillée et, lorsqu'elle heurte la surface des sédiments, le verrou est libéré et les godets se ferment, pénétrant ainsi dans les sédiments à une profondeur qui dépend de la taille et du poids de la benne, ainsi que de la dureté des sédiments.

17. Les bennes peuvent être utilisées efficacement dans le sable ou les sédiments consolidés pour recueillir un volume important d'échantillon non perturbé. Par contre, dans les argiles dures, il se peut qu'elles ne pénètrent pas les sédiments durcis, tandis que dans les sédiments mous non consolidés, elles s'enfoncent dans la couche supérieure, perturbant la stratigraphie des sédiments.

b. Prélèvement de l'échantillon

18. La profondeur de l'eau au poste d'échantillonnage doit être enregistrée avant le déploiement de la benne afin de s'assurer que l'on dispose de la longueur de câble/corde nécessaire.

19. Pendant la descente de la benne dans la colonne d'eau, il est important de contrôler la vitesse de déploiement, pour permettre à la benne d'arriver au niveau du fond sédimentaire avec les godets tournés vers le fond. Si la benne se pose sur le côté sur le sédiment, l'échantillonnage sera infructueux et il faudra la soulever, la verrouiller et la faire descendre à nouveau. Le contrôle de la vitesse de déploiement de la benne permet de maintenir le câble tendu et la benne en position verticale, comme requis.

20. Un autre facteur affectant le bon déploiement de la benne est l'existence de courants proches du fond qui peuvent la dévier de la ligne verticale, ce qui entraîne l'échec de l'échantillonnage. Un poids supplémentaire sur le préleveur à benne, ainsi qu'un câble plus long que la profondeur réelle à l'endroit de la station, peuvent être nécessaires.

21. Une fois les godets fermés au niveau de la couche de sédiments, la benne doit être remontée à la surface. À ce stade, il est important d'éviter toute perte de sédiments à grain fin par les godets. Si la benne est bien conçue, une telle perte ne devrait se produire. Toutefois, des pertes peuvent se produire si la benne n'est pas bien fermée en raison d'une mauvaise conception ou d'une fermeture partielle des godets, causée par une obstruction par un matériau grossier (par exemple du sable ou des coquillages).

22. Lorsque la benne est hissée à bord, elle doit être placée sur une surface propre et manipulée avec soin pour éviter toute contamination susceptible d'altérer les caractéristiques des sédiments.

i) La benne est posée sur une surface propre (plastique).

ii) Une inspection visuelle de l'échantillon prélevé à travers les petites trappes situées sur le dessus de la benne permet de s'assurer que le sédiment collecté n'est pas perturbé. Si de l'eau est emprisonnée au-dessus du sédiment, on l'évacue à l'aide d'un tube en verre ou on la laisse

s'écouler lentement afin d'éviter de laver les couches supérieures à grain fin qui peuvent être présentes.

- iii) On note les caractéristiques visuelles du sédiment, telles que la granulométrie (grains fins ou grossiers), la couleur, l'odeur et la présence d'organismes. Il est également recommandé de prendre une photo des sédiments collectés, afin de garder une trace visuelle de l'échantillon prélevé. Si nécessaire, d'autres paramètres peuvent être mesurés, tels que le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) et le pH.

c. Éviter la contamination

23. Les bennes étant métalliques, la meilleure solution pour la détermination des traces de métaux est de privilégier des modèles en acier inoxydable et, comme précaution supplémentaire, d'utiliser des outils en plastique pour prélever des sous-échantillons dans la partie centrale de l'échantillon, en évitant les parties en contact avec les parois de la benne. Il convient donc d'utiliser, si possible, des bennes munies de revêtements en téflon sur toutes les surfaces qui entrent en contact avec les sédiments. L'utilisation de câbles d'abaissement recouverts de plastique (polyéthylène) ou de cordes synthétiques permettra de réduire encore davantage les risques de contamination.

24. Une fois l'eau vidée, la benne est ouverte doucement sur une surface propre et sans métal (par exemple un film plastique) pour prélever les échantillons en vue de l'analyse des métaux lourds. Pour l'analyse des contaminants organiques, la benne doit être ouverte sur une zone sans poussière, en évitant tout contact avec des sources possibles de contamination par des polluants organiques (tels que les gaz d'échappement).

25. La couche supérieure, qui représente une sédimentation récente, est retirée à l'aide d'une cuillère en plastique ou en acier inoxydable. La profondeur de cette couche peut varier de 1 à 5 cm en fonction de la vitesse de sédimentation dans le site de prélèvement et doit être fixée par l'institution chargée du prélèvement.

26. Il est important de s'assurer qu'une quantité suffisante de sédiments est collectée pour permettre l'analyse des métaux lourds, des contaminants organiques, ainsi que des analyses supplémentaires des sédiments (comme la granulométrie). Le guide CE relatif à l'échantillonnage des sédiments (CE, 2010) suggère de collecter 50 ml de sédiments humides pour l'analyse des métaux lourds. Si l'on considère qu'une petite benne à main peut recueillir environ 250 ml de sédiments, c'est un équipement approprié pour recueillir des échantillons de sédiments pour l'analyse des contaminants en eaux peu profondes. Lorsqu'on utilise une benne plus grande, les sédiments collectés permettent d'avoir suffisamment de matière pour une analyse plus approfondie.

27. Les échantillons de sédiments de surface sont transférés dans des conteneurs à large ouverture et pré-nettoyés :

- i) Les sacs à fermeture zip et les récipients en plastique (polyéthylène, polypropylène) ou en verre conviennent pour les sédiments destinés à l'analyse des métaux lourds ;
- ii) Les récipients en verre ou en aluminium conviennent pour les sédiments destinés à l'analyse des contaminants organiques.

28. Les récipients et les sacs à fermeture zip doivent être complètement remplis pour réduire le risque d'oxydation pendant le transport.

29. Les échantillons de sédiments doivent être stockés à 4°C dans une glacière et transportés au laboratoire pour y être traités et analysés.

2.2 Protocole d'utilisation d'un carottier à boîte pour la collecte de sédiments

a. Maniement du carottier à boîte

30. Un carottier à boîte est un équipement d'échantillonnage des sédiments permettant de prélever des carottes non perturbées de grand diamètre, à partir desquelles des sous-échantillons répliques peuvent être prélevés au moyen d'un carottier manuel (figure 2). Ce type de carottier, relativement lourd, s'utilise à partir d'un navire équipé d'un matériel approprié (treuil lourd) dans des eaux de plus

de 3 m de profondeur (CE, 2010). Les modèles courants recueillent des échantillons de sédiments de 0,75 m de profondeur sur une surface de 0,25 m², bien qu'il existe des carottiers à boîte plus petits sur le marché. Le grand avantage de ces carottiers est qu'ils permettent de prélever une carotte de sédiments pratiquement intacte. Correctement manipulés, ils fonctionnent efficacement dans toutes sortes de fonds, durs, mous ou non consolidés, en récupérant des carottes de sédiments non perturbés. Par conséquent, ils constituent l'équipement privilégié pour l'échantillonnage des sédiments, lorsqu'ils sont disponibles.

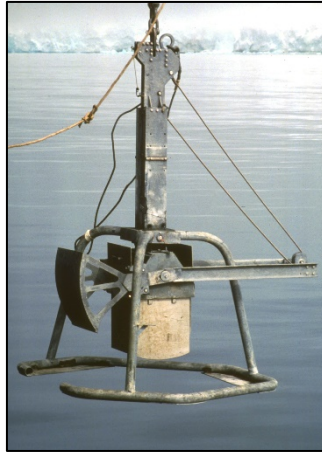


Figure 2. Carottier à boîte

b. Prélèvement de l'échantillon

31. La profondeur de l'eau à la station d'échantillonnage doit être enregistrée avant le déploiement du carottier afin de s'assurer que l'on dispose de la longueur de câble nécessaire.
32. Le carottier est armé (verrouillé-ouvert) et descendu du navire à une vitesse contrôlée pour s'assurer qu'il atteint le fond sédimentaire en position verticale. Le contrôle de la vitesse de déploiement du carottier permettra de maintenir le câble tendu et l'équipement en position verticale, comme requis. Un autre facteur susceptible d'affecter le déploiement correct du carottier est l'existence de courants proches du fond qui peuvent le dévier de l'aplomb vertical, ce qui entraîne l'échec de l'échantillonnage. Un poids supplémentaire sur le carottier, ainsi qu'un câble plus long que la profondeur réelle à l'endroit de la station, peuvent être nécessaires.
33. En arrivant à la surface du sédiment, le carottier à boîte pénètre le sédiment plus ou moins profondément selon la dureté du fond.
34. Une fois que la boîte du carottier est remplie de sédiments, le treuilliste remonte lentement le câble de levage et le carottier à boîte en entraînant, par traction, l'abaissement des pelles tranchantes dans les sédiments et la fermeture du fond de la boîte.
35. Une fois le carottier hissé à bord, il doit être positionné sur une zone propre et sécurisé.
 - i) On inspecte visuellement l'échantillon prélevé par la trappe d'inspection située sur le dessus du carottier pour s'assurer que les pelles sont bien fermées et que le sédiment collecté n'est pas perturbé.
 - ii) L'eau surnageante de l'échantillon est évacuée avec un tube en plastique ou en verre et stockée dans des bouteilles pré-nettoyées, si une analyse supplémentaire de l'eau de mer est prévue.
 - iii) On note les caractéristiques visuelles du sédiment, telles que la granulométrie (grains fins ou grossiers), la couleur, l'odeur et la présence d'organismes. Si nécessaire, d'autres paramètres peuvent être mesurés, tels que le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) et le pH.
36. On enregistre la profondeur de pénétration de la carotte afin de décider si l'échantillonnage peut être considéré comme réussi (pénétration appropriée des sédiments).

c. Éviter la contamination

37. Les carottiers à boîte sont fabriqués en métal (généralement en acier inoxydable) et doivent donc être manipulés avec précaution, afin d'éviter toute contamination lors du dosage des métaux lourds. Une fois que le carottier est ouvert sur une zone propre du pont du navire, des sous-échantillons peuvent être prélevés par des tubes de carottage manuels, en plastique pour l'analyse des métaux, et métalliques pour l'analyse des contaminants organiques. Le diamètre de ces tubes de carottage dépend de la surface du sédiment prélevé avec le carottier, ainsi que du nombre de sous-échantillons requis. La profondeur des sédiments à prélever pour l'analyse peut varier de 1 à 5 cm en fonction de la vitesse de sédimentation sur le site d'échantillonnage et relève donc de la décision de l'institution chargée de l'échantillonnage. Dans tous les cas, il est important de s'assurer qu'une quantité suffisante de sédiments est collectée pour permettre l'analyse des métaux lourds, ainsi que des analyses supplémentaires des sédiments (comme la granulométrie). Le guide CE relatif à l'échantillonnage des sédiments (CE, 2010) suggère de collecter 50 ml de sédiments humides pour l'analyse des métaux lourds et 250 ml pour l'analyse des contaminants organiques. Selon qu'ils sont destinés à l'analyse des métaux ou des contaminants organiques, les échantillons de sédiments doivent être respectivement manipulés avec des outils en plastique ou en métal.

38. Les sous-échantillons de sédiments sont transférés dans des récipients à large ouverture et pré-nettoyés :

- i. Les récipients en plastique (polyéthylène, polypropylène) ou en verre conviennent à l'analyse en métaux lourds des sédiments ;
- ii. Les récipients en verre ou en aluminium conviennent pour les sédiments destinés à l'analyse des contaminants organiques.

39. Les conteneurs et les sacs à fermeture zip doivent être complètement remplis pour réduire le risque d'oxydation pendant le transport.

40. Si le profil des contaminants doit être étudié, les carottes prélevées dans le carottier doivent être tranchées à bord afin de préserver leur intégrité. Si les carottes non tranchées sont transportées en position horizontale, les caractéristiques du profil peuvent être perdues en raison du mélange des couches. À l'inverse, si elles sont transportées en position verticale, elles peuvent être compactées du fait des vibrations qui modifient l'épaisseur des couches de dépôt de la carotte. Les sous-échantillons de carottes sont transférés dans des récipients pré-nettoyés : en plastique (polyéthylène, polypropylène) ou en verre pour l'analyse en métaux lourds des sédiments, en verre ou en aluminium pour l'analyse en contaminants organiques des sédiments.

41. Les échantillons doivent être conservés à 4°C dans une glacière et transportés au laboratoire pour y être traités et analysés.

2.3 Protocole d'utilisation d'un carottier multiple pour la collecte des sédiments

a. Maniement du carottier multiple

42. Un carottier multiple est un équipement d'échantillonnage de sédiments, avec plusieurs carottiers reliés entre eux (généralement 4 à 12 carottiers) (figure 3). Le carottier multiple est descendu à partir d'un bateau et lorsqu'il touche le fond de la mer, son poids fait s'enfoncer les carottes assemblées dans le sédiment. Lorsque le carottier multiple est soulevé, les faces supérieure et inférieure de chaque carottier sont fermées afin de hisser à bord un sédiment non perturbé. Les carottiers multiples sont relativement lourds et peuvent être utilisés à partir d'un navire équipé d'un matériel approprié (treuil lourd) dans des eaux de plus de 3 m de profondeur, ainsi qu'au large (CE, 2010). Les modèles courants recueillent des carottes de sédiments de 0,7 m de long et 0,1 m de diamètre, bien qu'il existe des carottiers multiples plus petits sur le marché. Le grand avantage des carottiers multiples est qu'ils collectent plusieurs carottes de sédiments pratiquement intactes, qui peuvent être utilisées pour l'analyse de différents paramètres (métaux lourds, contaminants organiques, granulométrie, etc.). Ils peuvent également être utilisés pour dater les couches de sédiments. Correctement manipulées, les carottiers multiples fonctionnent efficacement dans toutes sortes de fonds, durs, mous ou non consolidés, en récupérant des carottes de sédiments non perturbées.

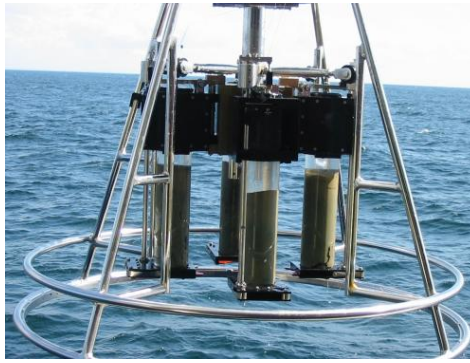


Figure 3. Carottier multiple

b. Prélèvement de l'échantillon

43. La profondeur de l'eau à la station d'échantillonnage doit être enregistrée avant le déploiement du carottier afin de s'assurer que l'on dispose de la longueur de câble nécessaire.

44. Le carottier multiple est armé (verrouillé-ouvert) et descendu du navire à une vitesse contrôlée, afin de toucher le fond en position verticale.

45. Pendant la descente du carottier dans la colonne d'eau, il est important de contrôler la vitesse de déploiement, pour permettre au carottier d'arriver à la verticale sur le fond sédimentaire. Une vitesse de descente de 1 m/s est considérée comme appropriée pour le déploiement du dispositif. Le contrôle de la vitesse de déploiement du carottier multiple permettra de maintenir le câble tendu et l'équipement en position verticale, comme requis.

46. En arrivant à la surface du sédiment, les carottiers individuels pénètrent dans le sédiment sous l'action de leur poids. La profondeur de pénétration dépend de la dureté du fond.

47. Une fois que les carottiers ont pénétré dans le sédiment, le treuilliste remonte lentement le câble de levage et le carottier multiple. Une fois détachés du sédiment, les tubes de carottes sont obturés à leur base et en tête, préservant l'intégrité des échantillons, puis le carottier multiple est récupéré à la surface.

48. Une fois hissé à bord, le carottier doit être sécurisé et positionné sur une zone propre.

- i) Une inspection visuelle des carottes collectées permet de s'assurer que les deux extrémités des tubes de carottage sont correctement obturés et que les sédiments collectés ne sont pas perturbés ;
- ii) L'eau surnageante de l'échantillon est évacuée avec un tube en plastique ou en verre et stockée dans des bouteilles pré-nettoyées, si une analyse supplémentaire de l'eau de mer est prévue ;
- iii) On note les caractéristiques visuelles du sédiment, telles que la granulométrie (grains fins ou grossiers), la couleur, l'odeur et la présence d'organismes. Si nécessaire, d'autres paramètres peuvent être mesurés, tels que le Eh et le pH ;
- iv) On enregistre la profondeur de pénétration de la carotte afin de décider si l'échantillonnage peut être considéré comme réussi (pénétration appropriée des sédiments).

c. Éviter la contamination

49. Les carottiers multiples sont équipés de tubes de carottage en plastique (acrylique ou polycarbonate) pour l'analyse des métaux lourds ou en acier inoxydable pour l'analyse des contaminants organiques ou l'analyse granulométrique. Par conséquent, des tubes de carottage appropriés doivent être utilisés en fonction des mesures recherchées. La taille des différents tubes de carottage varie, mais les modèles courants recueillent des carottes de sédiments de 60 à 70 cm de longueur et de 10 cm de diamètre. La profondeur du sédiment qui représente le matériau de surface,

récemment déposé, peut varier de 1 à 5 cm selon la vitesse de sédimentation sur le site d'échantillonnage et relève donc de la décision de l'institution chargée de l'échantillonnage. Cependant, dans tous les cas, il est important de s'assurer qu'une quantité suffisante de matière sédimentaire est collectée pour permettre l'analyse en métaux lourds, ainsi que des analyses supplémentaires des sédiments (comme la granulométrie). Le guide CE relatif à l'échantillonnage des sédiments (CE, 2010) suggère de collecter 50 ml de sédiments humides pour l'analyse des métaux lourds et 250 ml pour l'analyse des contaminants organiques. À titre d'exemple, si les 5 premiers cm sont prélevés dans un tube de carottage d'un diamètre interne de 10 cm, le volume de sédiments collecté est de 390 cm³.

50. Les carottiers multiples peuvent également être utilisés pour recueillir des carottes de couches sédimentaires plus profondes afin de dater les tendances historiques de la pollution. La longueur de la carotte est limitée à 70-100 cm, ce qui peut être suffisant pour des études récentes sur la pollution. Tous les outils de manipulation des sédiments pour l'analyse des métaux, y compris le trancheur de carottes pour récupérer des couches de sédiments spécifiques, doivent être en plastique, tandis que des outils métalliques doivent être utilisés pour manipuler les échantillons de sédiments en vue de l'analyse des contaminants organiques. Les échantillons sont transférés dans des contenants pré-nettoyés : sacs ou récipients en plastique pour l'analyse des métaux lourds, en verre ou en aluminium pour l'analyse des contaminants organiques.

51. Afin de préserver l'intégrité des carottes, il est préférable de les découper à bord et de stocker les échantillons des différentes couches de sédiments. Si les carottes non tranchées sont transportées en position horizontale, les caractéristiques du profil peuvent être perdues en raison du mélange des couches. À l'inverse, si elles sont transportées en position verticale, elles peuvent être compactées du fait des vibrations qui modifient l'épaisseur des couches de dépôt de la carotte.

52. Les échantillons de sédiments sont stockés à bord, dans une glacière à 4°C, et sont transportés au laboratoire pour y être traités et analysés.

2.4 Protocole d'utilisation d'un carottier à gravité

a. Maniement du carottier à gravité

53. Un carottier à gravité est constitué d'un tube métallique avec un revêtement interne en plastique et de poids attachés qui permettent la pénétration dans le sédiment (figure 4). Ce type de carottier est utilisé pour prélever des carottes relativement longues afin d'étudier les couches de sédiments. Il s'agit d'un équipement lourd (pouvant peser plusieurs centaines de kilogrammes), qui est généralement utilisé à partir d'un navire équipé d'un treuil lourd pour des prélèvements en eaux relativement profondes. Des carottiers à gravité plus petits existent, mais leur manipulation nécessite aussi un bateau et un treuil. Les carottiers à gravité sont surtout utilisés pour étudier la variation des contaminants entre les couches sédimentaires, ou pour enregistrer les concentrations de fond préindustrielles de contaminants, plutôt que pour étudier les changements récents de la pollution. Ils peuvent être utilisés dans les sédiments côtiers et offshore, en tenant compte des taux de sédimentation respectifs, afin d'évaluer les résultats d'analyse.

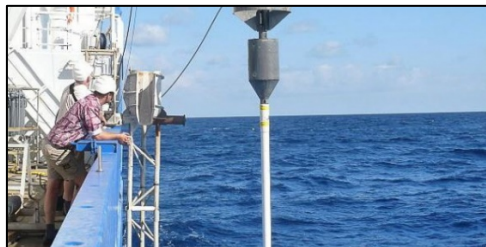


Figure 4. Carottier à gravité

54. Le carottier à gravité est descendu depuis un navire et lorsqu'il touche le fond de la mer, son poids enfonce le tube de carottage dans le sédiment. La profondeur de pénétration dépend de la dureté du fond et du poids ajouté au sommet du tube du carottier. Il faut noter qu'en raison de la pénétration par gravité du carottier dans les sédiments et du diamètre relativement faible du tube de carottage, les

couches de sédiments récupérées peuvent être comprimées et/ou étirées, ce qui peut donner des résultats géochronologiques trompeurs.

b. Prélèvement de l'échantillon

55. La profondeur de l'eau à la station d'échantillonnage doit être enregistrée avant le déploiement du carottier afin de s'assurer que l'on dispose de la longueur de câble nécessaire.

56. Pendant la descente du carottier dans la colonne d'eau, il est important de contrôler la vitesse de déploiement, pour permettre au carottier d'arriver à la verticale du fond sédimentaire. Le contrôle de la vitesse de déploiement du carottier à gravité permettra de maintenir le câble tendu et l'équipement en position verticale, comme requis.

57. Une fois que le carottier a pénétré dans les sédiments, le treuilliste remonte lentement le câble de levage et lorsque le carottier est soulevé du fond de la mer, le système de fermeture en « peau d'orange » empêche la perte des sédiments recueillis, préservant ainsi l'intégrité des couches de sédiments.

58. Une fois hissé à bord, le carottier à gravité est positionné sur une zone propre et sécurisé.

- i) Après avoir retiré le revêtement intérieur du carottier, on enregistre les caractéristiques visuelles du sédiment, telles que la granulométrie (grains fins ou grossiers), la couleur, l'odeur et la présence d'organismes. Si nécessaire, d'autres paramètres peuvent être mesurés, tels que le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) et le pH.
- ii) On enregistre la profondeur de pénétration de la carotte afin de décider si l'échantillonnage peut être considéré comme réussi (pénétration appropriée des sédiments).
- iii) On tranche la carotte à l'aide d'un trancheur à carottes, selon des sections prédéfinies. Les sédiments de surface, qui représentent les dépôts récents, peuvent correspondre aux 1 à 5 cm supérieurs, en fonction de la vitesse de sédimentation dans la région, tandis que les intervalles entre les carottes, qui correspondent aux temps de dépôt passés, seront définis par le responsable scientifique.

c. Éviter la contamination

59. Les carottiers à gravité ne prélèvent qu'une carotte à la fois, donc si un revêtement en plastique est utilisé, le sédiment collecté ne peut être utilisé que pour l'analyse en métaux lourds. Des revêtements en acier inoxydable ou en téflon peuvent être utilisés pour recueillir des sédiments en vue de l'analyse des contaminants organiques. La profondeur du sédiment qui représente le matériau de surface, récemment déposé, peut varier de 1 à 5 cm selon la vitesse de sédimentation sur le site d'échantillonnage et relève donc de la décision de l'institution chargée de l'échantillonnage. Il est important de s'assurer qu'une quantité suffisante de sédiments est collectée pour permettre l'analyse des métaux lourds, ainsi que des analyses supplémentaires des sédiments (comme la granulométrie). Le guide CE relatif à l'échantillonnage des sédiments (CE, 2010) suggère de collecter 50 ml de sédiments humides pour l'analyse des métaux lourds et 250 ml pour l'analyse des contaminants organiques.

60. Les carottiers à gravité sont principalement utilisés pour recueillir des couches de sédiments plus profondes afin de dater les tendances historiques de la pollution. Tous les outils de manipulation des sédiments pour l'analyse des métaux, y compris le trancheur de carottes pour récupérer des couches de sédiments spécifiques, doivent être en plastique, tandis que des outils métalliques doivent être utilisés pour manipuler les échantillons de sédiments en vue de l'analyse des contaminants organiques. Les échantillons sont transférés dans des contenants pré-nettoyés : sacs ou récipients en plastique pour l'analyse des métaux lourds, en verre, en aluminium ou un autre matériau non contaminant pour l'analyse organique.

61. Afin de préserver l'intégrité des carottes, il est préférable de les découper à bord et de stocker les échantillons des différentes couches de sédiments. Si les carottes non tranchées sont transportées en position horizontale, les caractéristiques du profil peuvent être perdues en raison du mélange des couches. À l'inverse, si elles sont transportées en position verticale, elles peuvent être compactées du fait des vibrations qui modifient l'épaisseur des couches de dépôt de la carotte.

62. Les échantillons de sédiments sont stockés à bord, dans une glacière à 4°C, et sont transportés au laboratoire pour y être traités et analysés.

2.5 Protocole de collecte manuelle de sédiments à l'aide d'une pelle/écope et d'un carottier manuel.

a. Maniement de la pelle à main/spatule

63. Dans les vasières ou dans les zones d'eau très peu profonde (moins de 30 cm), des échantillons de sédiments de surface (5 cm) peuvent être prélevés à l'aide d'une pelle, d'une spatule ou d'une écope, si aucun autre équipement d'échantillonnage n'est disponible (Figure 5). Cette méthode peut être utilisée pour collecter à la fois des sédiments non consolidés et consolidés, mais elle est plus précise lorsqu'elle est utilisée dans des eaux relativement calmes. La personne qui prélève l'échantillon doit marcher avec précaution dans l'eau, en évitant de perturber le site à échantillonner. Elle recueille l'épaisseur de sédiment souhaitée à l'aide d'une pelle/spatule/écope. La profondeur du sédiment qui représente le matériau de surface, récemment déposé, peut varier de 1 à 5 cm selon la vitesse de sédimentation sur le site d'échantillonnage. Il revient donc à l'institution chargée de l'échantillonnage de décider de la taille du prélèvement. Il est important de s'assurer qu'une quantité suffisante de sédiments est collectée pour permettre l'analyse des métaux lourds, ainsi que des analyses supplémentaires des sédiments (comme la granulométrie). Le guide CE relatif à l'échantillonnage des sédiments (CE, 2010) suggère de collecter 50 ml de sédiments humides pour l'analyse des métaux lourds et 250 ml pour l'analyse des contaminants organiques.

64. L'échantillon prélevé est transféré dans un récipient pré-nettoyé. L'excès d'eau doit être éliminé avant de fermer le récipient contenant l'échantillon de sédiments.



Figure 5. Écope manuelle d'échantillonnage de sédiments

b. Éviter la contamination

65. Pour éviter toute contamination lors de l'échantillonnage, l'ustensile de prélèvement (pelle/spatule/écope) doit être en plastique pour l'analyse des métaux lourds et en acier inoxydable pour l'analyse des contaminants organiques. Les conteneurs utilisés pour stocker les échantillons de sédiments doivent être pré-nettoyés et en plastique pour l'analyse des métaux lourds ou en métal/verre pour l'analyse des contaminants organiques.

66. Les échantillons de sédiments sont stockés à bord, dans une glacière à 4°C, et sont transportés au laboratoire pour y être traités et analysés.

3 Note technique sur la conservation des échantillons de sédiments à analyser pour les métaux lourds et les contaminants organiques

67. Après la collecte, les échantillons de sédiments humides doivent être traités afin d'être conservés intacts jusqu'à leur transfert au laboratoire d'analyse en vue de l'analyse des métaux lourds. La préservation des échantillons de sédiments comprend : i) le stockage des échantillons humides à bord ; ii) le tamisage humide pour recueillir la fraction granulométrique < 2 mm, qui sera analysée de manière plus approfondie pour détecter les contaminants organiques ; iii) la lyophilisation pour préparer l'échantillon en vue de l'analyse et iv) l'homogénéisation et le stockage des sédiments séchés. Le tamisage humide peut également inclure une étape supplémentaire pour définir le pourcentage (poids) de la fraction de limon et d'argile du sédiment (< 63 µm), qui est un paramètre utile pour évaluer la pollution dans les sédiments. Pour les processus, le protocole comprend toutes les précautions nécessaires pour éviter la contamination croisée des échantillons de sédiments provenant des outils, des équipements et de l'environnement du laboratoire.

68. Le protocole 3.1. de l'IMAP concerne le traitement des échantillons de sédiments avant l'analyse des métaux lourds et des contaminants organiques.

3.1 Protocole de traitement des échantillons de sédiments avant analyse

a. Stockage d'échantillons humides à bord

69. Lors du prélèvement, il convient de stocker à bord les échantillons humides de manière à les préserver de toute détérioration qui affecterait l'analyse ultérieure des contaminants. Le fait de conserver les échantillons à basse température (4°C) et à l'abri de la lumière et de l'air (autant que possible) ralentit l'oxydation et l'activité bactérienne, ce qui contribue à maintenir les caractéristiques initiales des sédiments. Les premières heures après le prélèvement sont les plus critiques en matière de changements possibles dans l'échantillon, c'est pourquoi des mesures de conservation doivent être prises, si possible, immédiatement après la collecte de l'échantillon (HELCOM 2012).

b. Tamisage humide

70. La texture des sédiments peut varier d'un endroit à l'autre, de l'argile très fine en pleine mer aux sédiments sableux grossiers près du littoral. Les sédiments plus fins indiquent les zones de dépôt net, qui sont des stations d'échantillonnage privilégiées pour étudier l'impact de la pollution, tandis que le sable grossier, les galets ou les substrats rocheux ne sont pas des lieux d'échantillonnage favorables. Pour les études de pollution, la fraction des sédiments présentant le plus d'informations est

la fraction de limon et d'argile (< 63 µm) car les contaminants sont principalement associés à des particules plus fines (CE 2010, ICES/OSPAR 2018) tandis que les sédiments plus grossiers (fraction de sable) ont des concentrations beaucoup plus faibles de métaux lourds et de contaminants organiques. Par conséquent, la répartition des concentrations de contaminants dans les sédiments suivra généralement la répartition des sédiments à grain fin. Toutefois, le tamisage au-delà de 63 µm ajoute une étape supplémentaire dans le traitement de l'échantillon et, par conséquent, une source supplémentaire de contamination potentielle. En outre, le tamisage au-delà de 63 µm peut être influencé par la désagrégation infructueuse des agglomérats de particules, ce qui peut affecter l'efficacité de la séparation quantitative du limon + argile de la fraction sableuse.

71. Les fiches d'orientation des indicateurs communs de l'IMAP (PNUE, 2019) requièrent la séparation de la fraction sédimentaire inférieure à 2 mm, qui est la fraction sédimentaire appropriée pour le dosage des métaux lourds et des contaminants organiques. De plus, un tamisage supplémentaire au-delà de 63 µm est demandé, afin d'enregistrer le pourcentage de la fraction de limon et d'argile dans le sédiment. Ces données seront utilisées pour normaliser les concentrations de contaminants dans l'ensemble des sédiments (< 2 mm) pour l'effet granulométrique, évaluer les niveaux de pollution et faire des comparaisons entre des zones ayant une texture sédimentaire différente.

72. À leur arrivée à bord, les échantillons de sédiments doivent être tamisés par voie humide à l'aide d'un tamis à mailles de 2 mm dès que possible afin d'éliminer les grands détritiques et les organismes benthiques, qui peuvent affecter les caractéristiques des sédiments lors de la manipulation et du traitement ultérieurs des échantillons (stockage, congélation ou traitement par ultrasons) (CE, 2010).

73. Il est préférable d'utiliser l'eau de mer du site d'échantillonnage pour le tamisage humide afin d'éviter toute altération possible de l'équilibre des sédiments (comme l'adsorption ou la désorption des métaux). Si cela n'est pas possible, le tamisage humide peut avoir lieu en laboratoire en utilisant de l'eau de mer ayant approximativement la même salinité que celle du lieu d'échantillonnage. Le tamisage au-delà de 63 µm, s'il n'est pas effectué à bord, peut être fait en laboratoire.

74. Pour l'analyse des métaux lourds, le tamisage avec des mailles de 2 mm et de 63 µm peut être effectué à l'aide de tamis en polymère (bord en PVC ou en acrylique, avec une maille en nylon ou en polyester).

75. Pour l'analyse des contaminants organiques, le tamisage peut être effectué à l'aide de tamis en acier inoxydable (cadre et maille).

76. Les sédiments sont placés sur la maille, l'eau est versée et le tamis est agité manuellement. Pour le traitement d'un grand nombre d'échantillons, des tamis peuvent être disposés sur des tables vibrantes. Les argiles ont souvent tendance à former des grumeaux plus importants lorsqu'elles sont séchées, c'est pourquoi le tamisage humide doit être effectué lorsque le sédiment est encore humide. Si le sédiment sèche, il doit être pré-trempé dans l'eau de mer pendant au moins 2 heures pour désagréger les morceaux (CE, 2010). Toutefois, cette procédure peut entraîner la libération de contaminants, qui sont adsorbés à la surface des particules, et doit donc être évitée si possible. Si un pré-trempage est nécessaire, il convient d'utiliser l'eau de mer de la zone d'échantillonnage et de tamiser les particules désagrégées dès que possible.

77. Pour l'analyse des métaux lourds, le sédiment tamisé est recueilli à l'aide d'une spatule en plastique et stocké dans un récipient en plastique pour un traitement ultérieur (séchage). Pour l'analyse des contaminants organiques, le sédiment tamisé est recueilli à l'aide d'une spatule en acier inoxydable et stocké dans un récipient en verre ou en aluminium.

c. Séchage

78. Avant la détection instrumentale, les échantillons de sédiments doivent être séchés. Pour l'analyse des métaux (à l'exception du mercure volatil), les sédiments doivent être lyophilisés, ce qui est la procédure préférable. Alternativement, les sédiments peuvent être séchés à n'importe quelle température inférieure à 105°C jusqu'à poids constant. Pour l'analyse du mercure, afin de minimiser

les pertes dues à l'évaporation, un sous-échantillon de sédiments pourrait être séché à l'air à une température < 50 °C (CE, 2010).

79. Pour l'analyse des composés organiques, les procédures de séchage dépendent des composés à analyser. Pour les hydrocarbures chlorés, les sédiments peuvent être lyophilisés en prenant soin d'éviter les pertes déterminantes par évaporation en maintenant la température dans la chambre d'évaporation en dessous de 0°C (OSPAR, 2018). Pour la détermination des HAP, les échantillons de sédiments lyophilisés peuvent être une source de contamination en raison du reflux des vapeurs d'huile provenant des pompes à vide rotatives. De plus, le séchage des échantillons peut entraîner des pertes de HAP de faible poids moléculaire et plus volatils par évaporation. Pour protéger les échantillons de sédiments pendant la lyophilisation de la contamination croisée par les particules et les vapeurs, les conteneurs d'échantillons pourraient être recouverts d'un couvercle ou d'un papier filtre perforé d'un petit trou (HELCOM, 2012).

d. Homogénéisation et stockage des sédiments séchés

80. Après séchage, les échantillons sont homogénéisés à l'aide d'un broyeur à boulets et sont stockés dans un endroit frais et sombre, pour une analyse plus approfondie. La température est le facteur le plus important affectant les échantillons, depuis le moment de la collecte des échantillons jusqu'aux analyses finales, en passant par la manipulation. Il convient également d'éviter la contamination provenant de l'air du laboratoire.

81. Les échantillons de sédiments lyophilisés peuvent être conservés dans des bouteilles à large ouverture pré-nettoyées et munies d'un bouchon à vis. Les échantillons destinés à l'analyse des métaux peuvent être stockés dans des récipients en plastique ou en verre. Pour l'analyse du mercure, les échantillons doivent être stockés dans des récipients en verre borosilicaté ou en quartz lavés à l'acide, car le mercure peut traverser les parois des récipients en plastique. Les échantillons destinés à l'analyse des contaminants organiques doivent être stockés dans des récipients en verre ambré, en acier inoxydable ou en aluminium (CE, 2010).

82. Les conteneurs contenant des échantillons de sédiments doivent être archivés et conservés après l'analyse, afin de pouvoir être utilisés comme échantillons répliques au cas où des recoupements des résultats ou des dosages supplémentaires seraient requis ultérieurement. Les sédiments lyophilisés restants après les analyses sont stockés dans le flacon d'échantillon original, fermé par un couvercle hermétique pour les protéger de l'humidité. Lorsqu'ils sont stockés dans un endroit frais et sombre, les échantillons peuvent être archivés et conservés pendant 10 à 15 ans (CE, 2010).

Annex I

UNEP(DEPI)MED WG.365/Inf.9. Manual on sediment sampling and analysis (1.1)



United Nations Environment Programme



UNEP(DEPI)MED WG.365/Inf.9
November 2011
ENGLISH



MEDITERRANEAN ACTION PLAN

Consultation Meeting to Review MED POL Monitoring Activities
Athens, 22-23 November 2011

MANUAL ON SEDIMENT SAMPLING AND ANALYSIS

TABLE OF CONTENTS

	Page:
1. Introduction	1
2. Sampling Design	1
2.1 Objectives	1
2.2 Sampling sites	2
2.3 Sampling stations	2
2.4 Number of samples	3
2.5 Sampling layer	3
2.6 Sampling frequency	3
3. Sampling instruments and sample handling	4
3.1 Sampling instruments	4
3.1.1 Grab sampler	4
3.1.2 Corer	5
3.1.3 Box corer	7
3.2 Sample handling	8
3.2.1 Taking part of sample for analysis	9
3.2.2 Pre-treatment of the sample	10
4. Normalization factors	13
4.1 Background	13
4.2 Review of normalization procedures	13
4.2.1 Physical normalization	13
4.2.2 Chemical normalization by a representative element or elements	14
4.2.3 Modes of chemical normalization	15
4.3 Particle size analysis	16
4.4 Total Inorganic Carbon (TIC) and Total Organic Carbon (TOC)	18
5. Analytical techniques for organic compounds	19
5.1 Chlorinated pesticides and PCBs	19
5.2 Petroleum hydrocarbons	19
5.3 Organophosphorus pesticides	19
6. Analytical techniques for trace metals	20
7. Sediment radiochronology with ²¹⁰ Pb	20
7.1. Basic information	20
7.2. Dating models	22
7.2.1. Constant Flux and Sedimentation model (CFCS)	23
7.2.2. Constant Flux model (CF)	23
7.2.3. Incomplete inventory	24
7.2.4. Mixed sediments	24
7.3. Age model validation	25
7.4. Suggested procedure	26
8. Conclusions	26

9.	References	29
	Annex	34

1. Introduction

Within the Regional Seas Program of UNEP, many scientists are concerned about sediment sampling and analysis and therefore there is an increasing demand for the reliable analysis of both organic and inorganic pollutants in sediments. On the other hand, the sampling strategy set prior to the monitoring activity is critically important and should be established with caution in order to represent the sampling site and achieve the statistical objectives of a trend monitoring programme.

The need for a revision of the trend monitoring programme in sediments was raised during the Second Review Meeting of MEDPOL Phase III Monitoring Activities (Saronida, 2003), after a first examination of the sediment monitoring data was made by an expert, and it was recommended by the meeting to revise the existing strategy (UNEP(DEC)/MED WG.243/4). Afterwards, an expert meeting to revise the strategy for trend monitoring of pollutants in coastal water sediments was organized in April 2005 (Athens) and the meeting report (UNEP(DEC)/MED WG.273/2) considered important recommendations for the revision.

Dr Jean-Pierre Villeneuve (IAEA/MESL) drafted the initial version of the manual aimed at presenting the state-of-the-art in sediment monitoring in coastal waters. It fully took into account the recommendations of the expert meeting on both sampling strategy and analysis. A detailed section on sampling instruments and sample handling is also included in the manual, because it was observed in the training courses organized by MED POL and IAEA/MEL that there is a lack of knowledge on different sampling instruments and the sampling/sample pretreatment techniques. The draft manual was discussed at the Third Review Meeting of MEDPOL Phase III Monitoring Activities (Palermo, December 2005) and further comments of the meeting were incorporated in the present text. The section on normalization procedures was revised by Dr Barak Herut (IOLR, Israel). The section on ^{210}Pb dating was written by Dr. Joan-Albert Sanchez-Cabeza (Universitat Autònoma de Barcelona, Spain).

It is a considerable demand on resources to sample and analyze sediments, so, in order to facilitate the work of the laboratories in charge of monitoring, two different approaches (see the Conclusion) are indicated for sampling, sieving and analyzing the samples: the minimum requirement and the state-of-the-art, then laboratories could use the way that would correspond better to their needs and to their budgets.

2. Sampling design

2.1 Objectives

Sediments have an important role to play in the monitoring of the environment as they are considered as the final sink of most contaminants. Marine sediments are closely inter-related to other compartments of the environment. Therefore, their use in monitoring should be part of an integrated monitoring programme.

By far the most important step in designing of the sampling strategy of the monitoring programmes is the strict definition of the objectives of the programme concerned where the objectives should be put as detailed, specific and quantifiable as possible. To this end, a number of important factors should be taken into account, including the nature of the control measure, the contaminant concerned, the nature and location of the inputs, statistical aspects of sampling and analysis etc.

In addition, a trend monitoring programme should permit statistical comparison of the concentration of contaminants between sites (spatial distribution), highlighting areas with high concentrations of contaminants that are of concern. It is anticipated that a temporal trend monitoring programme for trace metals will at a minimum have 90% power to detect a 5% per year change over a period of between 15 and 20 years.

2.2 Sampling sites

Within MED POL monitoring programmes basically two site typologies are considered: Hot spots and coastal waters. As a matter of definition, coastal zone trend monitoring is done through a network of selected fixed coastal stations, with parameters that contribute to the assessment of trends and the overall quality status of the Mediterranean Sea. This type of monitoring is carried out on a regional basis. Trend monitoring of "hot spot" areas is done at intensively polluted areas and high risk areas where control measures have to be taken. These areas are designated by local authorities according to some common definitions provided by WHO-MED POL.

The definition of hot spots and coastal areas as regards sediment trend monitoring could be specified as follows:

- Hotspots are the most polluted sites as recorded using sediments and all such sites should be monitored (NB: these may not necessarily always be the same as the identified MED POL hot spots)
- Coastal sites are sites mainly located in the near shore coastal waters and a limited number of representative stations should be selected for state assessments.

Both hotspot and coastal areas are suitable for monitoring contaminants' content in sediments, however, only sedimentary basins with positive accumulation can be considered for monitoring. Coastal areas with sedimentation rates higher than ~5 mm/year are suitable for annual monitoring, whereas areas of lower accumulation rates should be monitored at a lower frequency. Sensitive areas for biological life and protected areas within the near shore coastal waters are also recommended to be included in the monitoring network

2.3 Sampling stations

Sample sites are normally chosen on a broad grid network or transects. It is recommended that at least **three** stations be chosen along the sediment distribution gradient of a selected site to include hot spot and the near-shore coastal area. While doing so, nearby sensitive areas for biological life should also be included in the network.

In an example case, "O" marks sampling stations in the grid below and "hot spot" station is marked by "Δ". The arrow is pointing in the direction of the residual current (distances are indicated in nautical miles).

It could be recommended to limit the number of stations for data quality assurance purpose, however, the selected station(s) should be representative for the hot spot and the other area of interest.

It is also recommended to examine the selected site for sedimentary purposes as an initial step of the work in order to identify the sediment structure of the whole area as well as

the sedimentation rates. Fine and regular sedimentation sites are experienced as more favourable for monitoring purposes.

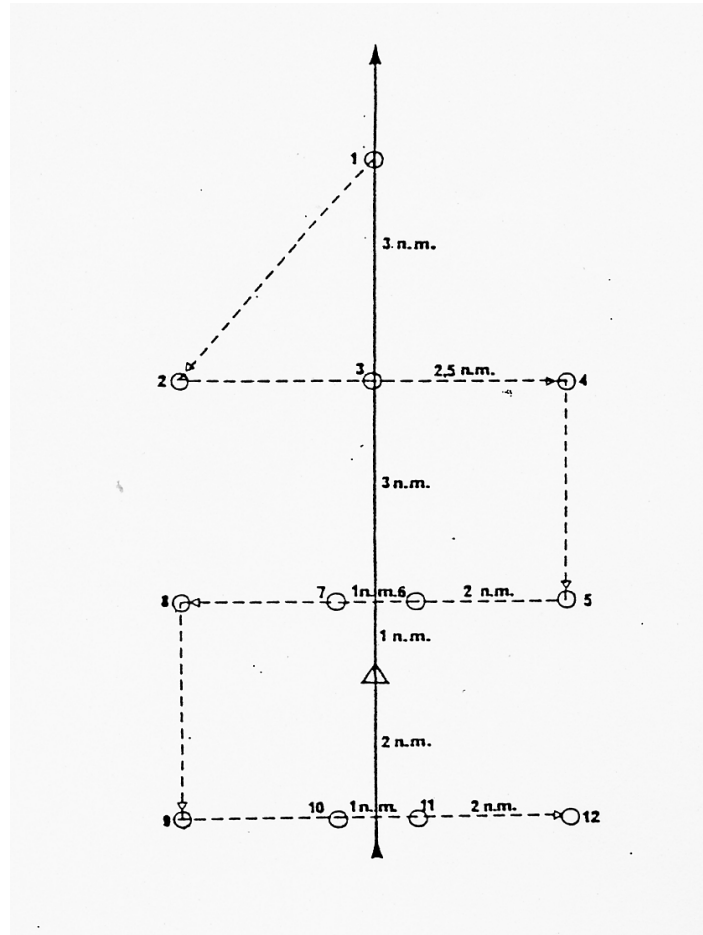


Figure 1: Example case for sampling.

2.4 Number of samples

Multiple samples have to be collected at each station in order to achieve the statistical sensitivity of sampling. It was recommended to take at least **three** samples at each station area (ex: for an area with app. 10 m depth and 10 m radius). In the pilot phase of the programme (first five years) **five** samples for each station is recommended to better understand the sampling variability if it is not known from previous monitoring efforts. Pooling of individual samples is not recommended especially in the pilot phase in order to achieve the field variability, which is an essential parameter for power analysis and trend tests.

2.5 Sampling layer

For spatial trend monitoring at a distribution gradient, surface sediments (uppermost 5 mm) should be sampled both at hot spots and near-shore waters.

For temporal trends, it is recommended to either sample the upper 5 mm at coastal near-shore stations or use core sediments and sample a sediment-depth profile, provided the sedimentation rate is known. However, this will depend on the specific situation.

2.6 Sampling frequency

As a basis and general rule, it is recommended that the sampling frequency is adapted considering the sedimentation rate.

It is generally accepted that for monitoring temporal trends at hotspot stations with high sedimentation rates (>5 mm/year), the sampling frequency can be initially set as annual or more frequent. If the sedimentation conditions are very variable at selected hot spots other frequencies could be adopted. If sampling of deeper layers at near-shore coastal waters is adopted for temporal trends, then sampling frequency could also be reduced according to the accumulation rate at the site. Sampling frequency could also be reduced when parameters are close to or below the quality targets.

In monitoring programmes of seasonal sampling, special attention should be given to sites significantly affected by river sediment input, in which accumulation rates may change seasonally following flood events. Additional attention should be paid to local conditions such as compaction, bioturbation and re-suspension events.

3. Sampling instruments and sample handling

3.1 Sampling instruments

The type of sampling equipment required for sediment surveys is dependent upon the contaminants of interest and on the information requested. Samples of surface sediment taken from a grab can be used to provide an assessment of the present levels of contamination in an area. The use of a more sophisticated sampler, such as a box-corer, would add reliability to the sample, but also would increase the operating cost of the survey. The type of sampler should be chosen among the followings:

Sediment samplers could be divided roughly into 2 different techniques: grab sampling which collects surface and near surface sediments and coring which collects a column of the subsurface sediment and could be required to establish the historical pattern of the contamination. In all grab and core operations, a slow approach to the sea floor should be ensured to avoid the creation of "bow wave" that disturbs the sediment-water interface prior to sampling. In some circumstances, it would be, also, possible to have the samples collected by divers using either glass or Teflon beakers.

3.1.1 Grab sampler

Undisturbed surface sediment samples can provide an immediate assessment of the present levels of contamination in the area in relation to the textural and geo-chemical characteristics of the sediment. The sampler used must consistently collect relatively

undisturbed samples to a required depth below the sediment surface and of sufficient volume to permit subsequent analyses.

The Van Veen grab is among the most commonly used grab samplers. With this bottom sampler, samples can be extracted from any desired depth. While it is being lowered, both levers are locked wide apart whereby the jaws are open. Upon making contact with the waterbed, the locking mechanism is released and when the rope is pulled out to raise the sampler, the jaws close.

The small model (Figure 2), with a surface of 250 cm², made of stainless steel has a weight of approximately 5 kg and could be hand-operated from a small vessel. It is not recommended for greater water depth. The main problem with this sampler is that it is sometimes difficult to recover the surface layer of the sediment, so this type of sampler could be used only in case a coring device is not available.

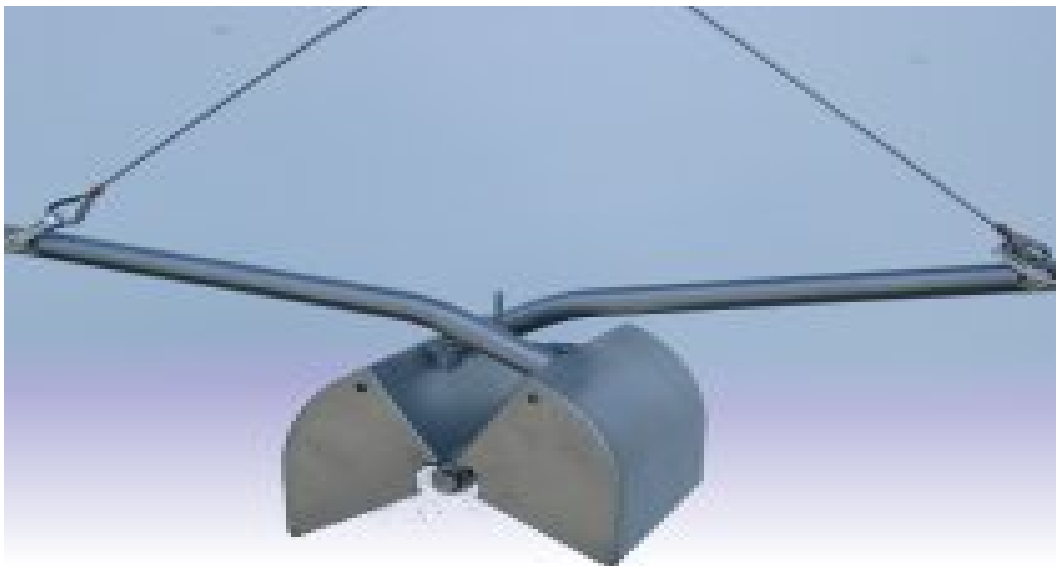


Figure 2: Van Veen grab operated manually (picture from Hydro-Bios, Germany).

There are other models of Van Veen grab, which are winch-operated, with a weight up to 80 kg. These models are presented in the **annex** to this document.

3.1.2 Corer

Sediment subsurface samples are often taken using barrel or box corers to determine the change in lithology and chemical composition with depth in order to assess environmental changes in metal fluxes with time. Cores are usually collected in areas of fine-grained sediments but specialized corers are available for coarse-grained sediments.

The main types of corers having cylindrical barrels are the gravity corer (Figure 3) which free-falls from the ship and penetrates the sea floor by gravity, and the piston corer which is released a set distance above the sea floor, penetrates the sediment by free fall, and sucks the sediment into the core barrel by an upward moving piston as the core is retrieved.



Figure 3: Gravity corer (picture from Hydro-Bios, Germany).

For trace metal analysis, plastic core liners are placed inside the core barrels to contain the sediment core sample and to avoid the problems of extrusion and contamination that occur in unlined barrels. When this kind of liner is used, care should be taken for collecting the sample for organic compounds determination, the sample should be collected at the inner part of the core at about a cm from the wall of the plastic liner. In general, the greater the diameter of the liner, the less will be the amount of distortion of the subsurface sediment by the corer penetrating the sediments. Core liners with internal diameters > 50 mm are usually satisfactory for obtaining samples for geochemical purposes.

After the corer is retrieved, the liners are capped at the bottom; the liner is removed from the barrel; the top is capped, and the core stored in a vertical position until all the water inside the liner has risen to the top. The liner is cut off at the sediment - water interface, capped and placed in a deep freezer or a cold room (4°C) for transport to the laboratory. Visual observations and measurements of sediment core samples should include information on the site number and location, depth, time, core length, lithology, stratigraphy, and any distortions in sediment layers.

In the laboratory, core sampling is best carried out by extruding the core upwards and slicing off layers (~ 1 cm) using a non-contaminating cutter (e.g. stainless steel, plexiglass or splitting the plastic core liners lengthwise, avoiding the smeared zone around the inside of the core liners and sampling the interior section of the core.

In order to check the repeatability of the sampling, more than one sediment sample can be collected within the same area. This can be done with the multi-core sampler (Figure 4). After analyzing the different samples, an estimation of the standard deviation due to sampling can be estimated.



Figure 4: Multi-core sampler.

3.1.3 Box corer

Rectangular sampling devices which obtain cores about 15-25 cm square and 15-60 cm deep are known as box corers (Figure 5) and can be recommended for detailed sampling at or below the sediment-water interface. The advantage of the various types of box or square corers is that they can recover the surface sediment and fauna virtually intact. They can be sub-sampled by inserting several 5 cm diameter tubes into them. However, when sub-sampling is used, the core material should be taken from the mid-part of the core to avoid any “edge effects”. Such samples are treated in the same way as the core samples described above.



Figure 5: Box corer.

3.2 Sample handling

The procedure outlined below assumes that these samples will be collected from a vessel equipped with the basic collection facilities such as a winch, or other such lifting equipment and adequate refrigerated storage space.

Regardless of the equipment chosen for the sampling, it is useful to know the water depth at each station before starting the sampling. The purpose is to ensure adequate cable length for operation of the correct equipment and to control the speed of entry of the sampler into the sediment. The speed of deployment of the sampler can be critical to good operation and sample recovery. It is also useful to have some understanding of the currents at the sampling site. Strong near-bottom currents can lead to poor equipment deployment, deflect a grab sampler, or require a long cable/wire to be deployed. Care should be taken to ensure that the weight of the sampler is adequate for working at the particular current conditions.

On-board, the sediments contained in the grab sampler require attention to ensure that essential components are neither lost nor contaminated through improper handling. The most critical sampling and storage techniques relate to the avoidance of chemical contamination and change in the physico-chemical characteristics of the sediments. Special steps should be taken to minimize contamination of the samples. For trace metal determinations, the use of a stainless steel grab sampler with Teflon coatings on all surfaces that come into contact with sediments, and polyethylene coated lowering cables are highly recommended. All samples should be collected into cleaned plastic (inorganic samples) or glass vials or aluminum containers (organic samples).

The actual collection procedure is quite simple:

- i. Prepare all sample containers for organic analysis by cleaning with solvent and heating in oven at 250 °C overnight.
- ii. Clean the sediment grab thoroughly with hot soapy water, rinse with tap water. Avoid placing the grab sampler on the open deck, keep in a large plastic or aluminum tub while not in use.
- iii. Clean a large sized plastic or aluminum tub depending on the destination of the sample.
- iv. Cock the grab sampler.
- v. Haul sampler on-board.
- vi. Initially, a visual inspection should be made of the sample by means of the small trap doors on top of the grab to ensure that the sample has been collected in an undisturbed state and to determine if there is water on top of the sample. If water is present, it can be siphoned off with a glass tube or slowly drained so as not to wash the sample unduly.

Note : Plastic bags or wide-mouth jars (polypropylene or borosilicate glass) should be used for temporary storage of sediments for trace metal analysis. Prior to their use, containers and glass or plastic parts associated with the sampling equipment should be cleaned with detergent and acid then rinsed with metal-free water. For trace organic analysis samples should be stored in cleaned wide-mouth borosilicate glass or aluminum

containers. The samples should be stored frozen, or at a sufficiently low temperature (~4°C) to limit biological and chemical activity. It is recommended that a minimum sub-sample size be 50 grams.

- vii. Once the top of the sediment is exposed, visual estimates of grain-size (coarse, medium, fine grained), color, and the relative proportions of the components should be made and recorded. By inserting the appropriate electrodes into the sample, *in situ* measurements can be made, such as pH.
- viii. Most fine-grained sediments usually have a thin, dark yellowish brown surface layer resulting from the oxidization of iron compounds at the sediment-water interface. Since in most cases this layer represents the material being deposited at the present time, it should be sampled carefully with a non-contaminating utensil such as a plastic spatula for trace metals determination and a stainless steel one for organic compounds determination. About 10-30 g should be placed in a numbered polyethylene vial for trace metal analysis and in glass or aluminum container for organic analysis, sealed and frozen for transport to the laboratory.
- ix. After the surface layer has been sampled, the grab can be opened and an additional sample, representative of the subsurface, can be obtained. Observations of this material should include color and textural characteristics. To ensure a representative sample, about 100 to 200 grams (or even more) should be collected and placed in a numbered vial. The sample should be frozen quickly for return to the laboratory. Larger samples of about 1 kg are required for admixtures of gravel, sand and mud.
- x. Store all sediment samples deep-frozen or, at least, under refrigeration (4°C) until they are transported to the laboratory.

3.2.1 Taking part of the sample for analysis

Depending on the analysis required and on the material of the sampler (plastic liner for corer), the collection of sediment should follow an agreed protocol. The main idea being to avoid contact with plastic liner for organic compounds and contact with stainless steel for trace elements analysis.

The distribution of sediment depending on the analysis to be performed is indicated in Figure 6.

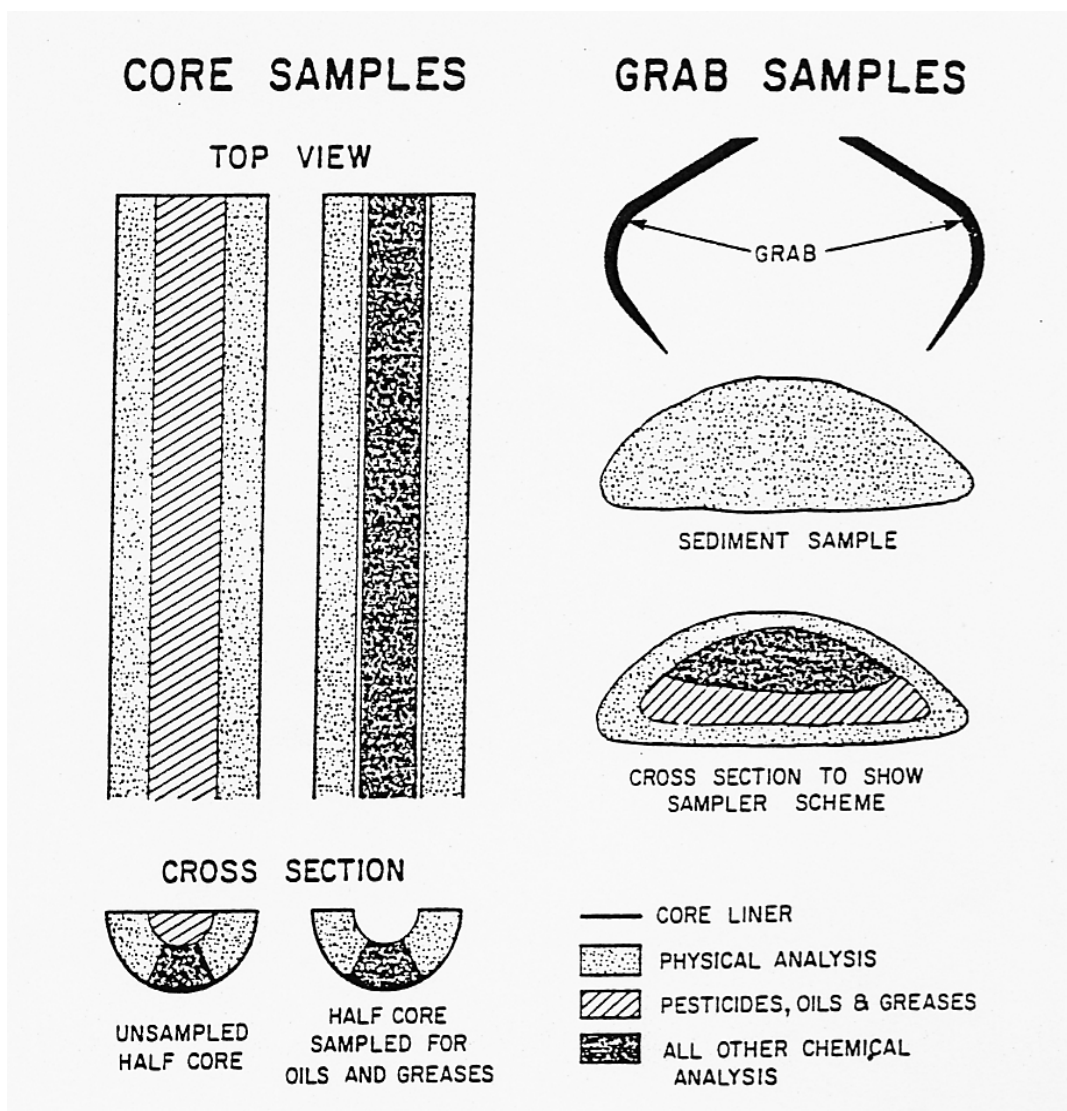


Figure 6: Collection of sediment according to analysis required.

3.2.2 Pre-treatment of the sample

(i) Freeze-drying:

After collection, the sediment samples are transferred into pre-cleaned aluminum boxes or pre-cleaned aluminum paper for organic analysis or into plastic bags for trace element analysis and deep-frozen (or at least kept refrigerated at about 4°C during the transport to the laboratory in order to avoid the bacterial degradation in case of petroleum hydrocarbon analysis).

When in the laboratory, the sediment samples should be deep-frozen at -20°C and, when frozen, freeze-dried in a freeze-dryer. But it is always interesting to archive part of the sample in order to be able to re-analyze it in case of suspected contamination during the analytical process. So, before freeze-drying, one half of the sample should be stored, as such, in the deep-freezer for future reference (in this case it could be interesting to have a -80°C deep-freezer).

In order to proceed with minimal risk of contamination in the freeze-dryer, the samples should be covered with aluminum paper with some pins holes to let the water vapor evacuate and reduce the eventual cross-contamination.

Contamination from the freeze-dryer and from the vacuum pump should be monitored by freeze-drying, with all batch of samples, a portion of clean Florisil. By analyzing the Florisil it is, then, possible to check if the freeze-dryer does not contaminate the samples.

The samples could be weighed before and after freeze-drying in order to access the ratio of dry/wet weight for each sample.

Note: for frozen sample there is no storage limit in time, for freeze-dried samples, if the samples are kept in the **dark**, in a **cool place** (20°C) and with **Teflon tape** around the neck of the bottles to avoid the humidity to enter in the sample, the limit of conservation could be on the order of 10-15 years without deterioration of the sample.

(ii) Sieving:

After freeze-drying the sediment samples could be sieved in order to remove the small gravels, pieces of branches and shells. Before sieving, it is recommended to sort out, with stainless steel forceps (for organic analysis), or with plastic ones (for trace metal analysis), from the sediment sample the small pieces of shells, branches and leaves that could be present in the sample in order to avoid contamination by extra materials. To do that, the samples are transferred to the top sieve of a sieving machine and the machine is activated. Doing so, the sediment will be disaggregated and not crushed.

The question of sieving is very delicate, as many possibilities exist. Some may sieve at 1 or even 2 mm (pre-sieving), only to remove the small pieces of shells, leaves and branches while others may sieve at 250 µm. In most cases, sieving the sediments through a 63 µm sieve in order to separate the silt and clay from the sand and coarser material is both useful and practicable and it is a widely adopted procedure. However, sieving is not recommended for fine and homogeneous sediments, usually found in the zones with high sedimentation rates where the content of the contaminants will be highest because of their wealth of fine particles for which the contaminants have a particular affinity. Obviously, when it is not possible to find fine sediments, sieving can be recommended to extract the finest particles.

Ideally, the sample could be sieved at 63 µm and the two fractions (less than 63 µm and more than 63 µm) could be analyzed. Even in some cases, sieving at 20 µm is undertaken and 3 fractions are, then, analyzed: more than 63 µm, between 20 µm and 63 µm and less than 20 µm.

Since sieving may also cause contamination problems in the samples (basically for the organic contaminants), many steps of sieving should be avoided -if possible- and it may even be recommended to sieve only from 250 µm before organic contaminant analysis.

For spatial trend monitoring sieving is not a critical issue; however, sieving from <1 or <2 mm in the field is recommended to take place directly after sampling or after the freeze-drying step.

For temporal studies sieving is recommended over 63 µm. However, the important thing is to achieve programme consistency and therefore, it is not recommended to switch to

any other fraction if all set criteria in terms of sufficient trend detection are met by a laboratory that is using a whole fraction (e.g. less than 1 or 2 mm) for temporal studies.

A preferable approach is to minimize pre-treatment procedures and unify them for all types of metal/organic analyses and monitoring programmes, both spatial and temporal. Accordingly, sieving to less than 63 μm should be avoided since dry sieving is not reproducible whereas wet sieving is complicated and may introduce the following faults: (i) metal release due to the use of water with different pH and salinity; (ii) mineral (carbonates) dissolution when distilled water is used; (iii) contamination during the sieving and the successive drying.

It is therefore recommended to use one-step dry sieving of the less-than-1 mm fraction in order to perform the analyses on total (bulk) sediment. The rationale for this recommendation is as follows:

- (i) Better representation of all relevant size fractions; in some sites coarser fractions (generally, fine and medium sand) are dominant and may contain a significant portion of the total metal (or pollutant).
- (ii) Simple to handle.
- (iii) Applicable for a wide range of sedimentary provinces and suits a multi-national monitoring programme for the Mediterranean countries.
- (iv) Facilitates the use of elemental normalizers (see below).
- (v) Avoids potential contamination that might be introduced via wet sieving and successive drying.

(iii) Wet sieving:

Some laboratories use wet sieving techniques. One of the problems that occurs with this technique is the possibility of contamination for organic samples as the material used for this wet sieving method is plastic (silicone tubing and plastic tubes with nylon nets). Another factor that has to be taken into consideration in using the wet sieving technique is the time consumed. The wet sieving method could, however, be used for trace metal work and in well-equipped and staffed laboratories.

Note: If wet sieving is applied, it is recommended to perform it on board using in-situ seawater and thus avoid using in-lab fresh or distilled water in order to prevent metal release and mineral dissolution (see above). However, wet sieving should not be applied on board if there are technical limitations and potential contamination from vessel oils and metal corrosion or from local polluted seawater.

(iv) Archiving:

Archiving sediment (and biota) samples is a must in QA/QC procedures. All samples should be kept for the duration of the monitoring in order to be able to come back to any of them, or to all of them, in case of problems.

Archives should consist of different parts: the first one being the sample wet and deep-frozen as it has been collected. This archive will be used in case of contamination that can appear during the freeze-drying process. So, one part of the original sample can be extracted again, even wet and dried with sodium sulfate, if it appears that the freeze-dryer had contaminated the sample.

Then when the sample has been dried, and an aliquot has been analyzed, the remaining sediment sample should be kept in a glass bottle, with Teflon tape around the closing system (that should be aluminum for organic and plastic for trace metal) to protect against the moisture and then, stored in a cupboard in the dark and cool place. This way, the sample archived can be stored for 10-15 years, so, for the duration of the monitoring program.

4. Normalization factors

4.1 Background

Pollutants tend to be associated with the fine particles of marine sediments due to the relatively higher surface area and the compositional characteristics of the fine particles. Both phyllosilicates and organic matter, which have a chemical affinity to trace elements and organic pollutants, are concentrated in the clay (less than 2 μm) and fine silt (2–20 μm) fractions. Most other minerals, including feldspars and heavy minerals, are found in the fine and coarse (20 - 63 μm) silt fractions, whereas the sand fraction (63 μm – 2 mm) mainly consists of carbonate (calcite, aragonite, dolomite) and/or silica (quartz, opal) minerals. Exceptions to this are coastal sediments of mafic and ultra-mafic terrains.

The metals of considerable environmental impact are As, Pb, Hg, Cd, Zn and Cu. Other metals, such as Mo, Ni, Cr and Co, may reflect anthropogenic input resulting from local quarrying and industrial activities. Anthropogenic Cd and Hg have a stronger affinity to organic matter than to clays, whereas natural Ni and Cr may be related to heavy minerals in certain sedimentological provinces. In order to detect anomalous concentrations of anthropogenic origin it is necessary to normalize the results by a physical or a chemical factor. Some elements may have background concentrations below or near the limit of detection for chemical analysis. Therefore, it has been shown that there is no single normalizing factor that can cope with all pollutant metals in all types of coastal sediments, or even in a single type. Comparing the results to average crust, or upper crust, concentration has been shown to be of limited value for this purpose (Loring and Rantala, 1992; Covelli and Fontolan, 1997) and therefore it is not discussed here.

4.2 Review of normalization methods

4.2.1 Physical normalization

The carbonate and silica mineral groups naturally contain negligible amounts of trace metals and therefore serve as diluents of the marine sediments. Removal of much of those diluents should: a) enhance the analytical capability of detecting low-concentration pollutants; and b) enable comparison between samples on a compositional basis of improved homogeneity. Consequently, choosing the less-than-20 μm or less-than-63 μm fraction for analysis, as mentioned in document UNEP(DEC)MED WG.273/2 (Anavissos meeting report, May 2005), seems like an adequate solution for normalization. Several marine sediment studies of trace elements and their isotopic composition, especially of Nd and Sr, preferred to analyze the less-than-20 μm fraction for geochemical purposes (e.g., Innocent et al., 2000; Krom et al., 2002). However, we are not aware of any such studies for environmental purposes. An essential difficulty in using this size fraction is that it excludes the contribution of trace elements in heavy minerals, and therefore the adequate evaluation of background values. Sieving the less-than-20 μm fraction is also technically problematic since it needs in-lab wet sieving with water of different pH and salinity, consumes more time and hence the

process is more prone to both metal loss from the sample and contamination. Therefore, if physical normalization is adopted, the less-than-63 μm fraction is preferable to the less-than-20 μm fraction for environmental studies, as has been suggested in the Anavissos meeting report (May, 2005), though some of the difficulties remain.

Nevertheless, utilizing physical normalization by wet sieving might suffer from the following disadvantages: a) any sample manipulation is vulnerable to contamination; b) drying the sediment in an oven or freeze drier, a common practice (Loring and Rantala, 1992; Barbanti and Bothner, 1993), is an obstacle for sample desegregation before wet sieving. Ultrasonic treatment is needed in order to facilitate desegregation, which in turn may cause transfer of pollutants from solid to solution (Barbanti and Bothner, 1993); c) in cases of highly variable mineralogical composition, especially in the sand fraction, the normalization would not reflect this variability. Therefore, most environmental studies dealing with polluting metals use the total sample composition, where "total" generally means the less-than-2, or 1 mm fraction (Loring and Rantala, 1992).

An alternative approach for utilizing physical normalization may be applied in areas where preliminary data indicates that all, or almost all, trace elements and pollutants reside in the less-than-63 μm fraction. In such cases the chemical analysis should be performed on a bulk sub-sample whereas grain-size analysis should be performed on another sub-sample. The chemical results are presented after normalization to the less-than-63 μm fraction.

4.2.2 Chemical normalization by a representative element or elements

Chemical normalization has the following advantages: a) a single analytical procedure is practiced for the determination of all required elements, the pollutants and those used for normalization; b) minimal manipulation of the sample minimizes contamination; c) the chosen element, or elements, supposedly normalizes both the grain size and the composition variability.

The element most used for marine sediment normalization is aluminum (Al) since it represents aluminosilicates, the main group of minerals generally found in the fine sediment fractions. Aluminum supposedly: a) derives from detrital minerals, transported from the continent to the sea; b) has negligible anthropogenic input; c) behaves conservatively in normal marine environments. Therefore, Al is expected to normalize for grain-size and for mineralogical variability (Bertine and Goldberg, 1977; Din, 1992; Hanson et al., 1993; Daskalakis and O'Connor, 1995; Covelli and Fontolan, 1997, among others). Another advantage of Al is its easy, precise and accurate chemical determination.

Lithium (Li) has been shown to serve as a better normalizing element than Al in marine sediments enriched with 2:1 phyllosilicates, as in the North Sea where sediments derive from eroded glacier material (Loring, 1990). This element, which generally is not contributed by anthropogenic activity, has been recently found to be superior to Al in a Mediterranean study (Aloupi and Angelidis, 2001) but inferior to Al and to Fe in another Mediterranean study (Covelli and Fontolan, 1997). Loring and Rantala (1992) recommended determining at least Li and/or Al. Rubidium is similar to Li in its geochemical behaviour. As a trace substitute for K it may represent phyllosilicates, feldspars and some heavy minerals and it is not thought to result from anthropogenic activities. It has been used successfully in a few environmental studies in the UK (Allen and Rae, 1987; Grant and Middleton, 1990), but apparently not elsewhere.

Iron (Fe) has been successfully used for normalization in several studies (Rule, 1986; Sinex and Wright, 1988; Blomquist et al., 1992; Herut et al., 1993; Daskalakis and O'Connor, 1995; Schiff and Weissberg, 1999). However, it has been suggested that remobilization and

precipitation can lead to changes in the pollutant/Fe ratio in anoxic sediments (Schiff and Weissberg, 1999). The latter are hardly expected to be found in Mediterranean sediments of open coasts.

A few studies used scandium (Grousset et al., 1995; Ackerman, 1980) and cesium (Ackerman, 1980), or also cerium, beryllium and europium (Herut et al., 1997), as the normalizing element. Since each of these elements may cause analytical difficulties, they are currently not recommended to be used on a routine basis.

4.2.3 Modes of chemical normalization

Chemical normalization by an element is to be performed by one of the following methods:

(i) By comparing the samples, suspected to be polluted, to nearby non-polluted samples of similar texture, mineralogical and major chemical composition. Background concentrations of the non-polluted samples can be established from surface sediments of other regions or from deep core samples of the same region, below the level of anthropogenic intervention. The potential pollutant concentrations should be compared with background averages in order to calculate the enrichment factor (EF) as follows:

$$(1) \quad EF = \frac{X(s)/N(s)}{X(b)/N(b)}$$

where X is the element and N the chemical normalizer (e.g. Al/Fe/Li) concentration; (s) is the sample; (b) is the background value. The evaluation of the EF value taken for estimating pollution should consider both natural variability and analytical errors (especially if the background concentrations were determined in/by another laboratory and/or analytical device).

(ii) By comparing the measured pollutant and chemical normalizers (or multi-element normalizers, Herut and Sandler, 2007) to their relationships in non-polluted (background) sediments, which have a linear relationship at the 95% confidence level, or better, and a high significance ($P < 0.001$). The regression equation should follow either $y = ax$ (x is the normalizing element) or $y = ax + b$ (Loring and Rantala, 1992; Herut et al., 1995; Covelli and Fontolan, 1997; Roach, 2005). An estimate of the anthropogenic fraction and the ratio between the measured and predicted values (y) can be defined, where the predicted value is within the range of $1 \pm 2\sigma$.

(iii) By calculating the regression line between contaminant and normalizer through a pivot point, which is the concentration of both elements in a non-polluted sand fraction (Kersten and Smedes, 2002) of a selected standard sediment composition. This approach has been adopted by OSPAR (OSPAR/JAMP, 2002; OSPAR, 2005) and is presented in detail in Herut and Sandler (2007).

In summary - Aluminum (Al) and total organic carbon (TOC) determinations should be obligatory. If possible, the determination of Fe and Li as additional normalizers is recommended in order to better assess basin-wide spatial and temporal trends. The most practical normalization approach for the Mediterranean at this stage is the use of the linear regression equations.

The lack of standardized datasets for the Mediterranean prevents defining 'pivot values' and the use of the OSPAR chemical normalization approach. It is recommended that a standard analysis be performed for the areas to be monitored including: i) grain-size distribution in order to obtain the relations between physical and chemical normalizers; ii) heavy metal concentration in natural non-contaminated sand fraction; iii) mapping the chemical normalizers (Al, Fe, Li, TOC) range for selecting the proper standard sediment composition; iv) assessment of errors associated with the normalization approach.

4.3 Particle size analysis

Particle size analysis may be performed in order to better characterize the sediment nature and the sedimentological regime of the region monitored. The methods for fractionation into grain size can be found in UNEP/IOC/IAEA (1995) and in Loring and Rantala (1992).

The most time-efficient and robust way to obtain particle size analyses is by a laser-diffraction analyzer. There are many laser-diffraction analyzers on the market, such as the Malvern Mastersizer, the Coulter LS Particle Size Analyzer, or the Microtrac S3500 Analyzer. Laser diffraction is used to detect particle sizes in the range of ~ 0.1 to 2000 μm equivalent spherical diameter (depending on the instrument) using light scattering theory. The refractive and absorption indices for the material must be known for accurate measurements to be made.

Laboratories in which continuous grain-size counters (e.g. Mastersizer) are not available should follow Figure 6. The grain size distribution below 63 μm is determined by one of the sedimentation methods.

Sedimentation methods are based on the application of Stokes' Law, which describes the terminal velocity for an isolated sphere settling in a viscous liquid under the influence of an accelerating force such as gravity. Sedimentation techniques can be cumulative or incremental. In the cumulative method, the rate at which the particles settle is determined, typically, by weighing the mass of settled particles at a certain depth over time. In the incremental method, the change in concentration or density of the material with time is measured at known depths, typically using optical or X-ray sensing. Sedimentation methods are best suited to particles in the range 2-50 μm and, therefore, may not be appropriate for bulk sediment. Temperature must be accurately controlled in order to keep viscosity constant. Incremental sedimentation techniques can be carried out using instruments such as the X-ray SediGraph, manufactured by Micrometrics.

Laboratories equipped with continuous grain-size counters should dry sieve a freeze-dried sub-sample according to the instrumental analytical range (old instruments – below 250 μm ; new – below 1 or 2 mm).

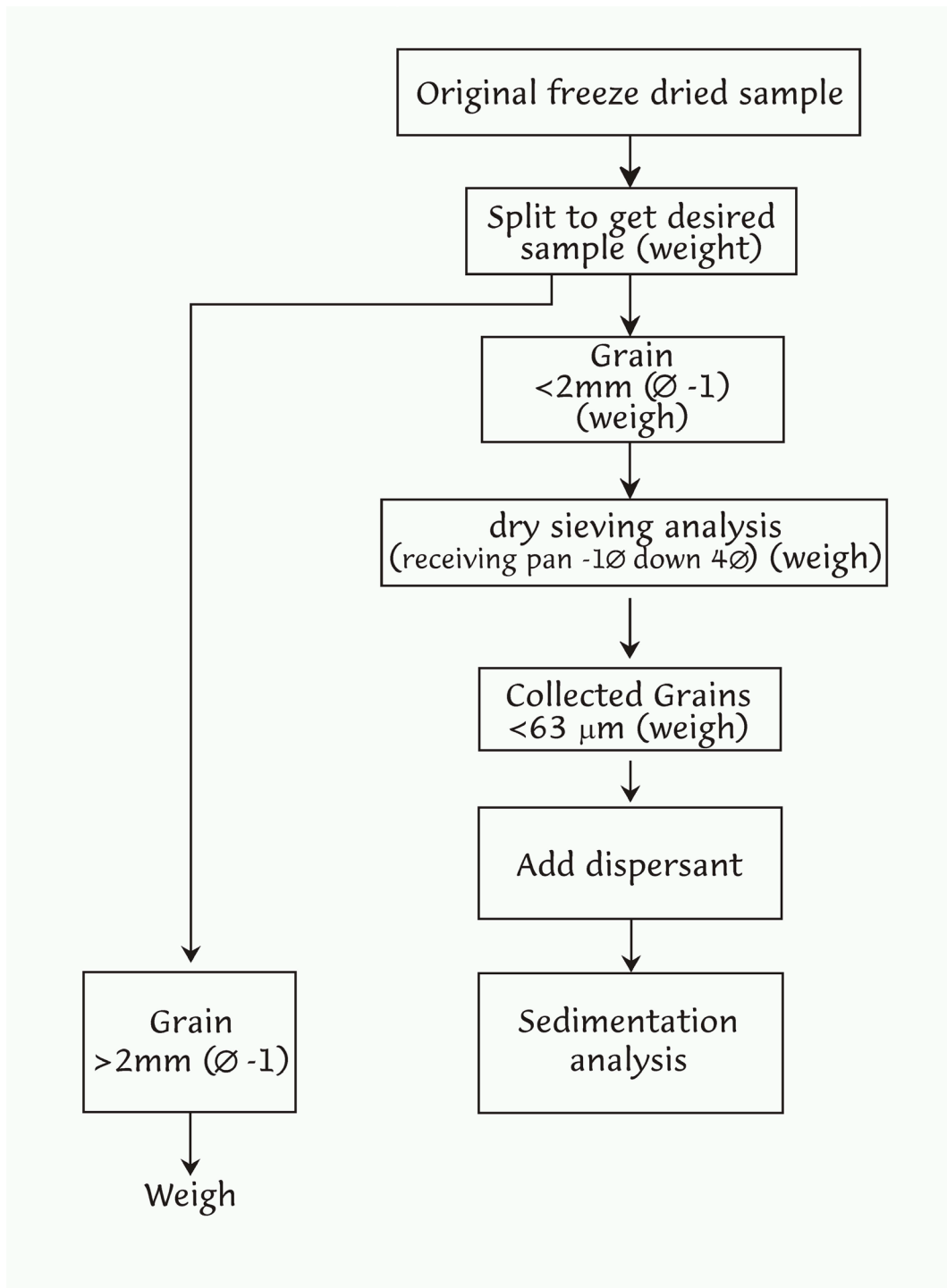


Figure 7: Sequence of steps for the grain size separation of a sediment sample (Please note that 2 mm grain size stands also for 1 mm).

4.4 Total Inorganic Carbon (TIC) and Total Organic Carbon (TOC)

Organic material interacts strongly with both organic and inorganic contaminants. The organic carbon is one of the measures of the organic material. Another parameter would be the determination of lipids, or lipid-like material. The measurement of the hexane extractable organic matter (or HEOM) is also a normalising variable.

The carbonate content (inorganic carbon) of the sediment is generally considered as a dilution factor of the main phases carrying the contaminants and should, also be determined.

Total inorganic carbon (or carbonates) are obtained by the difference of data:

$$\text{TIC (\%)} = \text{TC (\%)} - \text{TOC (\%)}$$

(i) Preparation of samples

Samples for TC analysis are weighed (mg) in tin boats and directly analysed. Samples for TOC analysis are weighed (mg) in tin capsules and acidified with H_2PO_4 1M until the inorganic carbon is removed (3 times in 8 hours intervals to the oven at 55°C). Tin boats and capsules are folded and pressed before the analysis.

(ii) Procedure

Analyses could be done with automatic analyser (such as Elementar "VARIO EL" Instrument) in CN mode. For the mass determination of C and N, an oxidation of the sample followed by the reduction of nitroxides is realized, coupled to chromatographic glass column separation and thermal conductivity detection for CO_2 and N_2 .

Note: In case a CHN analyser is available and used for the TC-TOC analysis, Total Nitrogen and Total Organic Nitrogen can be measured simultaneously which can provide a general insight of the lability of organic matter, simply based on the C/N ratio.

(iii) Quality control

Acetanilide standard ($\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$) is used as a correction factor for accurate and precise measurements (71.1 % C and 10.4 % N) and to control instrumental stability.

The precision of TOC and TC measurements in the samples depends in numerous random factors such as: weighing, use of an acidification step, sample structure (i.e. matrix), concentrations, as well as the instrumental noise. Coefficients of variation (% RSD) must be calculated for each pair of determination, specially, for TOC analysis, which includes an acidification step.

Alternative method to estimate Organic Material in case a CHN Analyser is not available:

The Organic Matter (OM) content in sediments can be measured with the following method:

- a) Put the (wet) sediment sample in oven at 60°C for 24 hours (up to constant weight).
- b) Weight approximately 1 g of dry sediment (precision 0.01 mg) in a small porcelain boat.
- c) Put the sediment for ignition into a furnace at 450°C for 3 hours.
- d) Weight the sediment after ignition (precision 0.01 mg).

The Organic Matter (OM) content is equivalent to the percentage of Loss of Weight (LOI %)

$$\text{LOI \%} = (W_{\text{dry}} - W_{\text{ign}}) \times 100 / W_{\text{dry}}$$

Where:

LOI % = Loss on Ignition (equivalent to the total Organic Matter)

W_{ign} = Weight after ignition

W_{dry} = Weight of dry sediment before ignition

5. Analytical techniques for organic compounds

Before proceeding to the analysis, an aliquot will be taken from the bulk sample and in order to be sure that what is analyzed is representative of the collected sample, the sediment sample should be well homogenized. This could be done in a specialized laboratory homogenizer, but it could be done, more simply, with a spatula, taking care of mixing well the sediment sample before collecting the 10 g aliquot (for organic) or the 1-2 g aliquot (for trace metal) for the extraction.

The analytical part can be found in the Reference Methods for Marine Pollution Studies published by UNEP. All these Reference Methods are available, free of charge, from IAEA-MEL/MESL.

With a set (one for 10 samples, as a minimal requirement) of sediment samples extracted, sediment Reference Material should be extracted to check the quality of the data produced (UNEP/IOC/IAEA/FAO, 1990).

5.1 Chlorinated pesticides and PCBs.

The analytical method for chlorinated pesticides and PCBs in sediment samples, can be found in UNEP/IOC/IAEA, 1996.

5.2 Petroleum hydrocarbons.

The analytical method for petroleum hydrocarbons can be found in UNEP/IOC/IAEA, 1992.

5.3 Organophosphorus pesticides

The analytical method for organophosphorus pesticides in sediment samples can be found in UNEP/FAO/IOC/IAEA, 1997.

6. Analytical techniques for trace metals

For trace elements, in general, the analytical methods can be found in UNEP/IOC/IAEA, 1995.

For mercury: in UNEP/IAEA, 1985 and UNEP/IOC/IAEA, 1985.

7. Sediment radiochronology with ^{210}Pb

One of the main objectives of surface sediment monitoring is to obtain time series that allow to derive the presence or absence of temporal trends due to anthropogenic pressure. However, monitoring programmes are often not long enough to produce valid assessments. Sediments integrate pollution signals and dated sediment cores may provide a reliable record of pollution levels (e.g. Sanchez-Cabeza and Druffel, 2009). Although radiocarbon is used to study impacts extending back millennia, the most suitable tracer for pollution studies is ^{210}Pb because its half-life (22.23 y) allows suitable dating for the last 100 years, when most of the anthropogenic impact has occurred.

^{210}Pb is a natural radionuclide of the ^{238}U radioactive chain with a half-life of $T_{1/2} = 22.23 \pm 0.12$ yr (DDEP, 2010). It is commonly assumed that *supported* ^{210}Pb in old (> 150 yr) sediments is in equilibrium with its parent radionuclide ^{226}Ra . In recent sediments, ^{210}Pb in disequilibrium with ^{226}Ra is named *excess (or unsupported)* ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$). The total ^{210}Pb concentration in sediments is usually measured i) by gamma spectrometry (46.5 keV line; Schelske et al., 1994), or ii) alpha spectrometry, through its daughter radionuclide when equilibrium is guaranteed (Sanchez-Cabeza et al., 1998). ^{226}Ra (supported ^{210}Pb) is usually determined by i) gamma spectrometry (352 keV line of ^{214}Pb in equilibrium) or ii) liquid scintillation (Sanchez-Cabeza et al., 2010). If the full ^{226}Ra profile is not available, a mean ^{226}Ra concentration can be i) computed as the mean ^{210}Pb in the core bottom if at least 3 sections show an approximately constant concentration, within the measuring uncertainty (Binford, 1990) or ii) estimated by extrapolation of ^{210}Pb in the bottom sections if the profile shows there an exponential behaviour. Then, $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}} = ^{210}\text{Pb} - ^{226}\text{Ra}$.

The use of $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ to date sediment cores has been used in a large variety of studies. Since ^{210}Pb was first used to date ice cores (Goldberg, 1963), several authors have developed models that adapt to different sedimentary conditions. These models, used to date undisturbed sediments, can be deduced from a single fundamental equation (Krishnaswamy et al., 1971), which relates excess $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ concentration in sediment, its flux to the sediment surface and mass accumulation rate.

7.1. Basic information

$^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ decays following the radioactive decay law. If both the sediment accumulation and the $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ flux to the sediment surface were constant, and there were no processes that redistribute $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ in the sediment, the profile of the $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ concentration along the core should be a pure exponential curve (Figure 8). These conditions are not commonly met, but the described models allow obtain good dates in many cases. Some needed physical constants and sampling details are:

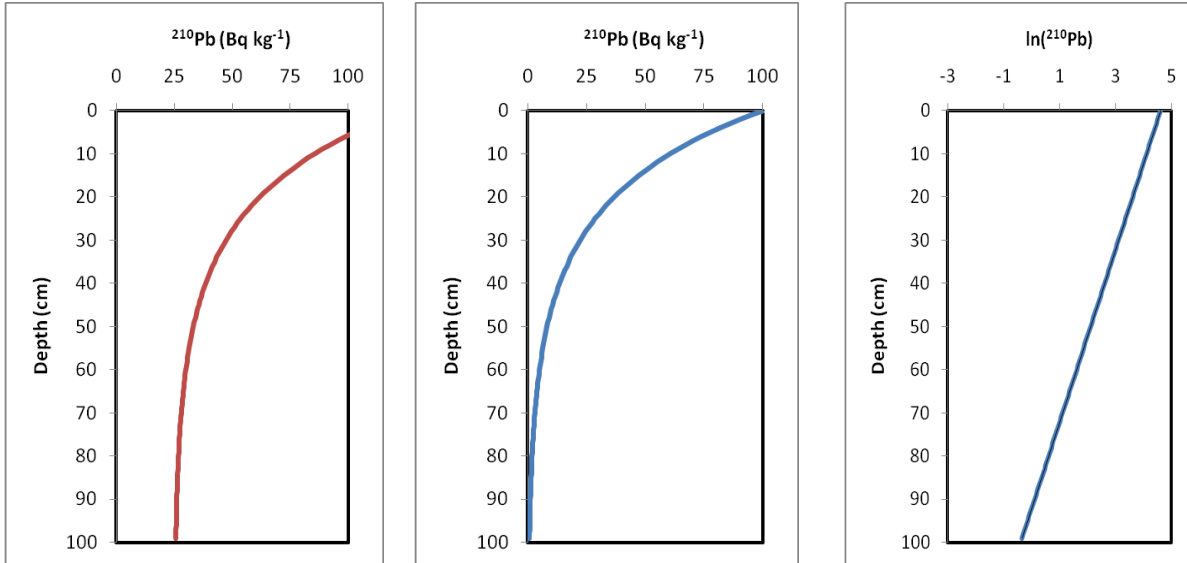


Figure 8. Ideal total ^{210}Pb (left), excess ^{210}Pb (centre) and its logarithm (right).

$$T_{1/2} = 22.23 \pm 0.12 \text{ yr} \text{ (DDEP, 2010): } ^{210}\text{Pb} \text{ half-life (yr)}$$

$$\lambda = 0.03118 \pm 0.00017 \text{ yr}^{-1}: ^{210}\text{Pb} \text{ disintegration constant (yr}^{-1}\text{)}$$

$T(0)$: sampling date (A.D.)

φ : internal core diameter (m)

$$S: \text{ core cross-section (m}^2\text{), calculated as } S = \pi \left(\frac{\varphi}{2} \right)^2.$$

As different models use similar quantities and constants, a unified notation has been proposed (Sanchez-Cabeza and Ruiz-Fernandez, in press). For example, C_i is the $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ mean concentration of section i , assigned to the geometric centre of the section. Then C_1 is the top section and C_2 is the section below. In the Constant Flux (CF) model, equations refer to quantities in infinitesimal layers (i), derived from calculation. We use (i) to refer to the consecutive number of the surface cut (layer) when sampling. For example, (0) refers to the core surface and (1) to the first surface cut below the surface (usually of the order of 1 cm). For brevity, we define only quantities referred to either sections or layers (usually, section quantities are computed as means of layer quantities). To take into account sediment compaction dating must be performed as a function of mass depth m (kg m^{-2}) and not depth z (m):

- $z(i)$: depth of layer (i) (m), experimentally determined. Note that $z(0)=0$ m.
- Δz_i : width of section i (m), where $\Delta z_i = z(i) - z(i-1)$
- Δm_i : dry mass of section i (kg), experimentally determined
- $m(i)$: mass depth of layer (i) (kg m^{-2}), where $m(i) = \sum_{j=1}^{i-1} \frac{\Delta m_j}{S}$.

If we only know the section dry bulk densities ρ_j (kg m^{-3}), the mass depths $m(i)$ can also be calculated as $m(i) = \sum_{j=1}^{j=i} \rho_j \Delta z_j$. The mean dry bulk density of section j is easily computed as $\rho_j = \frac{\Delta m_j}{S \Delta z_j}$.

Some time related quantities are:

- $t(i)$: time elapsed since formation of layer (i) (yr). Note that $t(0) = 0$ yr
- $T(i)$: calendar age of layer (i) (A.D.), which is calculated as $T(i) = T(0) - t(i)$.

The CF model refers to $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ deposits (or activity per unit area):

- ΔA_i : $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ deposit in section i (Bq m^{-2}), computed as $\Delta A_i = \frac{C_i \Delta m_i}{S}$
- $A(i)$: accumulated deposit below layer (i) (Bq m^{-2}), computed as $A(i) = \sum_{j=i+1}^{j=\infty} \Delta A_j$
- $I = A(0)$: core $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ inventory (Bq m^{-2})

There is a large variety of definitions that describe sedimentation rates (linear or massic). The following are recommended:

- s : sediment accumulation rate – SAR (m yr^{-1}).
- r : mass accumulation rate – MAR ($\text{kg m}^{-2} \text{yr}^{-1}$). Sediment and mass accumulation rates (SAR and MAR) are proportional: $r = s \cdot \rho$

When a sediment layer (i) is formed, the $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ incorporated can be calculated as (Krishnaswamy et al., 1971):

$$C(i, t = 0) = \frac{f(i)}{r(i)} \quad (1)$$

This is the basic expression on which the dating models are based. If MAR increases, the concentration decreases and the ^{210}Pb signal is diluted. If MAR decreases, the concentration increases and the ^{210}Pb signal is enriched. Therefore, $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ profiles are not pure exponential functions when accumulation rates are variable.

7.2. Dating models

Dating models are used to i) obtain the section/layer age as a function of depth (t), ii) calculate accumulation rates (s , r) and iii) estimate sediment mixing rates (not reviewed here). The models have been recently reviewed by Sanchez-Cabeza and Ruiz-Fernandez (in press) and the more useful and commonly used models are described here.

7.2.1. Constant Flux and Sedimentation model (CFCS)

It is recommended that the dating experiment starts with the use of this model, commonly used in the literature to estimate mean accumulation rates. The Constant Flux and Constant Sedimentation model (CFCS; Crozaz et al., 1964; Krishnaswamy et al., 1971; Koide et al., 1973; Brugam, 1978; Appleby and Oldfield, 1983) is based on two hypotheses, (i) that the flux to the sediment surface (f) is constant and that the mass accumulation rate (r) is constant. In these conditions equation 1 leads to:

$$\frac{f}{r} = C_0 \quad (2)$$

The decay of ^{210}Pb as a function of time (and hence time) allows us to deduce the CFCS equation:

$$C_i = C_0 e^{-\lambda m_i / r} \quad (3)$$

This equation indicates that, when the CFCS hypotheses are met, a purely exponential decrease of C_i with depth should be observed (Figure 1, centre). This can be easily assessed by plotting the $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ profile in a logarithmic scale as a function of the MAR (Figure 1, right), and then perform a linear regression between (Crozaz et al., 1964) the logarithm of $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ concentration ($\ln C_i$) and the mass depth m_i :

$$\ln C_i = \ln C_0 - \frac{\lambda}{r} m_i \quad (4)$$

From the regression line equation obtained with a spreadsheet ($y = a + bx$) the intercept is $a = \ln C_0$ and the slope is $b = -\lambda / r$, then we can calculate $C_0 = e^a$ and, more importantly, $r = -\lambda / b$. From the regression uncertainties of a and b the uncertainties of C_0 and r can be easily derived. When the CFCS hypotheses are met, the purely exponential behavior of C_i vs. m_i allows to estimate ages. From the derived MAR, and assuming that $t(0) = 0$ yr, the age $t(i)$ can easily be derived from $t_i = T(0) + \frac{m_i}{r}$. When the profile is piecewise linear, showing two or more linear segments (Goldberg et al., 1977; Brugam, 1978), we may derive mean MAR for each segment.

7.2.2. Constant Flux model (CF)

The Constant Flux model (CF; Robbins, 1978; Smith and Walton, 1980; Appleby and Oldfield, 1983; Binford, 1990; Carroll and Lerche, 2003) is widely known as the Constant Rate of Supply model (CRS; Goldberg, 1963; Crozaz et al., 1964; Krishnaswamy et al., 1971; Appleby and Oldfield, 1978; Appleby, 2001 and 2008; Sanchez-Cabeza et al., 2000). The fundamental hypothesis is that the $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ flux to the sediment surface is constant (f). The age of layer (i) can be calculated as:

$$t(i) = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A(0)}{A(i)} \quad (5)$$

where $A(i)$ is the $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ accumulated deposit below layer (i) and that, therefore, $t(i)$ is the age of the infinitesimal layer (i), not of a section. The mean age of a section, can be estimated as

the mean of its upper and lower layers. $A(0)$ is the $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ core inventory and the $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ flux to the sediment surface is $f = \lambda A(0)$.

Garcia-Orellana et al. (2006a) evaluated the ^{210}Pb annual atmospheric flux to the Western Mediterranean from the analysis of 12 soil cores collected from coastal and island sites. The ^{210}Pb fluxes ranged from 34 ± 3 to 121 ± 12 $\text{Bq m}^{-2} \text{yr}^{-1}$, with an average of 75 $\text{Bq m}^{-2} \text{yr}^{-1}$, and were strongly correlated ($R^2 = 0.95$) with mean annual rainfall. These results can be used to assess the degree of $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ (and therefore fine particles) focussing in a particular area. In general, $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ inventories should be similar or higher than the expected atmospheric flux. Inventories below the expected atmospheric flux could indicate an incomplete inventory, due to erosion or removal of part of the sedimentary column by sedimentary events. Specific studies could be carried out to determine this value in specific regions (e.g. Sanchez-Cabeza et al., 2007).

The MAR can be calculated as:

$$r(i) = \frac{\lambda A(i)}{C(i)} \quad (6)$$

and then $s = r / \rho$. Mean section values can be calculated as the mean of their upper and lower layers.

7.2.3. Incomplete inventory

The use of the CF model requires the knowledge of the core $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ inventory, but this is sometimes not possible. The most common case is when the core length is too short and the ^{210}Pb profile does not reach the base value. In these cases it is recommended to use the CFCS model to obtain mean accumulation rates in the sampled segment and to estimate the missing inventory below layer (j) as (Appleby, 1998) $A(j) = \frac{r \cdot C(j)}{\lambda}$. Then, one can calculate the inventory from the accumulated deposit to the incomplete core bottom ($\delta(A)$) and then the total inventory is $A(0) = \delta A + A(j)$. With this value we can now use the CF model described above.

Alternatively, if a reference date (t) is known to happen at layer (i), we can calculate the inventory below that layer as $A(j) = \frac{\delta A}{e^{\lambda t} - 1}$ and then we can proceed as before (Appleby, 1998).

7.2.4. Mixed sediments

The main hypothesis of sediment dating is that the system is closed. This requires that $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ is not affected by redistribution processes. Mixed sediments do not provide useful information for reconstruction studies, although some information on mean accumulation rates below the mixed segment and other geochemical properties may be obtained.

The mixed segment (sometimes named SML, Single Mixed Layer) can be easily identified by the presence of an approximately constant ^{210}Pb activity (Figure 9). Below the mixed segment, the profile usually decreases exponentially and, therefore, the CFCS model can be used to derive MAR and SAR. Although some authors also use the CF model below

the mixed segment, caution must be taken as, assuming that mixing is the result of a continuous process, the apparent time span of the mixed segment should be taken into consideration when estimating age uncertainties. If a quadratic propagation scheme is used, any age will have an uncertainty larger than the time span covered by the mixed segment and, therefore, its utility will be compromised. Mixed sediments should only be used to estimate mean accumulation rates.

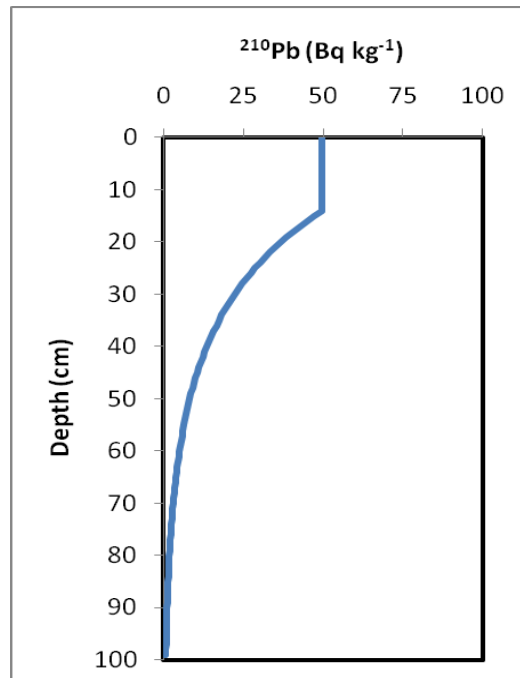


Figure 9. Mixed sediment. Notice the constant ²¹⁰Pb concentration at the surface.

7.3. Age model validation

The models shown are robust and have been successfully used many times. However, the complexity of most real situations (and particularly marine environments) is such that none of the models can be assumed appropriate without validation (Schottler and Engstrom, 2006). Traditionally, some global fallout radionuclides such as ¹³⁷Cs, ^{239,240}Pu and ²⁴¹Am are used. These three radionuclides should show a 1963 time mark in undisturbed sediments, corresponding to its maximum tropospheric concentration, and ¹³⁷Cs may reflect an additional time mark in 1986 due to the Chernobyl accident (e.g. Sanchez-Cabeza et al., 1999). Other time markers can be used to validate the age models, including for example:

- Volcanic eruptions may leave ash layers deposited in very short periods (Arnaud et al., 2006).
- Extreme events, such as floods, earthquakes and tsunamis, may leave distinct sedimentary deposits identified as abrupt changes of accumulation rates and various geochemical signatures (van den Bergh et al., 2003; Tuttle et al., 2004; Garcia-Orellana et al., 2006b).
- Changes in the type of accumulated particles (due to changes in land use, fires or other major catchment events) may be revealed by magnetostratigraphy (Oldfield and Appleby, 1984).
- The change in quantity and type of pollen grains may be related to changes in soil use in the catchment areas (Clark and Patt, 1984).

- Abrupt changes in known pollution sources (such as the opening or closure of a large industry) may be identified in polluted areas (Palanques et al., 1998; Diaz-Asencio et al., 2009).

7.4. Suggested procedure

If the $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ profile shows one or more exponential segments (linear segments in a logarithmic plot), mean MAR and SAR for each segment can be estimated by using the CFCS model. Although ages could also be estimated from MAR, the most realistic ^{210}Pb dating model is the CF model and is the one recommended to derive layer (and/or section) ages.

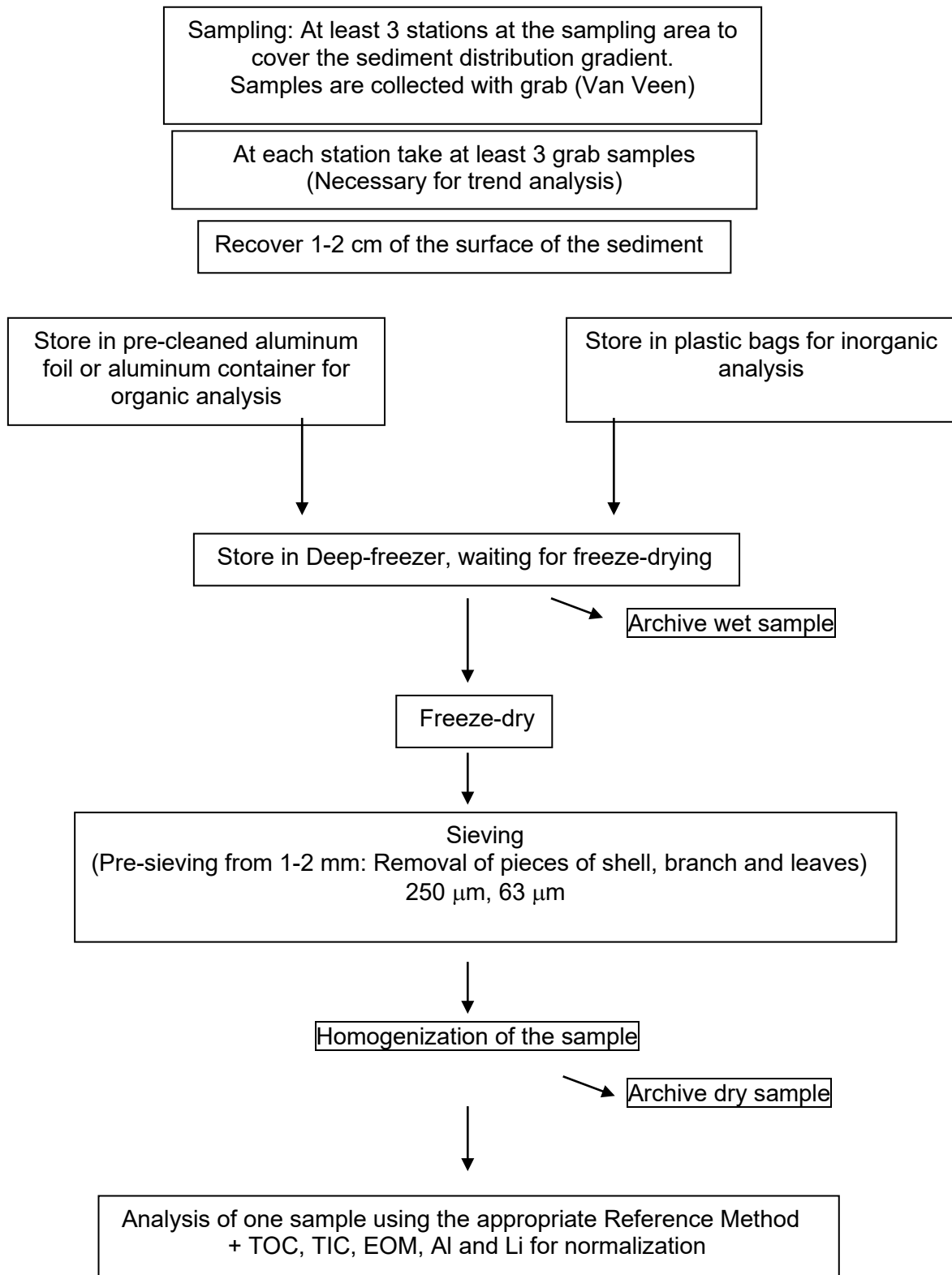
One procedure that could be useful in many cases is:

- From observations, calculate all basic parameters and variables.
- Observe the $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ profile, looking for deviations from the ideal exponential decay and formulating working hypothesis. If the core appears to be mixed, its use to reconstruct environmental conditions would be compromised and only MAR and SAR should be derived.
- Use the CF model to calculate the $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ flux to the surface sediment and compare it with other sediment cores and atmospheric fluxes. A deficit would imply sediment erosion and, therefore, its use to reconstruct environmental conditions would be compromised.
- Obtain the core age-model and section accumulation rates by using the CF model. Validate the CF age model.
- Obtain the MAR and SAR for each layer by using the CF model. Obtain the MAR and SAR for each section as the mean of 2 consecutive layers.
- Obtain mean accumulation rates (MAR and SAR) by using the CFCS model.
- If the $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ profile shows good linearity and the CF model cannot be validated, ages could be estimated from the MAR and massic depth by using the CFCS linear regression equation.

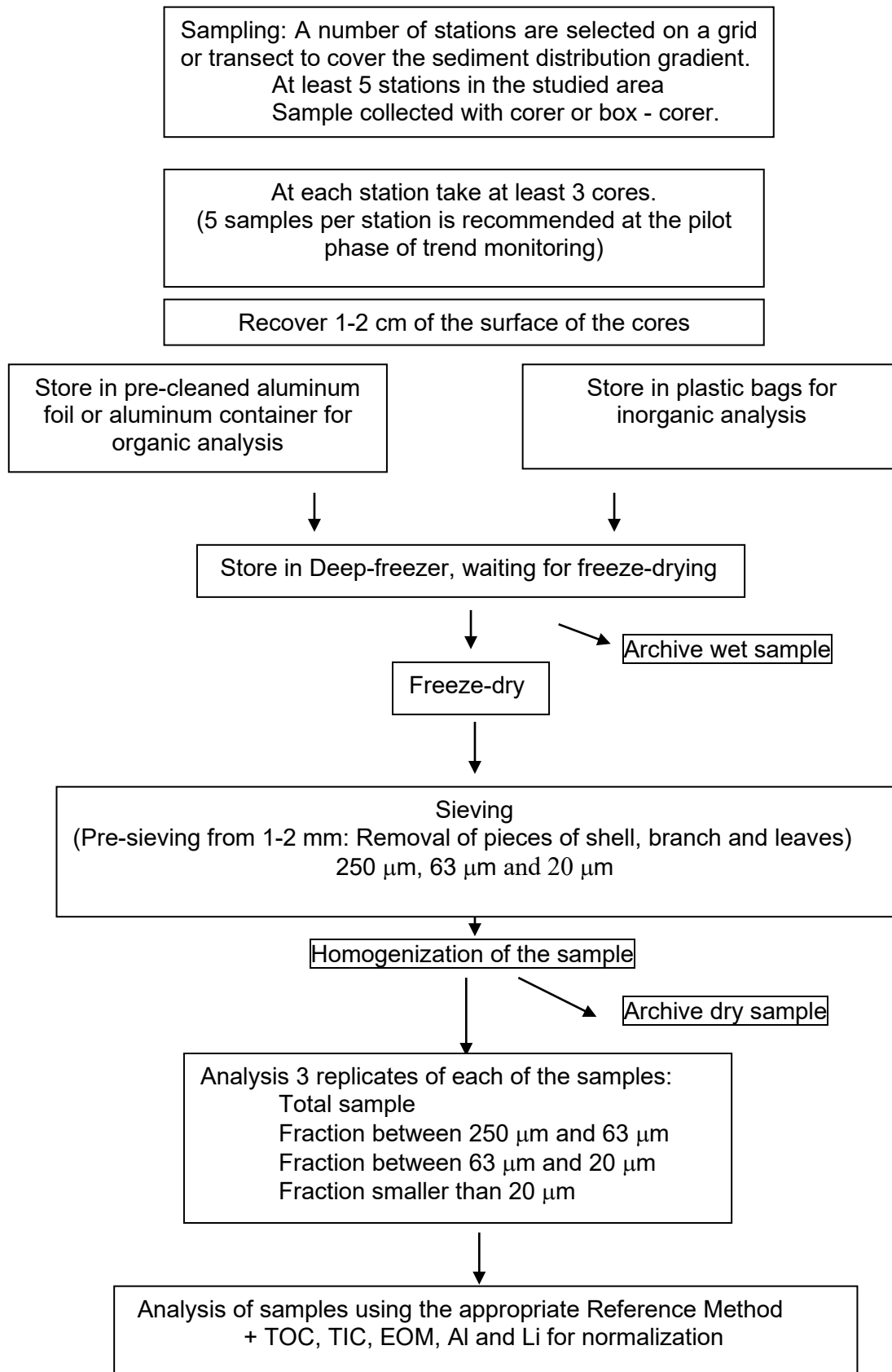
8. Conclusions

We can consider two different approaches to the sediment sampling for monitoring projects. They follow the schematics below depending on the budget and the manpower of the laboratories. One of the methods is a minimum requirement and the other would be the “state-of-the-art” methodology.

First approach (easiest and cheapest one):



Second approach (complete procedure):



9. REFERENCES

- Ackerman F., 1980, A procedure for correcting grain size effect in heavy metal analysis of estuaries and coastal sediments. *Environment Technology Letters*, 1: 518-527.
- Allen JRL and Rae JE, 1987, Late Flandrian shoreline oscillations in the Severn estuary: A geomorphological and stratigraphical reconnaissance. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, B315: 185-230.
- Aloupi M. and Angelidis M.O., 2001, Normalization to lithium for the assessment of metal contamination on coastal sediment cores from the Aegean Sea, Greece. *Marine Environmental Research*, 52: 1-12.
- Appleby P.G., Oldfield F., 1978, The calculation of ^{210}Pb dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. *Catena*, 5: 1-8.
- Appleby P.G., Oldfield F., 1983, The assessment of ^{210}Pb data from sites with varying sediment accumulation rates. *Hydrobiologia*, 103: 29-35.
- Appleby P.G., 1998, Dating recent sediments by Pb-210: problems and solutions. *Proceedings of a Seminar, Helsinki, 2-3 April, 1997. STUK-A. 145: 7-24.*
- Appleby P.G., 2001, Chronostratigraphic techniques in recent sediments. In: *Tracking environmental change using lake sediments. Volume 1: Basin analysis, coring and chronological techniques*, Eds. W.M. Last, J.P. Smol, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 171–201.
- Appleby P.G., 2008, Three decades of dating recent sediments by fallout radionuclides: a review. *Holocene*, 18: 83–93.
- Arnaud F., Magand O., Chapron E., Bertrand S., Boes X., Charlet F., Melieres M.-A., 2006, Radionuclide dating (^{210}Pb , ^{137}Cs , ^{241}Am) of recent lake sediments in a highly active geodynamic setting (Lakes Puyehue and Icalma--Chilean Lake District). *Science of The Total Environment*, 366: 837-850.
- Barbanti A. and Bothner M.H., 1993, A procedure for partitioning bulk sediments into distinct grain-size fractions for geochemical analysis. *Environmental Geology*, 21: 3-13.
- Binford M.W., 1990, Calculation and uncertainty analysis of ^{21}P dates for PIRLA project lake cores. *Journal of Paleolimnology*, 3: 253-268.
- Bertine K.K. and Goldberg E.D., 1977, History of heavy metal contamination in shallow coastal sediments around Mitelene, Greece. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 68: 281-293.
- Blomquist S., Larsson U. and Borg H., 1992, Heavy metal decrease in sediments of a Baltic Bay following tertiary sewage treatment. *Marine Pollution Bulletin*, 24: 258-266.
- Brugam R.B., 1978, Pollen indicators of land-use change in Southern Connecticut. *Quaternary Research*, 9: 349-362.
- Carroll J., Lerche I., 2003, *Sedimentary processes: quantification using radionuclides*. Elsevier, Oxford, pp. 272.

Clark J.S., Patterson W.A., 1984, Pollen, Pb-210, and Opaque Spherules: An Integrated

Approach to Dating and Sedimentation in the Intertidal Environment. *Journal of Sedimentary Research*, 54: 1251.

Covelli S. and Fontolan G., 1997, Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. *Environmental Geology*, 30: 34-45

Crozaz G., Picciotto E., de Breuck W., 1964, Antarctic Snow Chronology with Pb-210. *Journal of Geophysical Research*, 69: 2597-2604.

Daskalakis K.D. and O'Connor T.P., 1995, Normalization and elemental sediment contamination in the coastal United States. *Environmental Science and Technology*, 29:470-477.

DDEP - Data Decay Evaluation Project. LNE-LNHB/CEA - Table de radionucléides 210Pb, http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm, updated 20th August 2010.

Diaz-Asencio M., Alonso-Hernandez C., Bolaños-Alvarez Y., Gomez-Batista M., Pinto V., Morabito R., Hernandez-Albernas J., Eriksson M., Sanchez-Cabeza J.A., 2009, One century sedimentary record of Hg and Pb pollution in the Sagua estuary (Cuba) derived from 210Pb and 137Cs chronology. *Marine Pollution Bulletin*, 59: 108-115.

Din Z., 1992, Use of aluminum to normalize heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of Straits of Melaka. *Marine Pollution Bulletin*, 24: 484-491.

Garcia-Orellana, J., Sanchez-Cabeza, J. A. , Masqué, P. , Àvila, A. , Costa, E. , Loÿe-Pilot, M.D. and Bruach-Menchén, J.M., 2006a, Atmospheric fluxes of 210Pb to the western Mediterranean Sea and the Saharan dust influence, *J. Geophys. Res.*, 111, D15305, doi 10.1029/2005JD006660.

Garcia-Orellana J., Gràcia E., Vizcaino A., Masqué P., Olid C., Martínez- Ruiz F., Piñero E., Sanchez-Cabeza J.A., Dañoibeitia J., 2006b, Identifying instrumental and historical earthquake records in the SW Iberian Margin using 210Pb turbidite dating. *Geophys. Res. Lett.*, 33: L24601.

Goldberg E.D., 1963, Geochronology with 210Pb. In: *Radioactive Dating. Proceedings of a Symposium*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 121-131.

Goldberg E.D., Gamble E., Griffin J.J., Koide M., 1977, Pollution history of Narragansett Bay as recorded in its sediments. *Estuarine and Coastal Marine Science* 5, 549-561.

Grant A. and Middleton R., 1990, An assessment of metal contamination of sediments in the Humber Estuary, UK. *Estuary and Coastal Shelf Science*, 31: 71-85.

Grousset F.E., Quétel C.R., Thomas B., Donard O.F.X., Lambert C.E., Quillard F. and Monaco A., 1995, Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 48: 291-310.

Hanson P., Evans D.W. and Colby D.R., 1993, Assessment of elemental contamination in estuarine and coastal environments based on geochemical and statistical modeling of sediments. *Marine Environmental Research*, 36: 237-266.

- Herut B., Hornung H., Krom M.D., Kress N. and Cohen Y., 1993,. Trace metals in shallow sediments from the Mediterranean coastal region of Israel. *Marine Pollutant Bulletin*, 26: 675-682.
- Herut, B., Hornung, H., Kress, N., Krom, M.D. and Shirav, M., 1995, Trace metals in sediments at the lower reaches of Mediterranean coastal rivers, Israel. *Water Science Technology* 32: 239-246.
- Herut B., Gavrieli I. and Halicz L., 1997, Sources and distribution of trace and minor elements in the western Dead Sea surface sediments. *Applied Geochemistry* 12: 497-505.
- Herut, B., and Sandler, A., 2007, Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean Basin. IOLR Report H31/2007.
- Innocent C., Fagel N. and Hillaire-Marcel C., 2000, Sm-Ns isotope systematics in seep-sea sediments: clay-size versus coarser fractions. *Marine Geology*, 168: 79-87.
- Kersten M. and Smedes F., 2002, Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *Journal of Environmental Monitoring*, 4: 109-115.
- Koide M., Bruland K.W., Goldberg E.D., 1973, Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37: 1171-1181.
- Krishnaswamy S., Lal D., Martin J., Meybeck M., 1971, Geochronology of lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 11: 407-414.
- Krom M.D., Stanely J.D., Cliff R.A. and Woodward J.C., 2002, Nile River sediment fluctuations over the past 7000 yr and their key role in sapropel development. *Geology*, 30: 71-74
- Loring D.H., 1990, Lithium – a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Marine Chemistry*, 29: 155-168.
- Loring D.H and Rantala R.T.T., 1992, Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews*, 32: 235-283, and 1995, *Regional Seas, Reference methods for marine pollution studies no. 63*, United Nations Environment Programme.
- Oldfield F., Appleby P.G., 1984, A combined radiometric and mineral magnetic approach to recent geochronology in lakes affected by catchment disturbance and sediment redistribution. *Chemical Geology*, 44: 67-83
- OSPAR 2005, Assessment of CEMP data. OSPAR/JAMP 2002, Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediment. Ref. No. 2002-16
- Palanques A., Sanchez-Cabeza J.A., Masqué P. León, L., 1998, Historical record of heavy metals in a highly contaminated mediterranean deposit: The Besos prodelta. *Marine Chemistry*, 61: 209-217.
- Roach A.C., 2005, Assessment of metals in sediments from Lake Macquarie, New South Wales, Australia, using normalization models and sediment quality guidelines. *Marine Environmental Research*, 59: 353-472.
- Robbins J.A., 1978, Geochemical and geophysical applications of radioactive lead isotopes. In: *Biochemistry of Lead*, Ed. J.O. Nriagu, Elsevier, Amsterdam, 285-393.

Rule J.P., 1986, Assessment of trace element geochemistry of Hampton Roads Harbor and lower Chesapeake Bay area sediments. *Environmental Geology and Water Science*, 8: 209-219.

Sanchez-Cabeza, J.A., Masqué, P. and Ani-Ragolta, I., 1998, ^{210}Pb and ^{210}Po analysis in sediments and soils by microwave acid digestion. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 227: 19-22.

Sanchez-Cabeza J.A., Masqué P., Ani-Ragolta I., Merino J., Frignani M., Alvisi F., Palanques A., Puig P., 1999, Sediment accumulation rates in the southern Barcelona continental margin (NW Mediterranean Sea) derived from ^{210}Pb and ^{137}Cs chronology. *Progress in Oceanography*, 44: 313–332.

Sanchez-Cabeza J.A., Ani-Ragolta I., Masque P., 2000, Some considerations of the ^{210}Pb constant rate of supply (CRS) dating model. *Limnology and Oceanography*, 45: 990-995.

Sanchez-Cabeza, J.A., Garcia-Talavera, M., Costa, E., Peña, V., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., Nalda, C., 2007, Regional calibration of erosion radiotracers (^{210}Pb and ^{137}Cs): atmospheric fluxes to soils (Northern Spain). *Environmental Science and Technology*, 41: 1324-1330.

Sanchez-Cabeza J.A., Druffel E.R.M., 2009, Environmental records of anthropogenic impacts on coastal ecosystems: An introduction. *Marine Pollution Bulletin*, 59: 87-90.

Sanchez-Cabeza J.A., Liong Wee Kwong L., Betti M., 2010, Method to Determine ^{226}Ra in Small Sediment Samples by Ultralow Background Liquid Scintillation. *Analytical Chemistry*, 82: 6847-6853.

Sanchez-Cabeza J.A. and Ruiz-Fernández, A.C., in press. ^{210}Pb sediment radiochronology: an integrated formulation and classification of dating models. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Schelske, C.L., Peplow, A., Brenner, M., Spencer, C.N., 1994, Low-background gamma counting: applications for ^{210}Pb dating of sediments. *Journal of Paleolimnology*, 10/2: 115-128.

Schiff K.C. and Weissberg S.B., 1999, Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Marine Environmental Research*, 48: 161-176.

Schottler S.P., Engstrom D.R., 2006, A chronological assessment of Lake Okeechobee (Florida) sediments using multiple dating markers. *Journal of Paleolimnology*, 36: 19-36.

Sinex S.A. and Wright D.A., 1988, Distribution of trace metals in the sediments and biota of Chesapeake Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 19: 425-431.

Smith J.N., Walton A., 1980, Sediment accumulation rates and geochronologies measured in the Saguenay Fjord using the Pb-210 dating method. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 225-240.

Tuttle M.P., Ruffman A., Anderson T., Jeter H., 2004, Distinguishing Tsunami from Storm Deposits in Eastern North America: The 1929 Grand Banks Tsunami versus the 1991 Halloween Storm. *Seismological Research Letters*, 75: 117-131.

van den Bergh G.D., Boer W., de Haas H., van Weering Tj. C. E., van Wijhe R. Shallow marine tsunami deposits in Teluk Banten (NW Java, Indonesia), generated by the 1883 Krakatau eruption, 2003, *Marine Geology*, 197: 13-34.

Annex

Pictures of some sediment sampling devices.



Large grab sampler
(picture: S. de Mora)



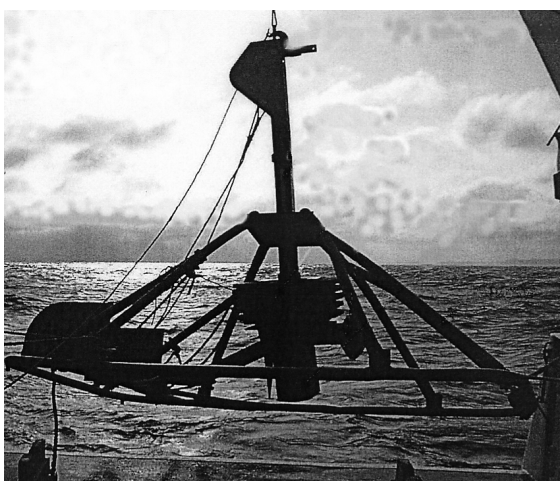
Shipeck grab sampler.



Bottom sampler Ekman-Birge
(picture: Hydro-Bios, Germany).



Gravity core sampler
(picture: S. de Mora)



Reineck corer

Annex II
References

EC (2010). Guidance Document No: 25 Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive

HELCOM (2012). Manual for marine monitoring in the COMBINE programme. Annex B-13 Appendix 3.: Technical note on the determination of heavy metals and persistent organic compounds in marine sediment

ICES/OSPAR (2008). JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediments

UNEP/MAP (1999). MED POL Phase III. Programme for the assessment and control of pollution in the Mediterranean Region.

UNEP/MAP (2011). UNEP(DEPI)MED WG.365/Inf.9. Manual on sediment sampling and analysis

UNEP/MAP (2019) UNEP/MED WG.467/5. IMAP Guidance Factsheets: Update for Common Indicators 13, 14, 17, 18, 20 and 21: New proposal for candidate indicators 26 and 27.

UNEP (2019 a) UNEP/MED WG.463/6. Monitoring Protocols for IMAP Common Indicators related to pollution.