

N° ordre :

# THESE

présentée à

## L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

Ecole Doctorale Sciences et Environnements

Par M<sup>f</sup> Aymeric DABRIN

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR

Spécialité : Géochimie Ecotoxicologie

---

Mécanismes de transfert des éléments traces métalliques (ETM) et réactivité estuarienne – Cas des systèmes Gironde, Charente, Seudre et Baie de Marennes Oléron

---

Soutenue le : 12 juin 2009

Devant la commission d'examen formée de :

M. Wolfgang Ludwig, Professeur, Université de Perpignan  
M. Philippe Négrel, Ingénieur Chercheur, BRGM, Orléans

Rapporteur  
Rapporteur

M. Patrice Castaing, Professeur, Université de Bordeaux 1  
Mme Frédérique Eyrolle, Chercheur HDR, IRSN, Cadarache  
Mme Marina Coquery, Directrice de Recherche, Cemagref, Lyon  
M. Gérard Blanc, Professeur, Université Bordeaux 1  
M. Jörg Schäfer, Maître de Conférences HDR, Université Bordeaux 1

Examineur  
Examineur  
Examineur  
Co-directeur de thèse  
Co-directeur de thèse



Je voudrais tout particulièrement remercier Wolfgang Ludwig et Philippe Négrel pour avoir rapporté ce travail ainsi que Patrice Castaing, Marina Coquery et Frédérique Eyrolle pour avoir examiné ce travail.

Je tiens sincèrement à remercier Gérard Blanc qui, il y a 6 ans déjà, a bien voulu me proposer un stage au sein de son laboratoire alors qu'il ne me connaissait pas du tout (moi oui, il avait osé me mettre un 4/20 en géochimie). A cette époque je me posais encore beaucoup de questions sur mon avenir mais j'étais convaincu d'une chose, c'est que je ne voulais pas effectuer de thèse...quoiqu'il en soit, les années se sont enchaînées au sein de ce laboratoire et l'aboutissement de ce travail a pour origine l'opportunité qu'il a bien voulu me donner.

Surtout, un grand merci à Jörg sans qui le semblant de science que contient cette thèse n'aurait pu voir le jour. Merci, pour m'avoir appris à avoir un peu plus confiance en moi et à être rigoureux dans toutes les facettes que présente la recherche.

Je n'oublie pas tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail :

- toute l'équipe TGM, GEMA ou bien les deux peut-être, de toute façon cela change chaque année. Je pense à Jean Pierre, je n'ai jamais compris pourquoi un jour de décembre à 0°C tu as voulu absolument nager avec les cuissardes....Gilbert, pourquoi plus nous nous approchons de ce mois d'octobre 2009 et plus ton sourire est grand chaque matin ?...Cécile, un jour peut-être tu ne seras plus la secrétaire de Jörg...Eric, je m'inquiétais pour toi mais je vois que tu as muri, ton bureau ressemble enfin à un bureau...Virginie, bonne chance dans le bureau d'Eric...Emilie, bonne suite avec la baie de Marennes Oléron...Alexandra, oui, mon premier stage au labo c'était pour ta thèse...Hervé, attention le zodiac part à l'eau !!!

- les personnes de l'UMR EPOC : Marie Odile, Véronique, Mireille (bonjour tout le monde !!!), Nicole, Sandrine, Cathy, Jean Michel l'Ascenseur, Henry (en espadrille...tu pues des pieds) et bien sûr Georges.

- tous les stagiaires et personnes de passage : Sevil, Gilles, Marlène, Edouard, Elodie, Helena, Benoit, Peter, Armelle, Julie, Aowa (mais pourquoi ce bécher est en train de buller ??), Véronique, Liam, Daniel, Ha, Aude, Sabine « l'épine » et Olivia.

- tous les membres d'équipages du Côtes de La Manche : Renaud, Fred, Jean Marc, Benoit, Régis, Jean Pierre, Jean, Xavier, Robert, Clément, ...

- je pense également à Laetitia et Corine, dommage de vous avoir connu si tard, merci pour ces moments de rigolade lors des derniers mois.

- je tiens aussi à remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées pendant mes trois années de monitorat.

Et puis, ces remerciements ne seraient rien sans que je rende hommage à ceux qui auront fait que ces années de thèse ont tout simplement été fabuleuses : Matt, Naïg, Sabine, Aurélie et Laurent. Du fond de mon cœur, je vous remercie pour tout, que ce soit pour les bons et les mauvais moments, pour toutes ses missions, pour toutes ses chansons en labo (Au bal masqué !!), pour tous ces apéros, pour toutes les prises de tête, pour cette motivation mutuelle et surtout pour votre amitié hors norme. Je n'oublierai jamais ces quelques années passées avec vous dans ce bureau un peu étriqué ...

Un immense merci à toi Ade, qui aura eu certainement le plus de mérite : d'une part pour me supporter tout court et d'autre part pour avoir supporté ces quatre années qui n'étaient pas véritablement drôles tous les jours. Merci pour ton soutien et pour ta présence, surtout lors des moments difficiles. Si c'est allé au bout, c'est grâce à toi...

Pour finir, je tiens tout particulièrement à remercier ma famille : papa et maman, pour votre soutien pendant ces dix années, Jess et Dada, désolé de toujours passer pour un soi-disant Dieu à la maison, Mamy, pour tes gâteaux du lundi matin et Papy, merci de t'être rapproché de bordeaux pour les derniers moments de ma thèse mais tu es parti deux mois trop tôt....cette thèse, elle t'es dédiée.

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

## **Chapitre 1. Comportement des éléments traces métalliques (ETM) à l'interface continent-océan**

---

<b>Introduction</b>	<b>8</b>
<b>1.A Présentation des ETM étudiés</b>	<b>8</b>
1.A.1 Le Vanadium	8
1.A.2 Le Chrome	9
1.A.3 Le Cuivre	9
1.A.4 Le Cobalt	10
1.A.5 Le Zinc	10
1.A.6 L'Arsenic	11
1.A.7 Le Nickel	11
1.A.8 Le Molybdène	12
1.A.9 Le Plomb	12
1.A.10 Le Cadmium	13
1.A.11 L'Uranium	13
<b>1.B Abondances naturelles dans l'environnement et apports anthropiques</b>	<b>14</b>
<b>1.C Spéciation et processus de transformation des ETM en milieu estuarien et littoral</b>	<b>19</b>
1.C.1 Spéciation chimique	19
1.C.2 Processus de transformation des ETM en milieu estuarien	21
1.C.2.a Comportement du Vanadium	23
1.C.2.b Comportement du Cuivre	23
1.C.2.c Comportement du Cobalt	26
1.C.2.d Comportement de l' Uranium	27
1.C.2.e Comportement du Nickel	28
1.C.2.f Comportement du Molybdène	29
1.C.2.g Comportement du Zinc	29
1.C.2.h Comportement du Cadmium	30
1.C.3 Processus en zone littorale	31
<b>1.D Biodisponibilité et bioconcentration</b>	<b>33</b>
<b>Conclusions</b>	<b>35</b>

## **Chapitre 2. Cadre de l'étude**

---

<b>Introduction</b>	<b>39</b>
<b>2.A L'estuaire de la Gironde</b>	<b>39</b>
2.A.1 Généralités	39
2.A.2 Le bouchon vaseux	41
2.A.3 Pollution métallique historique	41
2.A.4 Apports en eau et particules	42
2.A.5 Expulsion des particules dans la zone côtière	43
<b>2.B La Charente</b>	<b>46</b>
2.B.1 Généralités	49
2.B.2 Géologie	51
2.B.3 Hydrologie	52
2.B.4 Occupation des sols	54
2.B.5 Sources de pollution	55
<b>2.C La Baie de Marennes Oléron et le marais de la Seudre</b>	<b>56</b>
2.C.1 Marais de la Seudre	56

2.C.2 La Baie de Marennes Oléron	58
2.C.2.a Localisation	58
2.C.2.b Géologie et sédimentologie	59
2.C.2.c L'ostréiculture	61
2.C.2.d Hydrodynamisme du bassin	62
2.C.2.e Contamination des eaux de la Baie de Marennes Oléron	63
<b>Conclusions</b>	<b>66</b>

## **Chapitre 3. Matériel et méthodes** **67**

---

<b>Introduction</b>	<b>69</b>
<b>3.A Présentation des campagnes de prélèvements</b>	<b>70</b>
3.A.1 Campagnes océanographiques embarquées : Gironde, Charente et Baie de Marennes Oléron	70
3.A.1.a <i>Transects estuariens</i>	70
3.A.1.b <i>Missions en zone littorale et dans la Baie de Marennes Oléron</i>	73
3.A.1.c <i>Cartographie métallique de la Baie de Marennes Oléron</i>	74
3.A.1.d <i>Estimation des flux résiduels en ETM particulaire</i>	76
3.A.2 Suivi annuel de la géochimie des particules de la Baie de Marenne Oléron	83
3.A.3 Campagnes de carottage en Charente : barrage de Saint Savinien	84
3.A.4 Réseau de surveillance amont (2005-2007) : Charente et Seudre	86
<b>3.B Echantillonnage</b>	<b>88</b>
3.B.1 Conditionnement de la vaisselle	88
3.B.2 Prélèvements et conditionnement des échantillons	89
3.B.2.a <i>Phase dissoute</i>	89
3.B.2.b <i>Phase particulaire</i>	89
3.B.2.c <i>Caractérisation physicochimique</i>	90
3.B.2.d <i>Charge en MES et chlorophylle</i>	91
<b>3.C Méthodes analytiques</b>	<b>91</b>
3.C.1 Granulométrie	91
3.C.2 Dosage des pigments chlorophylliens	92
3.C.3 Analyses radiochronologiques	93
3.C.4 Quantification de la matière organique	<b>93</b>
3.C.4.a Carbone organique dissous	<b>93</b>
3.C.4.b Carbone organique particulaire	94
3.C.5 Extraction et analyse des métaux	94
3.C.5.a <i>Attaque totale des phases particulières</i>	94
3.C.5.b <i>Extraction sélective de la fraction potentiellement biodisponible des phases particulières</i>	95
3.C.5.c <i>Extraction de Cd, Cu, Ni, Co, Vet U de la matrice saline par extraction sur phase solide</i>	95
3.C.5.d <i>Dosage des ETM par ICP-MS</i>	97
3.C.5.e <i>Dosage des ETM par spectrométrie d'absorption atomique (AAS)</i>	99
<b>Conclusions</b>	<b>100</b>

## **Chapitre 4. Apports métalliques à l'entrée de l'estuaire de l'estuaire de la Charente et du marais de la Seudre** **103**

---

<b>Introduction</b>	<b>105</b>
<b>4.A Conditions hydrologiques et transport de particules en suspension</b>	<b>105</b>
4.A.1 La Seudre	105

4.A.2 La Charente	106
<b>4.B Concentrations en ETM dissous et particulaire de la Seudre et de la Charente</b>	<b>109</b>
4.B.1 Concentrations en ETM dissous	109
4.B.2 Concentrations en ETM particulaire	110
<b>4.C Variabilité des concentrations dissoutes et particulaires</b>	<b>111</b>
4.C.1 Partition des ETM sur la Charente	114
4.C.2 Pourcentage des ETM contenus dans la fraction colloïdale (0,2 µm-0,02 µm)	116
<b>4.D Flux des ETM entrants dans l'estuaire de la Charente et le marais de la Seudre (2006-2007)</b>	<b>117</b>
4.D.1 Flux métalliques de la Charente et de la Seudre	117
4.D.2 Flux spécifiques	119
4.D.3 Contribution des flux particulaires aux métalliques totaux	120
<b>4.E Impact d'un barrage intra-estuarien sur la dynamique des matières en suspension en Charente</b>	<b>121</b>
4.E.1 Granulométrie et teneur en eau	121
4.E.2 Activité des radionucléides : détermination des taux moyens de sédimentation	122
4.E.3 Origine des particules et dynamique de leur piégeage	126
<b>Conclusions</b>	<b>131</b>

## **Chapitre 5. Comportement des ETM dans les estuaires de la Gironde et de la Charente – Quantification des flux métalliques nets dissous exportés dans la zone littorale**

---

<b>Introduction</b>	<b>135</b>
<b>5.A Spéciation des ETM dissous dans la Gironde : rôle des complexes organiques</b>	<b>135</b>
5.A.1 Métaux faiblement complexés : Cd, V et U	137
5.A.2 Métaux fortement complexés : Cu, Co et Ni	139
<b>5.B Estimation des flux nets annuels en cadmium dissous : application à l'estuaire de la Gironde (article #1)</b>	<b>143</b>
5.B.1 Résumé des principaux résultats	143
5.B.2 Article #1 : Improving estuarine net flux estimates for dissolved cadmium export at the annual timescale : application to the Gironde Estuary	147
<b>5.C Distribution et comportement des ETM dissous dans les estuaires de la Gironde et de la Charente</b>	<b>159</b>
5.C.1 Variabilité du comportement des métaux traces labiles dans l'estuaire de la Gironde	159
5.C.1.a Détermination des concentrations dissoutes labiles du pôle marin	159
5.C.1.b Comportement de Vanadium	159
5.C.1.c Comportement de Uranium	163
5.C.1.d Comportement de Cuivre	166
5.C.1.e Comportement de Nickel	168
5.C.1.f Comportement de Cobalt	169
5.C.2 Comportement des métaux traces labiles dans l'estuaire de la Charente	172
5.C.2.a Comportement de Cadmium	172
5.C.2.b Comportement de Vanadium	173
5.C.2.c Comportement de Uranium	175
5.C.2.d Comportement de Cuivre	175
5.C.2.e Comportement de Nickel	176
5.C.2.f Comportement de Cobalt	177
5.C.3 Synthèse des comportements des ETM dissous labiles dans les estuaires de la Gironde et de la Charente	178
<b>5.D Estimation des flux nets dissous labiles (Cd, V, U, Cu, Co et Ni) exportés dans la zone littorale par la Gironde et dans la Baie de Marennes Oléron</b>	<b>180</b>

5.D.1 Méthode de calcul des flux nets métalliques de l'estuaire de la Gironde	
5.D.1.a Calcul des flux de vanadium	181
5.D.1.b Calcul des flux d'uranium	183
5.D.1.c Calcul des flux de nickel	183
5.D.1.d Calcul des flux de cuivre	186
5.D.1.e Calcul des flux de cobalt	188
5.D.2 Calcul des flux nets métalliques de l'estuaire de la Charente	189
5.D.3 Flux nets annuels dissous de la Gironde et de la Charente	191
5.D.4 Réactivité estuarienne : comparaison entre les flux bruts et les flux nets des estuaires de la Gironde et de la Charente	194
<b>Conclusions</b>	<b>197</b>

## **Chapitre 6. Estimation des flux résiduels en ETM particulières : application à l'estuaire de la Gironde** **200**

---

<b>Introduction</b>	<b>202</b>
<b>6.A Expulsion des MES estuariennes : bilan des méthodes</b>	<b>203</b>
<b>6.B Une méthode directe de quantification des flux hydriques : la mesure ADCP</b>	<b>205</b>
<b>6.C Estimation des flux de matières en suspension et des métaux associés</b>	<b>206</b>
6.C.1 Utilisation du signal ADCP pour déterminer la charge en particules	206
6.C.2 Couplage de la mesure ADCP avec les prélèvements de MES	208
6.C.3 Estimation des flux en ETM particulières	209
<b>6.D Flux hydriques à l'embouchure de la Gironde durant un cycle tidal</b>	<b>209</b>
6.D.1 Flux hydriques : précision de la mesure	209
6.D.2 Vitesses et direction des courants à l'embouchure de la Gironde	211
6.D.3 Débits instantanés : évolution en fonction du cycle tidal	218
<b>6.E Evolution des concentrations en MES à l'embouchure de la Gironde pendant un cycle tidal</b>	<b>220</b>
<b>6.F Flux instantanés de MES à l'embouchure de la Gironde pendant un cycle tidal</b>	<b>222</b>
<b>6.G Evolution des concentrations en ETM lors d'un cycle tidal à l'embouchure de la Gironde</b>	<b>233</b>
6.G.1 Evolution et niveaux de concentrations en Cd particulaire	233
6.G.2 Comparaison avec les concentrations en Cd particulaire de l'estuaire	235
6.G.3 Concentrations en V, U, Cu, Ni, Co, Zn, Pb et Mo particulaire dans les MES à l'embouchure	237
<b>6.H Flux instantanés en ETM particulières à l'embouchure de la Gironde lors d'un cycle tidal</b>	<b>239</b>
6.H.1 Flux instantanés de Cd particulaire	239
6.H.2 Flux instantanés de V, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb et U particulaire	247
<b>6.I Estimation du flux résiduel en particules et en ETM à l'embouchure de la Gironde</b>	<b>247</b>
6.I.1 Transport d'eau	248
6.I.2 Transport de particules	250
6.I.3 Transport de Cd particulaire	252
6.I.4 Transport de V, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb et U particulaire	253
6.I.5 Extrapolation à l'année de l'expulsion des MES et des ETM particulières	255
<b>Conclusions</b>	<b>260</b>

## **Chapitre 7. Comportement des ETM en zone littorale et traçage des particules Girondines dans la Baie de Marennes Oléron** **264**

---

<b>Introduction</b>	<b>266</b>
<b>7.A Comportement des ETM en zone littorale et dans la Baie de Marennes Oléron</b>	<b>266</b>
7.A.1 Coefficient de partition des ETM de la Gironde et de la Charente	266
7.A.2 Coefficient de partition en zone littorale et dans la Baie de Marennes Oléron	268
7.A.2.a <i>Rôle de la production primaire pélagique en zone littorale</i>	271
7.A.2.b <i>Rôle de la production primaire benthique dans la baie</i>	274
7.A.3 Niveaux de concentrations en ETM dans la zone littorale et dans la Baie de Marennes Oléron	276
7.A.3.a <i>Répartition phase dissoute et particulaire</i>	276
7.A.3.b <i>Concentrations métalliques particulières</i>	277
7.A.3.c <i>Biodisponibilité des ETM particulières</i>	279
7.A.3.d <i>Concentrations métalliques dissoutes</i>	280
<b>7.B Fraction métallique potentiellement désorbable</b>	<b>284</b>
<b>7.C Traçage des particules Girondines dans la Baie de Marennes Oléron</b>	<b>287</b>
7.C.1 Géochimie de la fraction réfractaire des particules	287
7.C.1.a <i>Signature de la fraction réfractaire des particules de la Gironde et de la Charente</i>	288
7.C.1.b <i>Traçage géochimique des particules dans la Baie de Marennes Oléron</i>	290
7.C.2 Traçage des particules du panache Girondin : utilisation de l'imagerie satellite	294
7.C.2.a <i>Réponses du panache de la Gironde aux forçages climatiques</i>	294
7.C.2.b <i>Estimation de la charge MES</i>	297
7.C.3 Estimation de la variation des stocks de particules et d'ETM particulières dans la zone littorale	299
7.C.4 Estimation de l'apport en particules Girondines à la Baie de Marennes Oléron	302
<b>7.D Bilan de masse annuel de Cd et de Cu dans le système Gironde-Charente-Baie de Marennes Oléron</b>	<b>309</b>
7.D.1 Flux en Cd et Cu dissous et particulaire dans le système Gironde-Charente-Baie de Marennes Oléron	310
7.D.1.a <i>Apports Charentais</i>	310
7.D.1.b <i>Apports de la Seudre</i>	311
7.D.1.c <i>Apports Girondins</i>	312
7.D.2 Bilan des flux en Cd et Cu mobilisables ou directement assimilables dans la Baie de Marennes Oléron	315
7.D.3 Stocks sédimentaires en Cd et Cu dans la Baie de Marennes Oléron	317
7.D.4 Estimation des transferts annuels potentiels dans la chaîne trophique	319
<b>Conclusions</b>	<b>320</b>
<b>Conclusions générales</b>	<b>324</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>334</b>



## Liste des figures

### Chapitre 1. Comportement des éléments traces métalliques (ETM) à l'interface continent-océan

---

Figure 1 - 1 : Sources en ETM dans les environnements aquatiques (Foster et Charlesworth, 1996, modifié).	15
Figure 1 - 2 : Distribution en fonction de la taille des différentes particules et colloïdes rencontrés dans le milieu naturel (Buffle et Van Leeuwen, 1992).	21
Figure 1 - 3 : Droite de dilution théorique et processus d'addition et de soustraction pour un élément plus concentré en milieu marin (élément A) et plus concentré en milieu fluvial (élément B).	24
Figure 1 - 4 : Concentrations en Cu dissous dans le Rhône en fonction de la salinité en juillet 1987 (■), juillet 1988 (○) et décembre 1988 (Δ) ; (d'après Elbaz-Poulichet et al., 1996).	25
Figure 1 - 5 : Concentration en Cu dissous total (■), en cuivre lié à la matière organique hydrophobe (○) et non lié à la matière organique hydrophobe (Δ) dans la Loire ; (d'après Waeles et al., 2004).	26
Figure 1 - 6 : Concentrations en Cu dissous dans (a) le Guadalquivir (d'après Garcia Luque et al., 2003) et dans (b) la Baie de Gavelston (d'après Wen et al., 1999).	27
Figure 1 - 7 : Concentrations en Co dissous (juin et octobre) dans l'estuaire du Mersey en fonction de la salinité, (d'après Martino et al., 2002).	27
Figure 1 - 8 : Concentrations en U dissous en fonction de la salinité pour l'estuaire d'Anadyr et de Medway, (d'après Windom et al., 2000).	28
Figure 1 - 9 : Concentrations en U dissous en fonction de la salinité dans l'Amazone, (d'après Swarzenski et al., 1995).	29
Figure 1 - 10 : Concentration en Ni dissous en fonction de la salinité dans le Rhône en juillet 1987 (■), juillet 1988 (○) et juin 1989 (□) ; (d'après Elbaz-Poulichet et al., 1996).	29
Figure 1 - 11 : Concentration en nickel dissous dans le Mersey, Martino et al., 2002.	30
Figure 1 - 12 : Concentration en Mo dissous (●) dans l'estuaire de la Gironde, (d'après Audry et al., 2007).	30
Figure 1 - 13 : Concentrations en Zn dissous dans le Scheldt en 1978 et 1987, (d'après Nolting et al., 1999).	31
Figure 1 - 14 : Concentration en cadmium dissous dans l'estuaire de la Gironde en 2001 (d'après Audry et al., 2007).	32
Figure 1 - 15 : Représentation conceptuelle des processus géochimiques contrôlant le transport et le comportement des métaux traces dans les plumes estuariennes (Turner et Millward, 2000). $M_d$ représente les métaux sous forme dissoute, $M_{amb}$ représente les métaux fixés aux particules ambiantes (faible concentrations métalliques, faible et constante turbidité) et $M_{dil}$ représente les métaux fixés aux particules diluées (concentrations métalliques plus élevées).	33

### Chapitre 2. Cadre de l'étude

---

Figure 2 - 1 : Carte de l'estuaire de la Gironde et ses délimitations arbitraires (Audry et al., 2007).	40
---	----

Figure 2 – 2 : Débits moyens annuels entre 1959 et 2006 de la Garonne et de la Dordogne et entre 1972 et 2002 pour l'Isle.	43
Figure 2 – 3 : Flux hydriques annuels de l'estuaire de la Gironde entre 1990 et 2007.	44
Figure 2 – 4 : Représentation simplifiée de la répartition de la turbidité au large de l'estuaire de la Gironde lors d'une crue (d'après Jouanneau et al., 1999).	46
Figure 2 - 5 : Principales orientations du panache de la Gironde d'après les données satellites de 1992 et 1993 (d'après Froidefond et al., 1998).	46
Figure 2 - 6 : Localisation de la vasière ouest Gironde (WGMP) et de la vasière sud Gironde (SGMP) sur le plateau continental (d'après Allen et Castaing, 1977).	47
Figure 2 - 7 : Localisation et hydrologie du bassin versant de la Charente.	50
Figure 2 - 8 : Géologie de la région Poitou Charente (BRGM, 1996).	51
Figure 2 - 9 : Débits journaliers, annuels et interannuels de la Charente à Jarnac et à Chaniers.	53
Figure 2 - 10 : Localisation et hydrologie du bassin versant de la Seudre.	56
Figure 2 – 11 : Débits journaliers de la Seudre à St André de Lidon.	57
Figure 2 - 12 : Localisation du bassin de Marennes Oléron et des Pertuis d'Antioche et de Maumusson.	59
Figure 2 – 13 : Géologie de la Baie de Marennes Oléron et répartition des dépôts sédimentaires dans la zone des estrans (Ifremer, Hily, 1976).	60
Figure 2 - 14 : Zones d'estran utilisées pour la conchyliculture (modifié par Pigeot, 2001).	62
Figure 2 - 15 : Circulation des masses d'eau au niveau de la Baie de Marennes Oléron (Dechambenoy et al., 1977).	63
Figure 2 - 116 : Concentrations en Cd et en Cu dans les huîtres aux Palles, Boyarville, Dagnas et Mus du Loup de 1979 à 2006 (Ifremer, 2007).	65
Figure 2 – 17 : Teneurs moyennes en Cd dans quelques espèces de bivalves au site du Château d'Oléron au printemps 1999 (d'après Pigeot, 2001).	65

### **Chapitre 3. Matériel et méthodes**

---

Figure 3 – 1 : Débits de la Gironde pour la période d'étude (2001 à 2007).	72
Figure 3 - 2 : Localisation des points de prélèvements d'eau et de MES et de l'emplacement de l'usine SECMA lors de la campagne CHAMET en octobre 2006 sur l'estuaire de la Charente.	73
Figure 3 – 3 : Localisation des 48 points de prélèvements au large de l'estuaire de la Gironde et dans la baie de Marennes Oléron.	74
Figure 3 – 4 : Localisation des 36 prélèvements de sédiments de surface lors des campagnes Metogir (Juillet 2005), Gimercad 2 (Septembre 2006) et Gimercad 4 (Octobre 2007).	75
Figure 3 - 5 : Localisation des 63 prélèvements de sédiments de surface dans la partie Sud de la Baie de Marennes Oléron lors de la campagne sur la barge ostréicole en janvier 2008.	76
Figure 3 - 6 : Localisation du profil latéral et des points de prélèvements d'eau et de MES au niveau de l'embouchure de la Gironde.	78
Figure 3 - 7 : Photo d'un ADP 1,5 MHz (gauche) et 500 kHz (droite). Mise en évidence de la tête du système et de ses trois transducteurs.	80
Figure 3 - 8 : Représentation schématique des cellules de vitesse obtenues (SonTek).	80
Figure 3 - 9 : Représentation des cellules de vitesse sur la section mesurée et mise en évidence des zones non mesurées.	82
Figure 3 - 10 : Photos de l'ensemble ADP/flotteur et de sa mise à l'eau à partir du NO Côte de la Manche.	82

Figure 3 - 11 : Localisation des points échantillonnés pour le suivi annuel de la Baie de Marennes Oléron.	84
Figure 3 - 12: Localisation de la Charente à St Savinien, du canal de dérivation et des barrages.	85
Figure 3 - 13: Localisation des 70 points de prélèvements des sédiments de surface et des carottes et photo du Poto-Poto avec son échelle de carottage.	86
Figure 3 - 14 : Localisation des préleveurs sur la Charente et la Seudre, et photographie du préleveur automatique au pont de Beillant sur la Charente.	87

## **Chapitre 4. Apports métalliques à l'entrée de l'estuaire de l'estuaire de la Charente et du marais de la Seudre**

---

Figure 4 - 1 : Répartition des débits et des concentrations MES sur la Seudre pour la période de mai 2006 à décembre 2007.	106
Figure 4 - 2 : Répartition des débits et des concentrations en MES sur la Charente pour l'année 2006 et 2007.	107
Figure 4 - 3 : Distribution des MES en fonction du débit sur la Charente lors du pic de crue du 23 février 2006.	108
Figure 4 - 4 : Distribution des MES en fonction du débit lors du pic de crue du 10 mars 2006.	109
Figure 4 - 5 : Relation entre les concentrations en ETM dissous et le débit sur la Charente pour la période 2006-2007. Exemple de Cd.	112
Figure 4 - 6 : Distribution des concentrations métalliques particulières en fonction de la charge en particules sur la Charente pour la période 2006-2007. Exemple de Cd.	113
Figure 4 - 7 : Distribution du Kd en fonction de la charge en particules. Exemple de Cd.	115
Figure 4 - 8 : Moyennes des logarithmes décimaux des coefficients de partition (Kd) des ETM de la Charente, de la Garonne (Masson, 2007) et de l'Adour (Point, 2004).	116
Figure 4 - 9 : Contribution de la fraction « vrai dissoute » inférieure à 0,02 µm à la fraction < 0,2 µm pour Cd en fonction de la charge en particules.	117
Figure 4 - 10 : Flux annuels en ETM sur la Seudre pour les années 2006 et 2007.	118
Figure 4 - 11 : Flux annuels en ETM sur la Charente pour les années 2006 et 2007.	119
Figure 4 - 12 : Contribution de la phase particulaire aux flux totaux d'ETM sur la Charente en 2006 et 2007.	120
Figure 4 - 13 : Distribution verticale de la porosité et du grain médian le long des carottes courtes (CC) et longues (CL) réalisées en amont du barrage de St Savinien.	122
Figure 4 - 14 : Distribution de l'activité de <sup>137</sup> Cs sur la série sédimentaire des deux carottes (CC et CL) prélevées en amont du barrage de St Savinien.	124
Figure 4 - 15 : Distribution de l'activité en <sup>210</sup> Pb <sub>xs</sub> sur les deux carottes de St Savinien.	125
Figure 4 - 16 : Distribution verticale des concentrations métalliques dans la grande carotte (blanc) et petite carotte (noir) de St Savinien. Exemple de Zn, Pb et Cd.	127
Figure 4 - 17 : Distribution de la concentration métallique particulaire en Zn, Pb et Cd le long du gradient de salinité de l'estuaire de la Charente lors de la mission CHAMET 1 (Novembre 2006).	128
Figure 4 - 18 : Rapport Zn/Cd en fonction de la concentration en Cd pour les deux carottes prélevées en amont du barrage de St Savinien.	129
Figure 4 - 19 : Schéma conceptuel du dépôt des sédiments en amont du barrage de St Savinien.	130

## Chapitre 5. Comportement des ETM dans les estuaires de la Gironde et de la Charente – Quantification des flux métalliques nets dissous exportés dans la zone littorale

---

- Figure 5 - 1 : Distribution des concentrations totales (●) et labiles (○) des ETM dissous dans l'estuaire de la Gironde lors de la campagne Gimercad 4 (Octobre 2007). 137
- Figure 5 - 2 : Pourcentages relatifs de la fraction labile (blanc) et complexée (gris) des ETM dissous en fonction du gradient de salinité lors de la campagne Gimercad 4 (Octobre 2007). 140
- Figure 5 - 3: Distribution des concentrations dissoutes totales (noirs) et labiles (blanc) de Cu en fonction de la charge en particules. 142
- Figure 5 - 4 : Méthode de Boyle et al. (1974) pour calculer la concentration théorique à salinité zéro. 144
- Figure 5 - 5 : Concentrations théoriques en Cd dissous ( $Cd_0$ ) en fonction du débit de l'estuaire de la Gironde. Les cercles noirs correspondent aux données analysées par le présent travail, la croix noire à Jouanneau et al. (1990), le triangle blanc à Kraepiel et al. (1997), les diamants blancs aux données de Michel et al. (2000) et le triangle noir à Boutier et al. (2000). 146
- Figure 5 - 6 : Flux dissous et particulaires de Cd dans la Garonne et la Dordogne pour la période 1990-2007 (1990-1999 : Schäfer et al., 2002 ; 2000-2002 : Masson et al., 2006 ; 2003-2007 : communication personnelle) et flux nets annuels de Cd dissous de la Gironde pour la période 2001-2007. 147
- Figure 5 - 7 : Distribution des concentrations dissoutes en V labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité pour les conditions d'étiage, de débits moyens et de crues. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface. 161
- Figure 5 - 8 : Pourcentage de V particulaire désorbé par l'eau de salinité 31 après 15 renouvellements d'eau, pour une charge en MES de 100 mg/L (particules de l'estuaire de la Gironde). 163
- Figure 5 - 9 : Distribution des concentrations dissoutes en U labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité pour les conditions d'étiage, de débits moyens et de crues. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface. 165
- Figure 5 - 10 : Distribution des concentrations dissoutes en Cu labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité pour les conditions d'étiage, de débits moyens et de crues. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface. 167
- Figure 5 - 11 : Distribution des concentrations dissoutes en Ni labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité pour les conditions d'étiage, de débits moyens et de crues. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface. 169
- Figure 5 - 12 : Distribution des concentrations dissoutes en Co labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité pour les conditions d'étiage, de débits moyens et de crues. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface. 171
- Figure 5 - 13 : Distribution des concentrations dissoutes en Cd labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface. 173

Figure 5 - 14 : Distribution des concentrations dissoutes en V labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface.	174
Figure 5 - 15 : Pourcentage de V désorbé par l'eau de mer après 15 renouvellements d'eau, pour une charge en MES de 100 mg/l (particules de l'estuaire de la Charente).	174
Figure 5 - 16 : Distribution des concentrations dissoutes en U labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface.	175
Figure 5 - 17 : Distribution des concentrations dissoutes en Cu labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface.	176
Figure 5 - 18 : Distribution des concentrations dissoutes en Ni labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface.	177
Figure 5 - 19 : Distribution des concentrations dissoutes en Co labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface.	178
Figure 5 - 20 : Droites de dilution utilisées pour la détermination des concentrations théoriques en V dissous en période d'étiage en Gironde.	182
Figure 5 - 21 : Droites de dilution utilisées pour la détermination des concentrations théoriques en Ni dissous en Gironde.	185
Figure 5 - 22 : Distribution des concentrations théoriques en Ni labile en fonction des débits.	186
Figure 5 - 23 : Droites de dilution utilisées pour la détermination des concentrations théoriques en Cu dissous en Gironde.	187
Figure 5 - 24: Distribution des concentrations théoriques de Cu labile en fonction des débits.	188
Figure 5 - 25 : Droites de dilution utilisées pour la détermination des concentrations théoriques en Co dissous en fonction de son comportement additif, soustractif ou double en Gironde.	189
Figure 5 - 26 : Droites de dilution utilisées pour la détermination des concentrations théoriques en V, Cu, Ni, Cd et Co labile en Charente.	190
Figure 5 - 27 : Flux bruts dissous et particuliers apportés par le fleuve Charente et flux nets dissous labiles expulsés dans la Baie de Marennes Oléron par l'estuaire de la Charente en 2006 pour Cd, V, U, Cu, Ni et Co.	195
Figure 5 - 28: Flux bruts dissous et particuliers apportés par la Garonne et flux nets dissous labiles expulsés dans la zone littorale par l'estuaire de la Gironde pour la période 2001-2007 pour Cd, V, U, Cu, Ni et Co.	197

## **Chapitre 6. Estimation des flux résiduels en ETM particulières : application à l'estuaire de la Gironde**

---

Figure 6 - 1 : Représentation de la relation entre la charge en MES (mg/l) et le rapport signal sur bruit (SNR, en dB).	203
---	-----

Figure 6 – 2 : Moyennes et écart-types des surfaces de la section mouillée mesurée pour chacun des cinq cycles de marée.	211
Figure 6 - 3 : Vitesses et direction des courants lors du cycle de marée du 14 novembre 2006 (Coefficient 35, 277 m <sup>3</sup> /s).	213
Figure 6 - 4 : Vitesses et direction des courants lors du cycle de marée du 5 mars 2007 (Coefficient 90, 2600 m <sup>3</sup> /s).	214
Figure 6 - 5 : Vitesses et direction des courants lors du cycle de marée du 3 octobre 2007 (Coefficient 50, 350 m <sup>3</sup> /s).	215
Figure 6 - 6 : Vitesses et direction des courants lors du cycle de marée du 14 octobre 2007 (Coefficient 79, 333 m <sup>3</sup> /s).	216
Figure 6 - 7 : Vitesses et direction des courants lors du cycle de marée du 17 novembre 2007 (Coefficient 41, 263 m <sup>3</sup> /s).	217
Figure 6 – 8 : Débits instantanés de l'estuaire de la Gironde entre Port Bloc et la Pointe de Suzac pour différents instants du cycle tidal et pour différentes conditions hydrologiques. Les flux positifs correspondent aux flux durant le jusant et les flux négatifs correspondent aux flux durant le flot. Les horaires sont donnés en heures après la pleine mer (PM) et basse mer (BM).	219
Figure 6 – 9 : Distribution des débits instantanés maximums lors du flot (noir) et du jusant (blanc) des différentes campagnes en fonction du coefficient de marée.	220
Figure 6 – 10 : Répartition des concentrations moyennes en MES (n = 5) pour la surface, le milieu et le fond entre Port Bloc et la Pointe de Suzac en fonction du cycle tidal. L'échelle des ordonnées est différente pour la mission effectuée lors de la crue (5 mars 2007).	221
Figure 6 - 11 : Distribution des flux instantanés de MES (kg/s/105 m <sup>2</sup> ) en fonction de la marée le 14 novembre 2006 (Coefficient 35 ; 277 m <sup>3</sup> /s). Bleu : flux de MES entrant ; Marron : flux de MES sortant.	224
Figure 6 - 12 : Distribution des flux instantanés de MES (kg/s/105 m <sup>2</sup> ) en fonction de la marée le 3 mars 2007 (Coefficient 90 ; 2600 m <sup>3</sup> /s). Bleu : flux de MES entrant ; Marron : flux de MES sortant.	225
Figure 6 - 13 : Distribution des flux instantanés de MES (kg/s/105 m <sup>2</sup> ) en fonction de la marée le 3 octobre 2007 (Coefficient 50 ; 356 m <sup>3</sup> /s). Bleu : flux de MES entrant ; Marron : flux de MES sortant.	226
Figure 6 - 14 : Distribution des flux instantanés de MES (kg/s/105 m <sup>2</sup> ) en fonction de la marée le 14 octobre 2007 (Coefficient 79 ; 333 m <sup>3</sup> /s). Bleu : flux de MES entrant ; Marron : flux de MES sortant.	227
Figure 6 - 15 : Distribution des flux instantanés de MES (kg/s/105 m <sup>2</sup> ) en fonction de la marée le 17 novembre 2007 (Coefficient 41 ; 263 m <sup>3</sup> /s). Bleu : flux de MES entrant ; Marron : flux de MES sortant.	228
Figure 6 – 16 : Flux instantanés de MES (tonnes/s) à l'embouchure de la Gironde entre Port Bloc et la Pointe de Suzac en fonction de la marée et des différentes campagnes. (Les échelles en ordonnée sont modifiées pour les campagnes d'Octobre 2007 et Mars 2007). Les horaires sont donnés en heures après la pleine mer (PM) et basse mer (BM).	231
Figure 6 – 17 : Maximum des flux instantanés de MES en fonction des coefficients. Les valeurs positives correspondent au jusant les valeurs négatives au flot.	232
Figure 6 – 18 : Distributions des concentrations en Cd particulaire pour la surface, le milieu et le fond lors des profils à l'embouchure de la Gironde.	234
Figure 6 - 19 : Répartition des concentrations moyennes en Cd particulaire (n = 5 ; 5 prélèvements par radiale pour chaque niveau : surface, milieu et fond) entre Port Bloc et la Pointe de Suzac en fonction du cycle tidal.	235

Figure 6 – 20 : Distribution des concentrations en Cd particulaire le long de l'estuaire de la Gironde en période d'étiage (Gimercad 2, Septembre 2006) et de crue (Gimercad 3, Mars 2007).	236
Figure 6 - 21 : Distribution des flux instantanés de Cd particulaire (mg/s/105 m <sup>2</sup> ) en fonction de la marée le 14 novembre 2006 (Coefficient 35 ; 277 m <sup>3</sup> /s).	240
Figure 6 - 22 : Distribution des flux instantanés de Cd particulaire (mg/s/105 m <sup>2</sup> ) en fonction de la marée le 5 mars 2007 (Coefficient 90 ; 2600m <sup>3</sup> /s).	241
Figure 6 - 23 : Distribution des flux instantanés de Cd particulaire (mg/s/105 m <sup>2</sup> ) en fonction de la marée le 4 octobre 2007 (Coefficient 50 ; 356 m <sup>3</sup> /s).	242
Figure 6 - 24 : Distribution des flux instantanés de Cd particulaire (mg/s/105 m <sup>2</sup> ) en fonction de la marée le 14 octobre 2007 (Coefficient 79 ; 333 m <sup>3</sup> /s).	243
Figure 6 - 25 : Distribution des flux instantanés de Cd particulaire (mg/s/105 m <sup>2</sup> ) en fonction de la marée le 17 novembre 2007 (Coefficient 41 ; 263 m <sup>3</sup> /s).	244
Figure 6 - 26 : Flux instantanés de Cd particulaire (g/s) à l'embouchure de la Gironde entre Port Bloc et la Pointe de Suzac en fonction de la marée et des différentes campagnes. L'échelle des ordonnées est changée pour les campagnes d'Octobre et Mars 2007.	245
Figure 6 – 27 : Représentation de l'intégration des flux hydriques normalisés sur le temps (10 <sup>9</sup> m <sup>3</sup> /min) pour la campagne du 14 novembre 2006.	248
Figure 6 - 28: Flux résiduels en fonction des coefficients de marée, des débits et des directions du vent.	250
Figure 6 – 29 : Représentation de l'évolution des débits de la Gironde en 2007 et situation temporelle de la campagne ADCP effectuée en mars 2007 (rouge) et du premier pic de crue en février 2007 (vert).	252
Figure 6 – 30 : Flux résiduels en ETM mesurés en fonction des débits échantillonnés et estimation des flux en particules et en Cd pour l'année 2007 en fonction de l'occurrence des débits.	257
Figure 6 – 31 : Flux nets particulaires en ETM de l'estuaire de la Gironde pour l'année 2007.	259
Figure 6 – 32 : Flux bruts dissous et particulaires à La Réole et flux nets dissous et particulaires au Verdon en 2007 pour Cd, V, U, Cu, Ni et Co.	260

## **Chapitre 7. Comportement des ETM en zone littorale et traçage des particules Girondines dans la Baie de Marennes Oléron**

---

Figure 7 - 1 : Distribution des Log Kd de Cu, Cd et Zn en fonction de la salinité dans la Baie de Marennes Oléron et la zone littorale (Ouest Oléron et au large de la Gironde).	270
Figure 7 - 2 : Distribution du Log Kd de Cd en zone littorale et dans la Baie de Marennes Oléron pendant notre étude et celle de Boutier et al. (2000).	271
Figure 7 – 3 : Distribution granulométrique et pourcentage cumulé de cette distribution pour les particules estuariennes de la Gironde et de la Charente.	272
Figure 7 - 4 : Concentrations en ETM des particules en suspension et de la fraction planctonique (63-200 µm) pour le Pertuis d'Antioche, l'ouest de l'île d'Oléron et au large de la Gironde en septembre 2006.	273
Figure 7 - 5 : Concentrations en chlorophylle <i>a</i> dans la partie sud de la Baie de Marennes Oléron d'Octobre 2006 à Octobre 2007.	274
Figure 7 - 6 : Cartographie de la biomasse en chlorophylle <i>a</i> des 5 premiers centimètres de sédiments dans la baie de Marennes Oléron pour juin et janvier 1995 (d'après Guarini et al., 1998).	275
Figure 7 - 7 : Proportion des phases dissoutes en Cd, Cu et Zn au large de la Gironde (n =19) et dans la partie sud de la Baie de Marennes Oléron (n = 56).	276

Figure 7 - 8 : Concentrations moyennes et écarts types des concentrations en Cd, Cu et Zn particulaire pour le pôle Gironde et Charente ainsi que pour la zone littorale (large Gironde, Ouest Oléron) et les sites du sud de la Baie de Marennes Oléron.	277
Figure 7 - 9 : Relation entre les concentrations en ETM particulaires (Cd, Cu, Zn) et la charge en particules pour la zone littorale et le sud de la Baie de Marennes Oléron.	278
Figure 7 - 10 : Pourcentages moyens de la fraction HCl des particules de l'estuaire de la Charente, de la Gironde et du sud de la baie pour Cd, Cu et Zn.	280
Figure 7 - 11 : Distribution des concentrations dissoutes dans le sud de la Baie (vert), à l'embouchure de la Charente (rouge) et débits de la Gironde entre octobre 2006 et octobre 2007.	283
Figure 7 - 12 : Pourcentages cumulés de Cu, Cd et Zn désorbé des particules estuariennes de la Gironde et de la Charente après 9 renouvellements d'eau de 24H ; S = 30.	285
Figure 7 - 13 : Concentrations moyennes et écart types (n = 12) des concentrations particulaires résiduelles en V, Cu, As, Cd, Pb et Th des particules de la Charente (●) et de la Gironde (●) amont.	288
Figure 7 - 14 : (V+As)/Th en fonction de (Cd+Cu+Pb)/Th obtenue à partir des concentrations métalliques résiduelles des ETM et permettant de définir les pôles Gironde et Charente.	291
Figure 7 - 15 : (V+As)/Th en fonction de (Cd+Cu+Pb)/Th pour la Gironde et Charente amont, pour des MES de la Gironde aval, de la Charente aval, du sud de la baie (une année) et des sédiments des estrans Girondins (losange rouge), de la vasière Ouest Gironde (triangle orange) et du Pertuis d'Antioche (losange noir).	292
Figure 7 - 16 : Image MODIS du 02 février 2004 (1950 m <sup>3</sup> /s) montrant l'influence du panache de la Gironde jusqu'au Pertuis d'Antioche.	295
Figure 7 - 17 : Relation entre la superficie du panache de la Gironde mesuré à partir de l'imagerie MODIS et le débit de la Gironde mesuré trois jours avant la prise de vue.	296
Figure 7 - 18 : Indice d'extension du panache vers le sud-ouest (I <sub>SW</sub> ), l'ouest (I <sub>W</sub> ) et nord-ouest (I <sub>NW</sub> ) en fonction de la direction des vents.	297
Figure 7 - 19 : Relation entre les mesures de MES effectuées in situ et les MES calculées à partir de l'algorithme de Froidefond et al. (2007).	298
Figure 7 - 20 : Relation entre les mesures de MES effectuées in situ et les MES calculées à partir de l'algorithme OC5 (Gohin et al., 2002).	298
Figure 7 - 21 : Relation entre les concentrations MES (mg/l) obtenues à partir de l'algorithme de Froidefond et al. (2007) et l'algorithme OC5 (Gohin et al., 2005).	299
Figure 7 - 22 : Extension du panache de la Gironde pour des vents de Sud à Sud-est et pour des débits compris entre 282 m <sup>3</sup> /s et 2917 m <sup>3</sup> /s.	302
Figure 7 - 23 : Extension du panache de la Gironde pour des vents de Sud-ouest à Ouest et pour des débits compris entre 299 m <sup>3</sup> /s et 1745 m <sup>3</sup> /s.	304
Figure 7 - 24 : Extension du panache de la Gironde pour des vents de Nord-ouest à Nord et pour des débits compris entre 591 m <sup>3</sup> /s et 2219 m <sup>3</sup> /s.	305
Figure 7 - 25 : Extension du panache de la Gironde pour des vents de Nord-est à Est et pour des débits compris entre 158 m <sup>3</sup> /s et 1562 m <sup>3</sup> /s.	306
Figure 7 - 26 : Schéma conceptuel des flux annuels en MES (t/an), en Cd et en Cu (kg/an) dissous (bleu) et particulaires (rouge) dans le système Gironde-Charente-Baie de Marennes Oléron.	310
Figure 7 - 27 : Distribution des concentrations en Cd dissous le long du gradient de salinité du marais de la Seudre (Janvier 2008).	311
Figure 7 - 28 : Distribution des salinités au large de la Gironde d'après le modèle MARS 3D Gascogne pour la journée du 26 avril 2008 (2000 m <sup>3</sup> /s), 4 jours après le pic de crue du 22 avril 2008 à 4280 m <sup>3</sup> /s (PREVIMER).	313

Figure 7 – 29 : Bilan des apports annuels dissous et particuliers en Cd et Cu (kg/an) dans la Baie de Marennes Oléron, par la Charente et la Gironde. Les pourcentages sont donnés par rapport aux apports annuels totaux métalliques dans la baie.	314
Figure 7 - 30 : Bilan annuel des transferts en Cd et Cu dissous, désorbable et « digérable » de la Gironde et de la Charente dans la Baie de Marennes Oléron.	317
Figure 7 - 31 : Distribution des concentrations métalliques dans les sédiments des estrans du sud de la Baie de Marennes Oléron. (Trait de côte : IGN-SHOM).	318
Figure 7 – 32 : Estimation des stocks temporaires en Cd et Cu dans le microphytobenthos et les huîtres et transferts annuels potentiels à travers ces deux maillons du réseau trophique. (1. Pigeot et al., 2006).	320



## Liste des tableaux

### Chapitre 1. Comportement des éléments traces métalliques (ETM) à l'interface continent-océan

---

Tableau 1 - 1 : Teneurs en métaux dissous ( $\mu\text{g/l}$ ) de divers fleuves et moyennes mondiales (d'après Gaillardet et al., 2003, modifié).	17
Tableau 1 - 2 : Teneurs en métaux particulaires ( $\text{mg/kg}$ ) de divers fleuves et moyennes mondiales (d'après Gaillardet et al., 2003, modifié).	18
Tableau 1 - 3 : Emissions atmosphériques mondiales ( $10^3$ tonnes par an) en ETM d'origines anthropiques (Nriagu and Pacyna, 1988).	19

### Chapitre 2. Cadre de l'étude

---

Tableau 2 - 1 : Flux annuels de MES entrant dans l'estuaire de la Gironde via La Garonne, la Dordogne et l'Isle et débits annuels moyens (d'après Masson, 2007, modifié).	45
---	----

### Chapitre 3. Matériel et méthodes

---

Tableau 3 - 1 : Noms, dates et débits moyens de l'estuaire lors des 15 campagnes réalisées sur la Gironde.	71
Tableau 3 - 2 : Liste des campagnes de mesures courantologiques effectuées à l'embouchure de la Gironde.	79
Tableau 3 - 3 : Blancs et rendements de l'extraction des métaux sur phase solide de deux eaux certifiées (DigiSep Bleu, SCP Science).	97
Tableau 3 - 4 : Limites de détection des ETM par dosage ICP-MS pour le modèle Thermo X7 avec les cônes dissous et particulaires.	98
Tableau 3 - 5 : Justesse et reproductibilité du dosage des ETM par ICP-MS ( $n = 127$ ) estimés par l'analyse de l'eau certifiée de référence SLRS-4.	98
Tableau 3 - 6 : Longueurs d'onde des sources de rayonnement pour les dosages par FAAS et FG-AAS des éléments Fe, Mn et Al et limites de détection ( $3\sigma$ ), justesses et reproductibilité estimées pour les deux appareils de mesures (FAAS : Perkin Elmer 420 double faisceau ; FG-AAS : AAnalyst 600, Perkin Elmer).	100

### Chapitre 4. Apports métalliques à l'entrée de l'estuaire de l'estuaire de la Charente et du marais de la Seudre

---

Tableau 4 - 1 : Concentrations des ETM dissous ( $\mu\text{g/l}$ ) sur la Charente et la Seudre pour la période 2006-2007 et comparaison avec d'autres rivières françaises (1 : Masson, 2007 ; 2 : Boutier et al., 1993 ; 3 : Idlafkih et al., 1995 ; 4 : Point, 2004). Les valeurs grisées correspondent aux valeurs inférieures à celles de la Charente.	110
Tableau 4 - 2 : Concentrations des ETM particulaires ( $\text{mg/kg}$ ) sur la Charente et la Seudre pour la période 2006-2007 et comparaison avec d'autres rivières françaises (1 : Masson,	

2007 ; 2 : Boutier et al., 1993 ; 3 : Idlafkih et al., 1995 ; 4 : Point, 2004). Les valeurs grisées correspondent aux valeurs inférieures à celles de la Charente.	111
Tableau 4 - 3 : Concentrations métalliques typiques du bassin versant de la Charente (1 : Wedepohl, 1995 ; 2 : Audry, 2003 ; 3 : Coynel, 2005).	113
Tableau 4 - 4 : Moyennes des flux spécifiques en ETM totaux de la Charente et la Seudre pour la période 2006-2007. Comparaison avec d'autres systèmes français. (1 : Idlafkih et al., 1995 ; 2 : Boutier et al., 1993 ; 3 : Point, 2004). Les données grisées sont les flux spécifiques inférieurs à ceux de la Charente.	120

## **Chapitre 5. Comportement des ETM dans les estuaires de la Gironde et de la Charente – Quantification des flux métalliques nets dissous exportés dans la zone littorale**

---

Tableau 5 – 1 : Concentrations des ETM dissous au large de la Gironde et de l'Ile d'Oléron et comparaison avec les concentrations dans l'eau de mer (1 : Landing et al., 1995 ; 2 : Nozaki, 2001 ; 3 : Maeda et Windom, 1982).	159
Tableau 5 – 2 : Synthèse des comportements et des gammes de concentrations du pôle continental de V, Co, Ni, Cu, Cd et U labiles (ng/l) dans les estuaires de la Gironde et de la Charente. En Gironde les concentrations sont des moyennes issues des différentes campagnes et pour la Charente les concentrations sont issues d'un seul profil longitudinal.	183
Tableau 5 – 3 : Concentrations théoriques de V dissous labile en fonction des débits pour les missions présentant un comportement additif.	180
Tableau 5 – 4 : Flux nets dissous labiles (t) de Cd, V, U, Cu, Ni et Co dans l'estuaire de la Gironde de 2001 à 2007 et dans l'estuaire de la Charente en 2006.	193

## **Chapitre 6. Estimation des flux résiduels en ETM particulières : application à l'estuaire de la Gironde**

---

Tableau 6 - 1 : Flux instantanés spécifiques en MES minimum et maximum lors des cinq campagnes.	229
Tableau 6 – 2 : Moyennes et variabilités des concentrations en ETM particulières (mg/kg) lors d'un cycle tidal à l'embouchure de la Gironde pour les cinq campagnes effectuées ainsi que les moyennes entre 1999 et 2005 sur la Garonne amont (Masson, 2007). Cadmium reporté à titre de comparaison.	237
Tableau 6 - 3 : Moyennes des concentrations en ETM particulières normalisées par Th lors d'un cycle tidal à l'embouchure de la Gironde pour les cinq campagnes effectuées ainsi que les moyennes entre 1999 et 2005 sur la Garonne amont. Cadmium reporté à titre de comparaison.	238
Tableau 6 - 4 : Flux instantanés spécifiques en Cd particulière (minimum et maximum) lors des cinq campagnes.	245
Tableau 6 – 5 : Flux instantanés minimum et maximum de V, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb et U particulière à l'embouchure de la Gironde pour les cinq campagnes et flux instantanés en ETM particulière à la Réole lors de la crue sur la Garonne. Cadmium reporté à titre de comparaison.	247
Tableau 6 – 6 : Transport d'eau durant le flot et le jusant et transport net sur l'ensemble du cycle tidal pour les cinq campagnes effectuées.	249
Tableau 6 - 7: Transport de particules (Kt) durant le flot et le jusant et transport net sur l'ensemble du cycle tidal pour les cinq campagnes effectuées.	251

Tableau 6 - 8: Transport de Cd particulaire (kg) durant le flot et le jusant et transport net sur l'ensemble du cycle tidal pour les cinq campagnes effectuées.	253
Tableau 6 - 9 : Transport de V, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb et U particulaire (kg) durant le flot et le jusant et transport net sur l'ensemble du cycle tidal pour les cinq campagnes effectuées.	254

## **Chapitre 7. Comportement des ETM en zone littorale et traçage des particules Girondines dans la Baie de Marennes Oléron**

---

Tableau 7 - 1 : Moyenne, minimum et maximum des logarithmes décimaux du coefficient de partition de V, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd et U sur l'estuaire de la Charente, de la Gironde et d'autres systèmes (1 : Chiffolleau et al., 1994 ; 2 : Paucot et Wollast, 1997 ; 3 : Campbell, 1988 ; 4 : Turner et al., 2002).	268
Tableau 7 - 2 : Minima, maxima, moyennes et écarts types des concentrations rencontrées au large de la Gironde (étiage) et dans la partie sud de la Baie de Marennes Oléron (suivi annuel) et comparaison avec des systèmes du Nord de l'Atlantique ; (1) : Boutier et al., (2000) ; (2) : Boutier et al., (1993), (2)Waeles et al., (2004) ; (3) : Le Gall et al., (1999) ; (4) : Kremling, (1985).	281
Tableau 7 - 3 : Stocks temporaires en ETM particulières (kg) dans le panache Girondin lors d'une crue et masses potentiellement désorbables.	301



---

# Introduction générale

---



## Introduction

---

Les estuaires sont des milieux écologiques uniques présentant des eaux de salinité, de température et de turbidité différentes. Ce sont des milieux dynamiques dans lesquels se développent simultanément des gradients de densité, de salinité et des processus géochimiques transitoires. Ils sont caractérisés par un piégeage des particules qui est le résultat de la conjonction entre les courants des fleuves et les courants opposés de flot et de jusant de la marée. Dans certains estuaires (macrotidaux), le piégeage de particules est très important et forme ce que l'on appelle un nuage turbide correspondant à une zone de maximum de turbidité (ZTM) qui se développe au point nodal de l'estuaire. Les estuaires représentent des zones propices à l'accumulation d'un grand nombre de contaminants organiques et inorganiques et jouent donc un rôle de filtre réactionnel. Les conditions physicochimiques de ces environnements ont une implication majeure sur les transformations chimiques des différents contaminants et des nutriments. Ces milieux représentent une zone frontière entre les apports continentaux et leur expulsion finale aux océans (Ludwig et al., 1996). Or, ces environnements sont le siège d'un développement économique et d'une expansion démographique très importante, engendrant une pression de plus en plus importante sur les flux de polluants exportés par les estuaires. Ainsi, depuis quelques années les constats sont dramatiques sur la pollution chronique que subissent nos océans côtiers que ce soit par l'atmosphère (Nriagu, 1989) ou par les apports directs par les estuaires (e.g. Millward et al., 1996 ; Baeyens et al., 1997 ; Chiffoleau et al., 1999). En effet, des études montrent de très fortes concentrations en composés organochlorés dans les prédateurs du haut de la chaîne alimentaire au pôle Nord, comme les ours polaires, les phoques ou les baleines (e.g. Norstrom, 1988 ; Gabrielsen et al., 1995). Ce constat est également valable pour certains éléments trace métalliques comme Hg, Pb et Cd qui s'accumulent dans le foie des ours polaires (Norheim et al., 1992 ; Kannan et al., 2007). Il est donc primordial de déterminer quelle est la contribution des zones estuariennes dans l'apport en contaminants organiques et inorganiques aux océans. A une échelle plus régionale, les estuaires influencent directement les zones littorales adjacentes qui sont des zones essentielles pour la production d'espèces marines commercialisables (huîtres, esturgeons, anguilles, lamproies). Ainsi, les apports en contaminants ont une influence directe sur le réseau trophique et à terme sur les espèces situées à la fin de la chaîne trophique avec dans certains cas de véritables risques sanitaires

(e.g. Cd, Cr, Ni ; Leonard et Lauwerys, 1980 ; Kasprzak et al., 2003 ; Waalkes, 2003). Cette dégradation des eaux côtières associée à des normes de salubrité de plus en plus sévères peuvent engendrer de graves conséquences environnementales et socio-économiques comme l'interdiction de la pêche ou de l'aquaculture.

En raison de leur faculté à s'accumuler dans les organismes vivants et en raison de leur toxicité, les éléments traces métalliques (ETM) sont considérés comme des polluants majeurs et persistants des écosystèmes aquatiques. L'accumulation dans les organismes dépend d'un grand nombre de facteurs : la nature de l'élément métallique, sa forme chimique, son affinité pour la matière organique et son interaction physiologique avec l'organisme considéré. Dans les estuaires, les ETM rencontrent des gradients physiques et géochimiques qui déterminent leur transport et leur état chimique les rendant plus ou moins mobiles et biodisponibles. De nombreuses études sur les ETM ont été réalisées en milieu continental dans l'objectif de déterminer les niveaux de concentrations, les comportements et les formes chimiques des ETM. De la même manière, beaucoup d'études ont porté sur le comportement des ETM au sein des estuaires en fonction des gradients de salinité et de turbidité. En revanche, peu d'études portent sur les flux nets en ETM exportés aux océans ainsi que sur leur comportement et leur devenir en zone littorale.

L'estuaire de la Gironde est l'estuaire macrotidal le plus vaste d'Europe occidentale et présente des gradients physico chimiques très contrastés et une ZTM très prononcée. Cette zone appelée localement « bouchon vaseux », présente des concentrations en matières en suspension supérieures à 1 g/l dans les eaux de surface. Bien que le bassin versant de la Gironde soit l'un des moins industrialisés d'Europe, il a été mis en évidence en 1979 que cet estuaire présentait une pollution métallique importante, notamment en cadmium (Cd). Cette pollution de l'ensemble du continuum fluvio-estuarien Garonne-Gironde trouve son origine au sein d'un petit bassin versant industrialisé de l'Aveyron qui alimente directement la rivière Lot. Cette source de pollution située 350 km en amont de Bordeaux a des conséquences directes sur la partie aval de l'estuaire de la Gironde. En effet, les concentrations en Cd mesurées dans les huîtres de la Gironde par le Réseau National d'Observation (RNO) ont montré des niveaux dix fois supérieurs à la norme de consommation. En conséquence, un arrêté préfectoral a classé l'estuaire en zone D, interdisant le ramassage, la production et la commercialisation des coquillages de la Gironde. Située à une dizaine de kilomètres au nord de l'embouchure de la Gironde, la Baie de Marennes Oléron assure à elle seule 50% de la production d'huîtres française (Soletchnik et al., 1999). Plusieurs études (e.g. Hermida et al., 1998 ; Boutier et al., 2000) ont suggéré une influence probable du panache Girondin sur les

apports en particules et en ETM à la baie de Marennes Oléron. Depuis la mise en place du RNO au début des années 80, les concentrations métalliques (notamment en Cd) dans les huîtres de la baie ont montré une nette décroissance qui serait à mettre en relation avec la chute des apports en Cd au système Girondin. Depuis la mise en place de nouvelles normes européennes de consommation (CE No. 466/2001) dont la limite a été abaissée de 10 µg/g à 5 µg/g de poids sec, nous notons que les concentrations relevées dans les huîtres de la partie sud de la baie de Marennes Oléron sont proches de cette limite. Aucune estimation valable n'a été clairement établie sur les apports en Cd de la Gironde à la Baie de Marennes Oléron et une seule étude (Boutier et al., 2000) a documenté les apports internes de l'estuaire de la Charente à la Baie. Or, le RNO a montré des concentrations en Cu en constante augmentation dans les huîtres localisées à l'embouchure de la Charente (RNO, 2007). Ce travail de thèse, étroitement associé aux exigences du programme « Défi Cadmium » de l'Agence de l'Eau Adour Garonne et de plusieurs programmes de soutien (EC2CO VOTR'TRAM, CG 17, EPTB Charente, INSU, CIRMAT), a trois objectifs principaux :

- la quantification des apports en ETM particulaire et dissous apportés directement à la baie par la Charente et la Seudre
- la détermination des flux en ETM particulaire et dissous exportés par la Gironde dans la zone littorale adjacente
- l'identification de la contribution de la Gironde dans l'apport en particules et en ETM particulaires et dissous à la Baie de Marennes Oléron

Au-delà de ces objectifs, cette thèse a pour ambition de documenter le comportement, le transfert et le bilan des ETM dans la Baie de Marennes Oléron. Ce système est influencé par la Charente et la Seudre, dont les apports en eau et particules se font directement dans la baie, mais également par la Gironde dont les apports sont indirects et tributaires des forçages hydrologiques et météorologiques. L'ensemble de ce travail repose sur une vingtaine de campagnes océanographiques réalisées dans les estuaires de la Gironde et de la Charente, dans la Baie de Marennes Oléron et dans la zone littorale. Cette étude est également le résultat d'un suivi de deux années sur la partie amont de la Charente et de la Seudre et d'un suivi annuel sur la partie sud de la Baie de Marennes Oléron. L'ensemble des travaux de recherche menés pendant ces trois années sont regroupés dans 7 chapitres qui s'articulent autour de la problématique des ETM en milieux estuariens et en zone littorale :

- Le premier chapitre est une présentation des ETM étudiés, de leurs niveaux de concentrations et de leur spéciation dans les milieux naturels. Ce chapitre traite succinctement

des comportements de ces ETM en milieu estuarien et en zone littorale au travers de quelques exemples. Nous présentons quelques notions élémentaires sur les processus de bioaccumulation et de bioconcentration des ETM dans les organismes marins.

- Le second chapitre dresse une présentation des systèmes aquatiques étudiés, à savoir les estuaires de la Gironde et de la Charente, le marais de la Seudre, la zone littorale adjacente et la Baie de Marennes Oléron. Ce chapitre présente les principales caractéristiques géologiques et hydrologiques et les sources potentielles de pollution en ETM de ces environnements.

- Le troisième chapitre présente les campagnes de prélèvements effectuées, et les méthodes employées pour l'échantillonnage. Ce chapitre présente les techniques analytiques utilisées pour mesurer les ETM dans différentes matrices environnementales ainsi que les méthodes de caractérisation physique des milieux naturels étudiés.

- Le quatrième chapitre dresse un bilan des deux années de suivi des concentrations métalliques dissoutes et particulaires de la Charente et de la Seudre ainsi que de leurs flux respectifs. Les conséquences de la discontinuité de Saint Savinien (barrage en aval de la marée dynamique) sur les transferts des ETM seront étudiées.

- Le cinquième chapitre traite des comportements métalliques des ETM dissous dans les estuaires de la Charente et de la Gironde en fonction des gradients de turbidités et de salinité. L'objectif est de proposer une première estimation des flux nets dissous exportés par la Charente en utilisant la méthode de Boyle (1982). La réalisation d'un grand nombre de campagnes sur la Gironde permet de proposer des méthodes de calcul des flux nets métalliques dissous prenant en compte la variabilité du comportement des ETM.

- Le sixième chapitre propose une méthode permettant de déterminer les flux métalliques particulaires résiduels expulsés par l'estuaire de la Gironde. Cette méthode repose sur un couplage de mesures courantologiques et de prélèvements géochimiques durant un cycle complet de marée. Ce travail a pour but d'alimenter un modèle conceptuel de l'expulsion annuelle des ETM particulaires dans la zone littorale.

- Le dernier chapitre traite du comportement des ETM en zone littorale et dans la Baie de Marennes Oléron ainsi que de leur réactivité. Ce chapitre associe deux méthodes (géochimie sur les phases non réactives et imagerie satellite) afin de réaliser une première estimation des apports en particules et en ETM de la Gironde à la Baie de Marennes Oléron. Les différents résultats obtenus sont synthétisés afin de proposer un modèle conceptuel des apports annuels en particules et en ETM particulaires et dissous au sein de la Baie de Marennes Oléron.

---

# Chapitre 1 – Comportement des ETM à l'interface continent-océan

---

# Chapitre 1. Comportement des éléments traces métalliques (ETM) à l'interface continent-océan

---

## Introduction

Les ETM sont principalement véhiculés du continent vers l'océan par les rivières et subissent des modifications majeures au sein des estuaires qui jouent un rôle de filtre. Les différents processus que subissent les ETM dans ces milieux aquatiques sont susceptibles de modifier leur comportement vis-à-vis du biotope et du biota. Dans ce chapitre, les ETM étudiés dans ce travail sont présentés suivant quelques exemples de leurs comportements en milieu estuarien et littoral. Les notions fondamentales sur la biodisponibilité et les processus de bioconcentration des ETM dans les organismes seront également abordées.

## 1.A Présentation des ETM étudiés

Dans ce travail nous étudierons Cr, Cu, Zn, As, Ni, Pb et Cd qui font partie de la liste des huit ETM considérés comme des substances dangereuses et définies par l'arrêté du 30 juin 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques. Or, le nouvel arrêté du 21 mars 2007, dans le cadre du programme de surveillance établi par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) a élargi le nombre des substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau. Ainsi, nous avons également étudié V, Co, Mo et U, qui font partie de cette nouvelle liste.

### 1.A.1 Le vanadium

Le vanadium est l'élément de numéro atomique 23 et n'est présent dans la nature que sous la forme d'un seul isotope :  $^{51}\text{V}$ . Les formes minérales majeures de V sont : la patronite ( $\text{VS}_4$ ), la vanadinite ( $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ ), et la carnotite ( $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Près de 80% de V produit est utilisé industriellement dans le ferro-vanadium et comme additif dans l'acier (Argyropoulos et al., 1994 ; Sen, 2005). Il est également utilisé dans les céramiques, comme catalyseur pour la synthèse de l'acide sulfurique et dans certains alliages d'acier inoxydable. Il est un composant essentiel de certaines enzymes animales. Il est actif à doses infinitésimales pour éviter des déficiences dans la croissance et la reproduction. A forte dose,

il peut avoir plusieurs effets sur la santé. Son inhalation peut provoquer une irritation des poumons, de la gorge, des yeux et des cavités nasales (Woodin et al., 2000 ; Urban et al., 2001), des bronchites et des pneumonies. Les conséquences de la prise chroniques de V peuvent être des maladies cardiaques et vasculaires (Campen et al., 2001 ; Coderre et Srivastava , 2004), des dommages du système nerveux ou bien une inflammation de l'estomac et de l'intestin. Des tests sur des animaux montrent que V peut endommager le système reproductif mâle et s'accumuler dans le placenta.

### **1.A.2 Le chrome**

Le chrome est l'élément de numéro atomique 24, il présente plusieurs états d'oxydation +2, +3 et +6, les plus stables étant les formes trivalentes et hexavalentes. Le chrome est extrait des mines sous forme de minerai de chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). Il est extrait en chauffant le minerai en présence d'aluminium ou de silicium. Il est utilisé en métallurgie pour la réalisation d'alliages inoxydables, de plaquage au chrome et comme catalyseur de certaines réactions d'hydrogénation. Les chromates et les oxydes sont utilisés dans les colorants et les peintures. Les sels de chrome confèrent une couleur verte au verre (Li et al., 2008). Dans les milieux aquatiques, Cr se lie fortement aux particules. Le chrome ne s'accumule pas dans le corps des poissons mais des concentrations élevées, au niveau de rejets d'effluents par exemple, peuvent endommager leurs ouïes (Khangarot et Tripathi, 1990). Biologiquement, le chrome trivalent est un oligo-élément essentiel dans le métabolisme du sucre chez l'homme. En excès, Cr peut provoquer des réactions allergiques, telles que des éruptions cutanées, des irritations nasales (Goyer, 1986), et le Cr hexavalent est un agent cancérigène reconnu.

### **1.A.3 Le cuivre**

Le cuivre, de numéro atomique 29, est connu pour son excellente conductivité thermique et électrique. Il existe à l'état natif mais son occurrence est toutefois assez faible. Les formes sulfurées (chalcopyrite :  $\text{Cu}_2\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_3$  ; chalcocite :  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ou de sulfo-sel (énergite :  $3\text{Cu}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_5$ ) sont fréquentes . Il se présente également sous forme d'oxydes (mélancolise :  $\text{CuO}$ ), de carbonates (azurite :  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  ; malachite :  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ), de sulfates (brochantite :  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ) et de chlorures (atacamite :  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ). Outre son importante utilisation pour les pièces de conduction, il est utilisé depuis l'antiquité pour la réalisation d'alliage comme le laiton (Cu-Zn) ou le bronze (Cu-Sn) et dans la réalisation de certaines

pièces mécaniques. Le cuivre est un oligo-élément indispensable à la vie, puisqu'il rentre dans le cycle de formation de l'hémoglobine et intervient dans la fonction immunitaire. Il est intensément utilisé pour ses vertus antifongiques, notamment dans la viticulture. Il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux, engendrant d'importantes accumulations dans les sols (Flemming et Trevors, 1989). Ainsi, lorsque les terres agricoles sont polluées en cuivre, les animaux en absorbent des quantités importantes. Chez le mouton, les effets se manifestent même à de faibles concentrations (Soli, 1980 ; Maiorka et al., 1998) et meurent dès 15 mg de cuivre par kilogramme d'aliment. Il est à dose élevée (>10 mg/jour) un puissant poison pour l'homme (Abdel-Mageed et Oehme, 1990).

#### **1.A.4 Le cobalt**

Le cobalt est l'élément de numéro atomique 27, ses principaux minerais se présentant sous forme d'arséniures, de sulfures et d'oxydes. Il est utilisé dans les alliages, comme catalyseur ou comme électrodes de batteries accumulateurs. Le cobalt est présent dans la vitamine B12 (Veillard et Pullman, 1965) et il est utilisé contre l'anémie. Il est cependant toxique sous ses formes dérivées organométalliques et agit en synergie avec d'autres métaux qui l'accompagnent souvent dans la nature (arsenic, cuivre, nickel et manganèse). Les effets résultant d'une consommation de quantités élevées de cobalt (5-10 mg/jour) sont des vomissements, des problèmes de cœur et une détérioration de la thyroïde (Oller et al., 2003).

#### **1.A.5 Le zinc**

Le zinc est l'élément de numéro atomique 30 et le minerai le plus utilisé est le sulfure de Zn appelé sphalérite ( $ZnS$ ), qui est le sulfure le plus abondant après la pyrite dans la lithosphère. Zn peut également se trouver sous la forme de carbonates (smithsonite :  $ZnCO_3$ ) ou de silicate (hémimorphite :  $Zn_4Si_2O_7(OH)_2, H_2O$ ). Son utilisation principale est la galvanisation des aciers (Jakobson et al., 1998) qui sont ensuite utilisés dans l'automobile, la construction, l'électroménager et l'équipement industriel. Il est également utilisé dans la confection d'alliages (le laiton : Cu-Zn, ajouts de Zn pour le bronze : Cu-Sn) et dans l'agriculture comme oligo-élément pour les sols très calcaires. Il est présent dans plusieurs enzymes et participe aux échanges oxygène – gaz carbonique des globules rouges. Il semble intervenir dans les processus immunologiques et diminue les risques infectieux (Sever, 1975). De fortes doses de Zn peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des

protéines et provoquer de l'artérioclose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires.

### **1.A.6 L'arsenic**

L'arsenic est l'élément de numéro atomique 33, présentant des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux. A l'état natif, il peut contenir des traces d'antimoine. Les principaux minerais d'As sont le réalgar (AsS) et l'orpiment (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) mais il est présent dans de nombreux minéraux (~200) comme les arséniures, les arséniates et quelques sulfosels (Smedley et Kinniburgh, 2002). Il a été utilisé dans certains médicaments et comme additif pour accentuer la toxicité des armes chimiques. Il a été utilisé sous forme d'arséniate de plomb comme pesticide. Il sert d'additif au mélange plomb-antimoine des électrodes des accumulateurs, comme traitement du bois et comme alliage avec le gallium ou l'indium pour la fabrication de matériaux semi-conducteurs utilisés pour la fabrication de cellules photovoltaïques et de diodes électroluminescentes. La toxicité d'As dépend de sa nature chimique, en effet As inorganique est plus toxique que l'As organique et dépend de son degré d'oxydation qui augmente avec le degré de méthylation (Smedley et Kinniburgh, 2002). Il coupe la chaîne respiratoire en se substituant au phosphore dans la réaction de formation de l'ATP, les protéines coagulent avec une concentration élevée d'arsenic inorganique et se complexent avec les groupes sulfhydryles des enzymes (Villaescusa et Bollinger, 2008). Il est utilisé dans le traitement de la leucémie. Même à de très faibles doses, l'arsenic est très dangereux en prise chronique et engendre des cancers des poumons, de la peau, de la vessie et des reins (Kapaj et al., 2006). Cet ETM menace actuellement le plus grand nombre d'humains à l'échelle mondiale via l'eau potable (Concentration maximale en arsenic admissible dans les eaux destinées à la consommation humaine : 10 µg/l - Décret 2001-1220 du 20 décembre 2001).

### **1.A.7 Le nickel**

Le nickel est l'élément de numéro atomique 28 que l'on retrouve dans le minerai de nickel sous forme d'arséniure de nickel (la niccolite : NiAs) et sous forme combinée au soufre dans la millérite (NiS). Sa résistance à l'oxydation et à la corrosion a conduit à son utilisation dans la confection des pièces de monnaie, le plaquage et la réalisation de certains alliages. Le nickel est classé comme une substance cancérigène avec des risques du cancer des poumons

lors d'une exposition chronique vis-à-vis des poussières. Il est très allergisant, et c'est pour cette raison qu'il a été exclu de l'alliage utilisé pour les nouvelles pièces de monnaie européenne (Cempel et Nickel, 2006).

### **1.A.8 Le molybdène**

Le molybdène est l'élément de numéro atomique 42 et se trouve dans des minéraux tels que la wulfénite ( $\text{MoO}_4\text{Pb}$ ), la powellite ( $\text{CaMoO}_4$ ) et la molybdénite ( $\text{MoS}_2$ ). Il est également un sous produit de l'exploitation minière du cuivre où sa concentration est comprise entre 0,01 et 0,5%. Il est principalement utilisé dans la fabrication d'alliages haute résistance (Klopp, 1975). Il est également utilisé comme pigment dans les peintures (orange) et comme catalyseur dans l'industrie pétrolière pour éliminer les composés organiques soufrés du pétrole. Il est un élément important dans le métabolisme des plantes et intervient dans la composition de certaines enzymes mais reste fortement toxique dans le cas d'intoxication aiguë, provoquant des dysfonctionnements du foie et des déformations articulaires (Lener et Bibr, 1984).

### **1.A.9 Le plomb**

Le plomb est l'élément de numéro atomique 82 et il est un produit naturel de la désintégration de l'uranium. Il est extrait de minerai associé au zinc (blende), à l'argent et au cuivre. Les minéraux principaux sont la galène ( $\text{PbS}$ ), la cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ) et l'anglésite ( $\text{PbSO}_4$ ). Le cycle de cet élément a été le plus perturbé par l'homme puisqu'il a été utilisé dès l'antiquité en raison de sa grande malléabilité et ductilité. De nos jours, le plomb est principalement utilisé dans les accumulateurs électriques, pour les alliages, pour protéger des rayons  $\gamma$  et X, pour la fabrication du cristal et il a été fortement utilisé comme additif des carburants automobiles depuis 1920 (Health Canada, 1996). Beaucoup des utilisations historiques du plomb ont été proscrites en raison de sa forte toxicité envers le système nerveux (saturnisme). Il peut également provoquer des perturbations sur la biosynthèse de l'hémoglobine, engendrer des problèmes aux reins ou diminuer la fertilité des hommes (Lidsky et Schneider, 2004). La concentration maximale autorisée dans l'eau potable a été abaissée à 25  $\mu\text{g/l}$  et il est prévu de la faire passer à 10  $\mu\text{g/l}$  d'ici 2013.

### **1.A.10 Le cadmium**

Le cadmium est l'élément de numéro atomique 48 et son minéral, la greenockite (CdS), est très rare. Il est présent dans tous les minerais de Zn (0,01 à 0,05%) et dans des minerais de Pb et de Cu ainsi que de phosphates naturels. Il rentre dans la composition des accumulateurs électriques (piles Ni-Cd), de pigments jaune à orange (Chase, 1982), de certains alliages à bas point de fusion et il est également utilisé comme stabilisant du PVC ou comme barre de contrôle dans les réacteurs nucléaires. Cadmium est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. Il est très toxique sous toutes ses formes et peut provoquer des atteintes rénales, pulmonaires et osseuses lors d'une exposition chronique et serait un des facteurs de stérilité (Lee et White, 1980 ; Hallenbeck, 1984 ; Nishijo et al., 1995). Plusieurs composés inorganiques de Cd seraient à l'origine de la formation de tumeurs, et de la modification du matériel génétique.

### **1.A.11 L'uranium**

L'uranium est l'élément de numéro atomique 92 et le principal minéral naturel est la pechblende (UO<sub>2</sub>) qui apparaît sous la forme de filons uranifères. Il est présent dans tous les milieux avec une concentration dans l'eau de mer qui est de 3 mg par mètre cube d'eau et se trouve relativement répandu dans l'écorce terrestre notamment dans les massifs granitiques et les terrains sédimentaires. L'uranium a de nombreux isotopes qui sont tous radioactifs et seul <sup>235</sup>U est fissible à l'état naturel. A l'origine U était utilisé dans la céramique et la faïence pour ses pigments jaunes (Craft et al., 2004), mais il est surtout utilisé pour des applications militaires et civiles (combustible nucléaire dans les réacteurs nucléaires). L'exposition pendant une longue période à des radionucléides risque de déclencher un cancer mais les radiations d'un niveau naturel n'ont pas d'effet nocif. Toutefois l'absorption d'une quantité importante peut provoquer des problèmes rénaux (Kurttio et al., 2002).

## **1.B Abondances naturelles dans l'environnement et apports anthropiques**

Les apports en ETM dans les systèmes aquatiques s'effectuent par trois voies principales qui sont : l'altération des roches, les dépôts atmosphériques et les activités

anthropogéniques. Ces différents apports naturels et anthropogéniques en ETM dans les environnements aquatiques sont résumés dans la figure suivante :

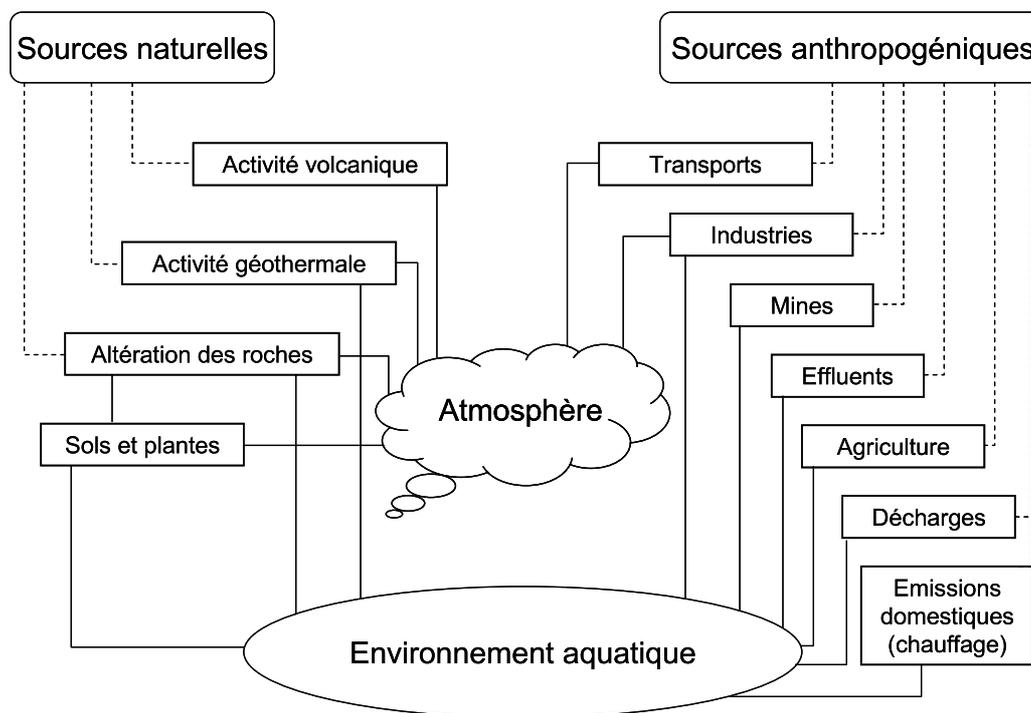


Figure 1 - 1 : Sources en ETM dans les environnements aquatiques (Foster et Charlesworth, 1996, modifié).

L'altération des roches résulte de la dissolution des éléments les plus solubles qui se retrouvent sous forme dissoute dans l'eau. Cette altération est accompagnée d'une action mécanique qui a pour effet d'éroder la roche et de la fragmenter. Les particules qui résultent de cette érosion, constituées essentiellement d'éléments et de minéraux peu solubles, sont alors transportées au sein du système hydrologique sous forme de matières en suspension. Les rivières transportent ainsi les ETM sous deux formes principales : dissoute et particulaire. L'abondance relative des éléments dans un système sous forme dissoute ou particulaire dépendra de l'élément considéré qui sera plus ou moins mobile en réponse aux phénomènes d'altération, aux processus de transport mais également à la quantité de matière transportée dans le système. Afin de déterminer les tendances globales de la solubilisation des éléments traces métalliques, les concentrations dissoutes peuvent être normalisées par les teneurs de la croûte continentale. Ainsi il est possible de déterminer quatre groupes d'éléments en fonction de leur mobilité (Gaillardet et al., 2003) :

- les éléments très mobiles (Cl, Na, C, S, As, Sb, Mo, Ca, Cd)
- les éléments modérément mobiles (U, Mn, Co, Cu, Ni)

- les éléments « non-mobiles » (Zn, Cr, V, Th, Pb, Fe)
- les éléments les plus immobiles (Al, Zr, Ti, Ta)

Cette tendance globale dépend toutefois des conditions d'altérations et des conditions intrinsèques de la rivière pouvant faire passer un élément d'une catégorie à une autre en fonction du système considéré. A titre d'exemple, les Tableaux 1 - 1 et 1 - 2 reportent respectivement les teneurs en ETM dissous ( $<0,45\mu\text{m}$ ) et particulaires de différents fleuves et rivières. En terme de transport, les ETM sont principalement véhiculés sous forme particulaire et seuls quelques éléments très mobiles peuvent significativement être transportés sous forme dissoute (Gaillardet et al., 2003).

Rivière	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Th	U	V	Zn
Odra	0,1	0,002	-	-	0,10	2,00	0,82	-	0,07	-	-	-	-	-	1,26
Danshuei	-	0,013	-	-	2,78	-	-	-	10,0	0,181	-	-	-	-	Jiann et al., 2005
St Laurent	-	7,84	8,26	-	655	4,00	1,54	-	661	-	-	-	-	-	Rondeau et al., 2005
Ob	-	< 0,001	1,351	-	-	-	-	-	-	0,016	-	-	-	-	2
Danube	-	0,013	0,885	-	-	-	-	-	-	0,016	-	-	-	-	2,27
Changjiang	-	0,004	0,147	-	-	-	-	-	-	0,052	-	-	-	-	1,70
Loire	-	0,018	-	-	-	-	-	-	-	0,104	-	-	-	-	Boutier et al., 1993
Seine	-	0,050	0,11	-	2,21	-	2,48	-	3,07	0,455	-	-	-	-	8,45
Rhône	-	0,030	-	-	2,21	-	-	-	1,59	0,083	-	-	-	-	Elbaz-poulichet et al., 1996
Garonne	-	0,056	-	-	0,82	7,28	4,51	-	0,38	0,062	-	-	-	-	1,82
Escaut	-	0,030	-	-	1,26	-	7,65	-	-	-	-	-	-	-	12,0
Forth	-	0,003	-	-	1,58	-	-	-	0,53	0,290	-	-	-	-	0,85
Mississippi	-	0,019	-	-	1,45	1,68	-	-	1,36	0,104	-	-	-	-	0,36
Yellow	-	0,003	-	-	1,26	-	-	-	0,44	0,031	-	-	-	-	0,20
Lena	-	0,002	-	-	0,87	36,0	-	-	0,24	0,021	-	-	-	-	0,33
Amazonie	-	0,007	-	-	1,51	40,5	-	-	0,30	-	-	-	-	-	Boyle et al., 1982
Moy. Afrique	0,13	-	0,16	0,45	1,25	190	14,7	-	1,34	0,04	-	0,06	0,32	0,62	1,71
Moy. Europe	1,10	0,17	0,18	4,46	1,60	498	10,0	0,11	2,11	1,38	0,11	0,02	0,35	1,23	12,8
Moy. Amérique du nord	0,48	0,07	0,08	0,69	1,56	148	3,77	1,10	2,18	0,25	0,11	0,48	0,64	0,64	1,31
Moy. Amérique du sud	-	0,05	0,11	0,72	1,00	67	13,1	0,25	0,62	0,08	0,03	0,00	0,03	0,70	1,13
Moy. Asie	0,99	0,00	0,02	-	1,56	22	1,25	-	0,64	0,53	0,23	3,31	-	-	0,17
<b>Moy. Mondiale</b>	<b>1,70</b>	<b>0,05</b>	<b>0,15</b>	<b>0,70</b>	<b>1,48</b>	<b>40</b>	<b>8,20</b>	<b>0,42</b>	<b>0,80</b>	<b>0,08</b>	<b>1,00</b>	<b>0,04</b>	<b>0,37</b>	<b>0,71</b>	<b>0,60</b>
															Martin et Meybeck, 1979
															Martin et Whitfield, 1983

Tableau 1 - 1 : Teneurs en métaux dissous ( $\mu\text{g/l}$ ) de divers fleuves et moyennes mondiales (d'après Gaillardet et al., 2003, modifié).

Rivière	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Th	U	V	Zn
Odra	1,96	0,87	-	8,94	4,25	1523	856	-	2,83	9,37	-	-	-	-	111
St Laurent	-	1,12	8,26	-	46,0	34720	1006	-	54,3	-	-	-	-	-	364
Danube	-	1,14	25,6	-	115	45000	1704	-	106	84,0	-	-	-	-	248
Changjiang	-	0,66	-	-	42,8	-	-	-	-	28,8	-	-	-	-	-
Seine	-	2,24	10,0	-	78,8	-	1293	-	21,2	114	-	-	-	-	293
Rhône	-	1,12	-	-	44,1	-	-	-	51,3	41,4	-	-	-	-	-
Garonne	-	4,48	-	-	75,6	46480	990	-	56,1	62,1	-	-	-	-	325
Dordogne	-	4,77	-	-	130	-	-	-	-	115	-	-	-	-	1040
Isle	-	4,36	-	-	122	-	-	-	-	129	-	-	-	-	934
Escaut	-	12,3	15,9	281	221	45920	963	-	59	228	-	-	-	91,8	1021
Forth	-	1,12	-	-	44,1	-	-	-	28,9	62,1	-	-	-	-	169
Mississippi	-	1,12	-	-	31,5	-	-	-	55,5	41,4	-	-	-	-	-
Yellow	-	1,12	-	-	25,2	-	-	-	40,7	20,7	-	-	-	-	71,5
Lena	-	1,12	-	-	25,2	-	-	-	35,4	20,7	-	-	-	-	104
Amazonne	-	-	-	-	63,0	-	-	-	106	41,4	-	-	-	-	-
Huanghe	-	0,32	-	-	29,6	-	-	-	-	33,0	-	-	-	-	-
Ebro	-	5,94	-	-	59,2	-	-	-	30,6	45,3	-	-	-	-	-
Yalujiang	-	0,68	13,7	83,5	39,3	38800	972	-	36,9	56,5	-	-	-	-	141
Shuangtaizilhe	-	0,85	20,7	98,4	38,1	43800	1025	-	50,2	82,0	-	-	-	-	114
luanhe	-	0,91	16,8	84,4	54,9	50000	1081	-	51,7	68,7	-	-	-	-	256
Jiaojiang	-	0,82	16,9	90,7	36,5	36200	878	-	46,1	54,8	-	-	-	-	105
Zhujiang	-	0,82	17,8	70,6	51,0	48900	677	-	61,8	75,2	-	-	-	-	212
Huanghe	-	0,18	14,0	76,9	26,7	37200	767	-	40,3	16,5	-	-	-	-	69,8
Minjiang	-	0,34	-	-	51,8	-	-	-	-	62,5	-	-	-	-	-
Orinoco	-	-	-	83,5	60,8	74000	588	-	34,0	-	-	-	-	-	76,5
Scheldt	-	12,5	17,5	210	140	-	750	-	50,0	185	-	-	-	-	-
Zaire	-	-	29,6	211	100	71000	1400	-	54,0	220	-	-	-	-	300
<b>Moy. Mondiale</b>	-	<b>1,23</b>	<b>20,0</b>	-	<b>98,9</b>	<b>60000</b>	<b>1050</b>	-	<b>91,8</b>	<b>35,0</b>	-	-	-	-	<b>250</b>
<b>Moy. Composition croûte terrestre</b>	-	<b>0,90</b>	<b>17,1</b>	-	<b>27,7</b>	<b>39312</b>	<b>770</b>	-	<b>47,2</b>	-	-	-	-	-	<b>65,0</b>
<b>Moy. Croûte continentale</b>	<b>2,00</b>	<b>0,10</b>	<b>12,0</b>	<b>35,0</b>	<b>14,0</b>	-	-	<b>1,40</b>	<b>19,0</b>	<b>17,0</b>	<b>0,30</b>	<b>10,0</b>	<b>2,50</b>	<b>53,0</b>	<b>52</b>
<b>Moy. MIES rivières mondiales</b>	<b>5,00</b>	<b>1,00</b>	<b>20,0</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>48000</b>	<b>1050</b>	<b>3,00</b>	<b>90,0</b>	<b>100</b>	<b>2,50</b>	<b>14,0</b>	<b>3,00</b>	<b>170</b>	<b>250</b>
															<b>Martin et Whitfield, 1983</b>

Tableau 1 - 2 : Teneurs en métaux particuliers (mg/kg) de divers fleuves et moyennes mondiales (d'après Gaillardet et al., 2003, modifié).

La seconde source d'ETM dans les systèmes aquatiques est issue des apports atmosphériques (Duce, 1991) s'effectuant sous la forme de précipitations, de dépôts humides et/ou de particules et de dépôts secs. Les ETM sont véhiculés au sein de l'atmosphère et ont plusieurs origines : particules des sols transportées par le vent, émissions de particules volcaniques, cendres issues d'incendies de forêt et aérosols biogéniques. En raison de leur capacité à être transportées sur de longues distances, il est difficile de déterminer quel est le bruit de fond des eaux de pluies et des aérosols. De plus, depuis près d'un siècle l'impact de l'activité de l'Homme a changé la composition chimique des eaux de pluies au niveau des grandes métropoles et des zones proches des zones industrielles (Berg et al., 1994). Les ETM anthropogéniques sont principalement introduits dans l'atmosphère par la combustion d'énergies fossiles et l'extraction de minerais qui produisent de fines particules (Al-Momani et al., 1995 ; Kim et al., 2002 ; Bem et al., 2003). Nriagu (1979) a calculé que les émissions globales atmosphériques ont augmenté de façon exponentielle lors du 20<sup>ème</sup> siècle. Le Tableau 1 - 3 présente les émissions mondiales atmosphériques de quelques ETM engendrées par les activités humaines.

Elément	Production d'énergie	Mines	Raffinage	Procédés de fabrication	Utilisation commerciale et agriculture	Incinération	Transport	Total
As	2,22	0,06	12,3	1,95	2,02	0,31		19
Cd	0,79		5,43	0,6		0,75		7,6
Cr	12,7			17		0,84		31
Cu	8,04	0,42	23,2	2,01		1,58		35
Pb	12,7	2,55	46,5	15,7	4,5	2,37	248	332
Ni	42	0,8	3,99	4,47		0,35		52
V	84		0,06	0,74		1,15		86
Zn	16,8	0,46	72	33,4	3,25	5,9		132

Tableau 1 - 3 : Emissions atmosphériques mondiales (10<sup>3</sup> tonnes par an) en ETM d'origines anthropiques (Nriagu and Pacyna, 1988).

La troisième source majeure en ETM dans les systèmes aquatiques a pour origine les émissions directes des activités anthropiques. Cette composante est de plus en plus considérée comme une des sources principales en ETM pour les systèmes aquatiques. La révolution industrielle a engendré une augmentation croissante de l'exploitation des minerais métallifères, ayant comme conséquence de relarguer une quantité importante de ces métaux dans l'environnement et perturbant leurs cycles globaux. Ces apports anthropiques en ETM ont des origines diverses en raison de leur utilisation dans les peintures, les ciments, les piles et accumulateurs (Brignon et Malherbe, 2005), dans les produits pharmaceutiques, le traitement du bois, le traitement des eaux, les pièces électroniques ou encore dans

l'agriculture (Hutton et Symon, 1986 ; Nicholson et al., 2003 ; Jacobson et al., 2005). L'utilisation des platinoïdes (Pt : platine, Rh : rhodium, Pd : palladium) dans les pots catalytiques depuis le milieu des années 80 a significativement fait augmenter leurs concentrations dans les milieux naturels notamment à proximité des routes (Schäfer et al., 1999). Mais les activités minières et métallurgiques participent certainement pour une grande partie aux apports en ETM dans les systèmes aquatiques (Blanc et al., 1999 ; Schäfer et Blanc, 2002 ; Audry et al., 2004c). En effet, les processus de lixiviation, d'altération et d'érosion des déchets miniers ainsi que les processus industriels de transformation de ces minerais contribuent à leur introduction indirecte dans les nappes souterraines et les eaux de surfaces (Drever, 1988 ; Morse et Luther, 1999 ; Salomons, 1995 ; Coynel et al., 2007).

## **1.C Spéciation et processus de transformation des ETM en milieu estuarien et littoral**

### **1.C.1 Spéciation chimique**

La spéciation chimique d'un élément est par définition son état d'oxydation et sa coordination, mais en « chimie environnementale » la spéciation d'un élément donné inclut la forme moléculaire et même les phases porteuses. En effet, comme nous l'avons vu précédemment les ETM sont présents sous deux fractions majeures : la fraction dissoute et la fraction particulaire. Habituellement le fractionnement de ces deux domaines s'effectue par une filtration à 0,45  $\mu\text{m}$ , le dissous étant la fraction inférieure à 0,45  $\mu\text{m}$  et le particulaire la fraction supérieure à 0,45  $\mu\text{m}$  (Buffle et Leppard, 1995). Or, ce fractionnement arbitraire ne tient pas compte du continuum qu'il existe entre ces deux fractions. Il n'existe pas de frontières physique entre le dissous et le particulaire puisqu'il existe une multitude de nanoparticules ou macromolécules de tailles et de poids moléculaires très différentes entre ces deux domaines (Figure 1 - 2). Ce domaine intermédiaire est communément appelé la phase colloïdale. Ces colloïdes peuvent être organiques, majoritairement représentés par les acides humiques et fulviques, ou inorganiques (oxy-hydroxydes de fer et manganèse, argiles et phases siliceuses). Pour la séparation et la caractérisation de la phase colloïdale, différentes techniques de séparation et d'analyses existent (dialyses, centrifugation, voltamétrie, gels, ultrafiltrations). Les colloïdes ont une importance majeure en géochimie aquatique puisque leur grand nombre de sites de complexations par unité de masse contribuent de façon importante au transport et au cycle géochimique des ETM (Buffle et Leppard, 1995).

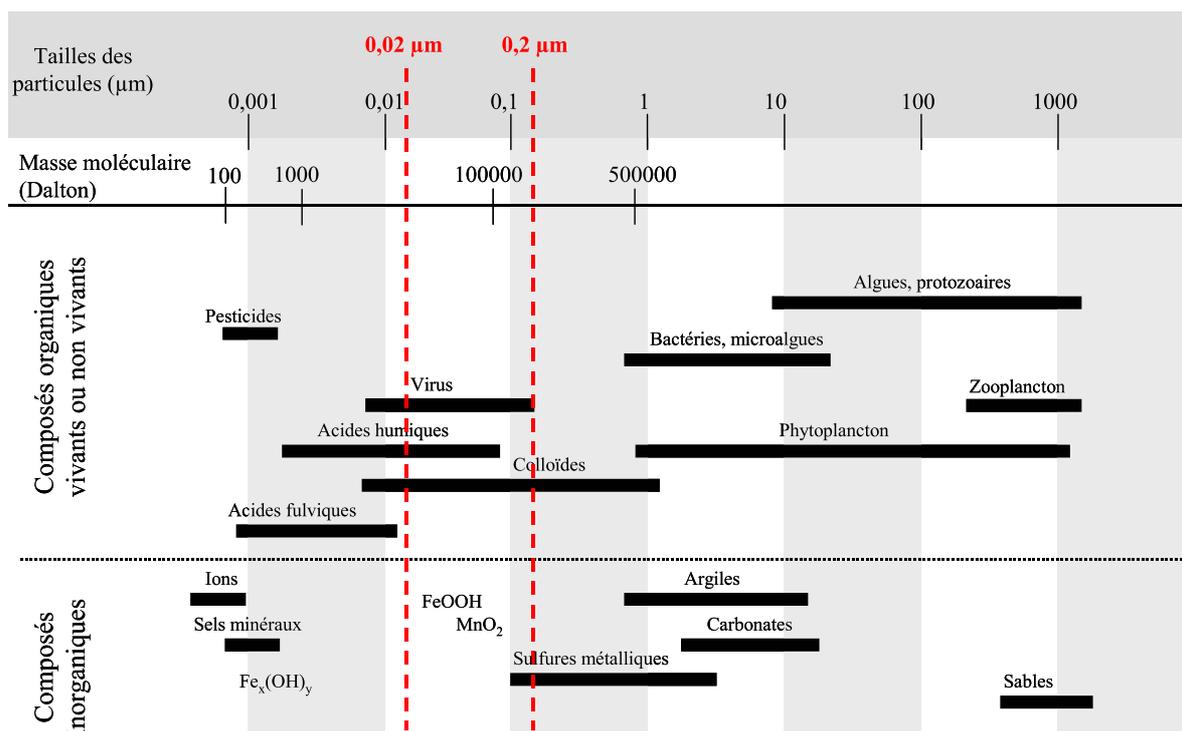


Figure 1 - 2 : Distribution en fonction de la taille des différentes particules et colloïdes rencontrés dans le milieu naturel (Buffle et Van Leeuwen, 1992).

Depuis un certain nombre d'années, le seuil de coupure de filtration a été abaissé passant de 0,45 µm à 0,2 µm (e.g. Dupré et al., 1999 ; Elbaz-Poulichet et al., 1999, Aucour et al., 2003 ; Benedetti et al., 2003 ; Gaillardet et al., 2003 ; Tosiani et al., 2004 ; Audry et al., 2004a ; Audry et al., 2004b ; Masson et al., 2006) permettant « d'éliminer » les bactéries, rendant l'échantillon stérile. Afin de discriminer la partie grossière de la phase colloïdale, nous utilisons communément un second seuil de filtration à 0,02 µm (ou ultra-filtration), ce qui nous permet d'identifier arbitrairement trois domaines :

- le dissous « vrai » inférieur à 0,02 µm qui regroupe les ions libres, les hydroxydes de fer, les acides fulviques et les petites molécules comme les pesticides.
- le colloïdal, compris entre 0,2 µm et 0,02 µm qui regroupe les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse les acides humiques, les nanoparticules et les virus.
- le particulaire, supérieur à 0,2 µm regroupant à titre d'exemple les algues, les bactéries et/ou les argiles

La répartition des différentes formes des ETM entre ces trois domaines dépendra de leurs concentrations, du pH, des conditions d'oxydo-réduction, de la composition en éléments majeurs et des constantes de complexation des différents complexes. Ces paramètres prennent d'autant plus d'importance lorsque les ETM intègrent la partie aval des systèmes hydrographiques, comme les deltas et les estuaires, au niveau desquels les paramètres physicochimiques, la turbidité et les conditions d'oxygénation deviennent très variables. Il apparaît ainsi essentiel de connaître les différentes formes chimiques des métaux puisqu'elles vont contrôler leurs réactions avec les organismes vivants, leur mobilité, leur biodisponibilité et leur toxicité (Tessier et Turner, 1995). En effet, les effets biologiques des ETM ne seront pas directement corrélés avec leur concentration totale mais plutôt avec les ions métalliques libres qui jouent un rôle majeur dans leur bioaccumulation dans les organismes aquatiques (Morel et Hering, 1993 ; Cambell, 1995).

### **1.C.2 Processus de transformation des ETM en milieu estuarien**

Les ETM issus des différents processus d'altération/érosion, des différents apports atmosphériques/anthropiques et qui sont en équilibre entre les différentes phases dans les eaux de rivières transitent dans les zones de transition entre l'océan et le pôle continental. Ces zones de transition sont principalement représentées par les estuaires et les deltas qui diffèrent d'un point de vue hydrodynamique (CNEXO, 1977). En effet, dans les deltas la composante fluviale domine les fluctuations de la masse d'eau marine, entraînant un mélange des eaux essentiellement au large de la limite des côtes, avec une forte stratification des eaux et une sédimentation importante des apports fluviaux structurant des chenaux empruntés par les eaux douces. Au contraire, les estuaires sont dominés par la composante marine en raison d'une amplitude importante de la marée. Il en résulte un mélange des eaux qui est partiellement ou majoritairement situé à l'intérieur de la limite des côtes. Dans ce cas, les conditions hydrodynamiques entraînent la sédimentation des particules en suspension en amont de l'embouchure, avec cependant une sédimentation secondaire au large de l'embouchure au niveau de la plateforme continentale (vasières). Ainsi, les deltas sont plutôt typiques des zones littorales caractérisées par de faibles marnages (microtidal) et inversement, les estuaires sont typiques des zones influencées par des marées importantes (macrotidal). En France par exemple, les côtes méditerranéennes sont des zones deltaïques alors que la façade Atlantique est caractérisée par la présence d'estuaires.

Les estuaires présentent des gradients verticaux de salinité qui résultent de l'apport en eau douce du continent vers l'océan. Il en résulte une superposition de deux types de courants, un fluvial de surface dirigé vers l'océan et un autre de marée dirigé vers l'amont (Allen, 1972 ; Castaing et Allen, 1981). Ceci donne lieu à une circulation résiduelle de densité qui va dépendre de la nature du fond, du débit fluvial et de l'amplitude de la marée. Cette convergence des courants a pour effet de piéger et de concentrer les particules en suspension dans la partie amont de l'estuaire. Il apparaît ainsi une zone maximum de turbidité (ZMT) appelée également « bouchon vaseux » avec des concentrations en matières en suspension comprises de quelques mg/l en surface à plus d'une centaine de g/l au fond. Le bouchon vaseux se situe en général dans la zone de faible salinité, entre le début de l'intrusion saline et la limite amont de l'influence de la marée dynamique. Il peut s'enrichir en particules et remonter vers l'amont lors d'étiages prononcés alors qu'il peut être expulsé lors d'importantes périodes de crue (Allen, 1972 ; Castaing et Allen, 1981). La concentration en particules de cette zone sera tributaire de trois facteurs principaux : l'apport en matériel terrigène issu de l'érosion du système fluvial amont, l'augmentation de la force ionique qui va engendrer la floculation des colloïdes pour former des matières en suspension et le débit du fleuve. Ainsi, cette zone agit comme un réservoir intermédiaire entre les eaux douces et marines où les particules et les contaminants sont temporairement piégés. Du fleuve à la zone littorale, les changements drastiques des conditions de turbidité et d'oxygénation vont affecter le comportement et la spéciation dissoute et particulaire des ETM (Santchi, 1988 ; Turner, 2003 ; Zwolsman et al., 1997 ; Audry et al., 2006 ; Masson, 2007 ; Masson et al., soumis).

Les processus d'échanges intervenant sur la spéciation et la répartition des ETM à l'interface eaux marines/eaux continentales peuvent être classés en quatre catégories (Olsen et al., 1982) :

- adsorption/désorption
- floculation/défloculation
- précipitation/dissolution
- assimilation/régénération biologique

Concernant les flux d'ETM au niveau des estuaires il est nécessaire de distinguer les flux « bruts » et les flux « nets ». Les flux « bruts » sont les flux d'ETM apportés par la rivière vers l'estuaire et les flux « nets » représentent les flux sortants vers l'océan côtier. La différence entre les flux bruts et les flux nets est propre à chaque ETM. Ils obéissent à un comportement qualifié de conservatif ou de non conservatif (Figure 1 - 3). Un comportement

conservatif correspond à un mélange physique des eaux marines et continentales. Les concentrations dissoutes des ETM ayant un comportement conservatif suivent une droite de dilution théorique (Boyle, 1974) entre 0 et 35 de salinité. Tout écart par rapport à cette droite de dilution théorique témoigne du comportement non-conservatif de l'élément. Les écarts par rapport à cette droite de dilution caractérisent les phénomènes d'addition (passage de l'élément de la phase particulaire vers la phase dissoute) et les phénomènes de soustraction (passage de l'élément de la phase dissoute vers la phase particulaire) qui peuvent se produire au sein de l'estuaire (Figure 1 - 3).

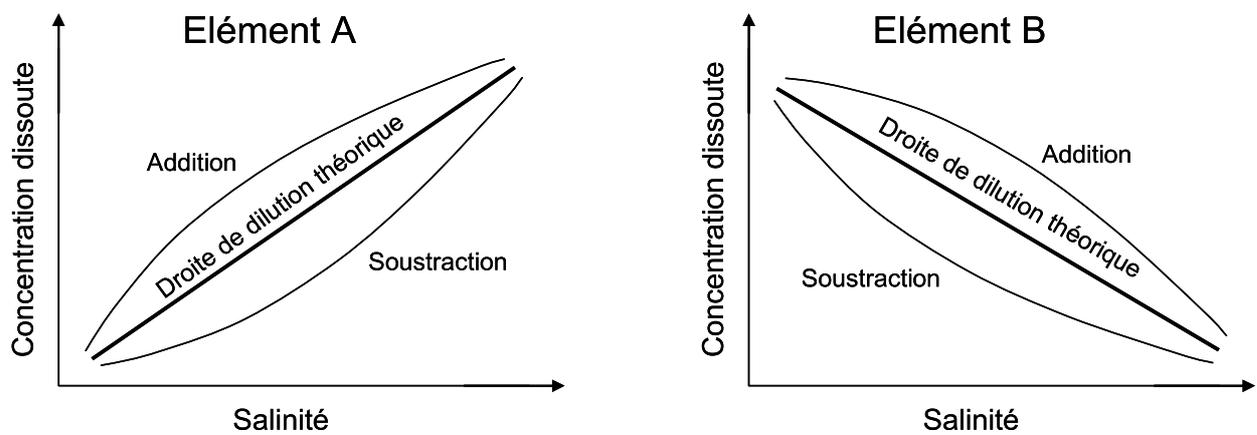


Figure 1 – 3 : Droite de dilution théorique et processus d'addition et de soustraction pour un élément plus concentré en milieu marin (élément A) et plus concentré en milieu fluvial (élément B).

### 1.C.2.a Comportement du vanadium

Le comportement de ce métal dans les estuaires et en milieu littoral est peu documenté. Van der Berg et al. (1991) ont reporté un comportement conservatif de V dans l'estuaire du Tamar (Angleterre). Les diminutions des concentrations en V dissous au niveau des estuaires et des zones littorales seraient à mettre en relation avec les conditions réduites du milieu. En effet, V est beaucoup plus soluble dans des eaux oxygénées que dans des eaux réduites (Wherli et Stumm, 1989). Shiller et Boyle (1987) ont montré que la soustraction de V par les processus biologiques avait une importance majeure sur les flux à l'océan, les estuaires représentant un puits pour V. Toutefois, Shiller et Mao (1999) proposent que la soustraction de V est en relation avec la sous-oxygénation des eaux estuariennes et de surface au large de la Louisiane (USA). De plus, la matière organique joue un rôle primordial dans le comportement du V en raison de sa réduction par les acides humiques et de la compétition

entre la matière organique et des sites de surface solides pour  $V^{IV}$  (Szalay et Szilagyi, 1967 ; Goodman et Cheshire, 1975 ; Lu et al., 1998).

### 1.C.2.b Comportement du cuivre

Le cuivre présente différents comportements en fonction de l'estuaire et de ses conditions. En effet, il peut présenter un comportement aussi bien conservatif, additif ou soustractif. Shiller et Boyle (1991) et Boyle et al. (1982) ont décrit un caractère conservatif de Cu dans le Mississippi et l'Amazone. Cette constatation a été vérifiée de la même manière sur l'estuaire Conwy par Zhou et al. (2002) et sur le Rhône (Figure 1 - 4) par Elbaz-Poulichet et al. (1996). Ce comportement conservatif de Cu dissous est généralement le résultat d'une forte stabilité des complexes dissous de Cu formés avec des ligands organiques (Coale et Bruland, 1988 ; Apte et al., 1990 ; Gonzalez-Davila et al., 1995 ; Sedlak et al. 1997 ; Bruland et al., 2000 ). En effet, la matière organique dissoute joue un rôle très important sur la partition de Cu dissous et particulaire (Bording, 1991 ; Dai et Martin, 1995 ; Santschi et al., 1997 ; Breslin et Alder-Ivanbrook, 1998 ; Wen et al, 1999).

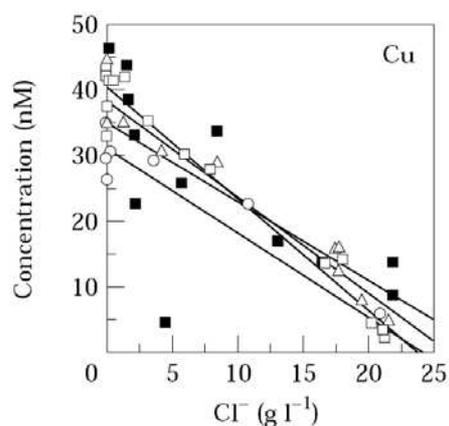


Figure 1 – 4 : Concentrations en Cu dissous dans le Rhône en fonction de la salinité en juillet 1987 (■), juillet 1988 (○) et décembre 1988 (△) ; (d'après Elbaz-Poulichet et al., 1996).

En revanche, plusieurs auteurs notent un comportement additif de Cu dans plusieurs estuaires : la Loire (Waeles et al., 2004), le Lerez en Espagne (Cobelo-Garcia et Prego, 2003), le Rio Tinto/Huelva Ria (Achterberg et al., 2003), le Scheldt (Nolting et al., 1999), le Mersey (Comber et al., 1995), le Tamar (Millward et al., 1992 ; Van der Berg et al., 1991), le Tay (Owens et Balls, 1997), la Seine (Chiffoleau et al., 1994) et la Gironde (Kraepiel et al., 1997 ; Audry et al., 2007). Dans la plupart des cas, cette addition est localisée dans la partie amont

de l'estuaire caractérisée par des faibles salinités et la présence d'un maximum de turbidité. Pour les différents auteurs, cette addition de cuivre résulterait soit (i) d'une désorption du cuivre dans la MTZ, soit (ii) d'une dégradation de la matière organique ou bien (iii) d'une intrusion d'eaux interstitielles riches en cuivre, remobilisées au niveau du sédiment de fond par l'action de la marée. Cu dissous se retrouve alors complexé avec des composés organiques hydrophobes (Figure 1 - 5).

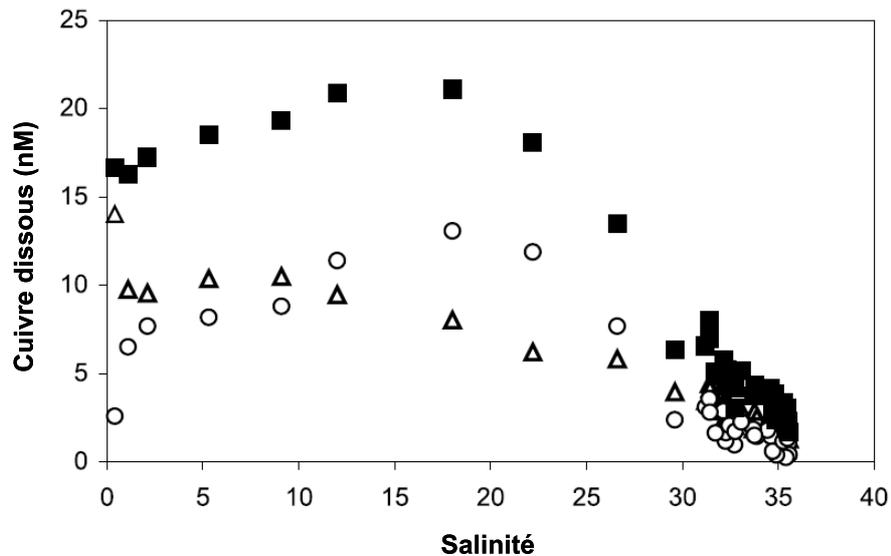


Figure 1 – 5 : Concentration en Cu dissous total (■), en cuivre lié à la matière organique hydrophobe (○) et non lié à la matière organique hydrophobe (△) dans la Loire (d'après Waeles et al., 2004).

Le cuivre présente également un comportement soustractif comme sur le Guadalquivir (Garcia Luque et al., 2003) lié à une adsorption de Cu dissous sur les particules (Figure 1 - 6). Mais il peut également présenter une addition suivi d'une soustraction comme dans la Baie de Galveston (Wen et al., 1999, Figure 1 - 6 ; Tang et al., 2002), dans l'Humber (Coffey et Jickells, 1995), l'Escaut (Paucot et Wollast, 1997 ; Zwolsman et al., 1997) ou le Penzé (Waeles et al., 2005).

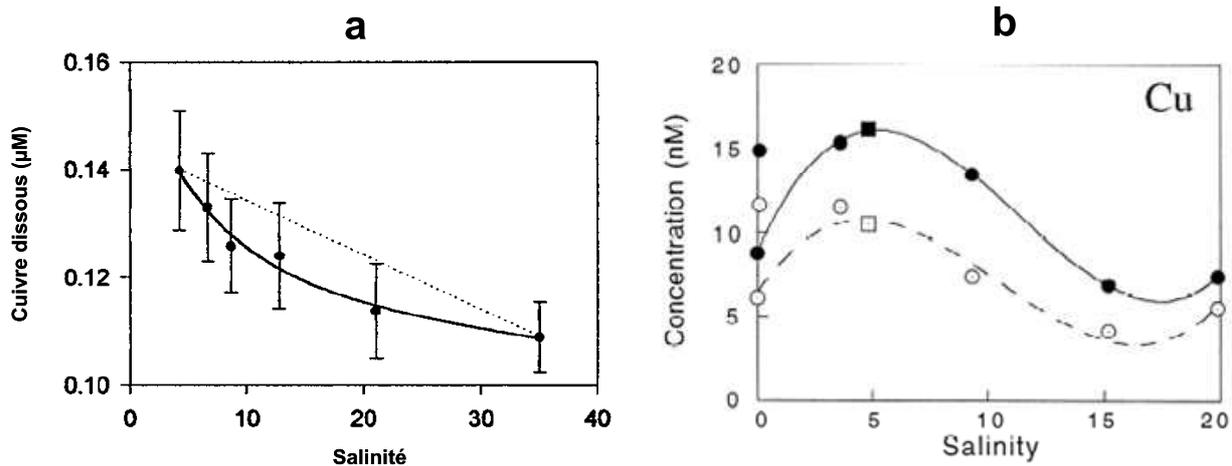


Figure 1 – 6 : Concentrations en Cu dissous dans (a) le Guadalquivir (d'après Garcia Luque et al., 2003) et dans (b) la Baie de Gavelston (d'après Wen et al., 1999).

### 1.C.2.c Comportement du cobalt

Les différentes études montrent un comportement additif récurrent de Co, qui se caractérise par un maximum de concentration (Figure 1 - 7). Ce comportement a été noté sur la Seine (Chiffolleau et al., 1994), dans la Baie de Galveston (Wen et al., 1999), sur le Mersey (Martino et al., 2002), sur le Po (Camusso et al., 1997), sur l'Hudson et la Baie de San Francisco (Tovar Sanchez et al., 2004). Cette addition de Co résulterait de la désorption des particules dans le gradient de salinité et serait d'autant plus importante en présence d'un maximum de turbidité. Le cobalt se retrouve facilement complexé dans les zones côtières avec des ligands organiques (Zhang et al., 1990 ; Ellwood et Van Der Berg 2001 ; Saito et Moffett, 2002).

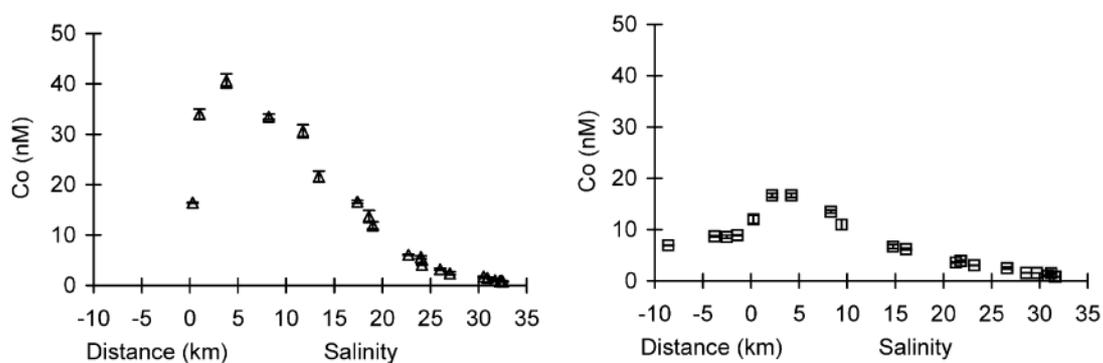


Figure 1 – 7 : Concentrations en Co dissous (juin et octobre) dans l'estuaire du Mersey en fonction de la salinité, (d'après Martino et al., 2002).

#### 1.C.2.d Comportement de l'uranium

Le comportement de U dans les estuaires fait apparaître deux tendances majeures à travers les différents travaux effectués ; un comportement soit conservatif, soit soustractif. L'uranium montre un caractère conservatif dans l'estuaire de la Seine (Schmidt, 2004) et dans les estuaires d'Anadyr, Medway, Guem, Tama, Patos, Tan Shui et Maeklong étudiés par Windom et al., (2000, Figure 1 - 8).

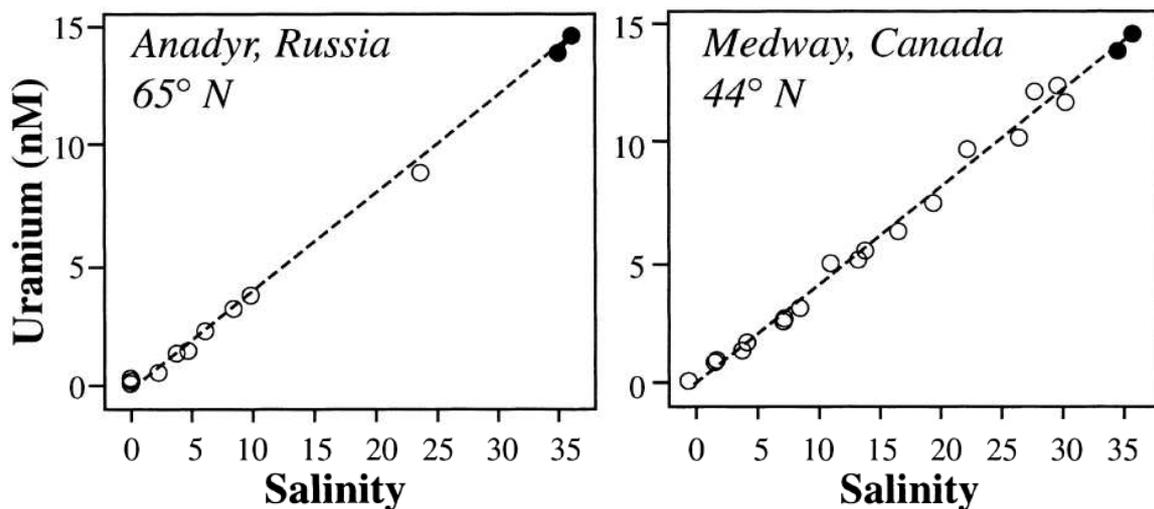


Figure 1 – 8 : Concentrations en U dissous en fonction de la salinité pour l'estuaire d'Anadyr et de Medway, (d'après Windom et al., 2000).

En revanche, une grande partie des travaux réalisés montrent un comportement soustractif de U dans les faibles salinités : sur le Delaware (Church et al., 1996), l'Ogechee (Maeda et Windom, 1982), le Savannah (Windom et al., 2000), le Hooghly en Inde (Somayajulu et al., 2002), l'Amazone (Swarzenski et al., 1995, Figure 1 - 9), la Baie de Chesapeake (Sarin et Church, 1994), le Tamar (Van den Berg et al., 1991). Dans la plupart des cas, cette soustraction en U s'explique soit par une précipitation de U dissous en condition réductrice en relation avec le sédiment anoxique (Van den Berg et al., 1991) soit par un changement des conditions de pH et d'alcalinité du milieu ayant pour résultat la déstabilisation des complexes carbonatés, la formation et la floculation de complexes entre U relargué et les substances humiques (Sarin et Church, 1994).

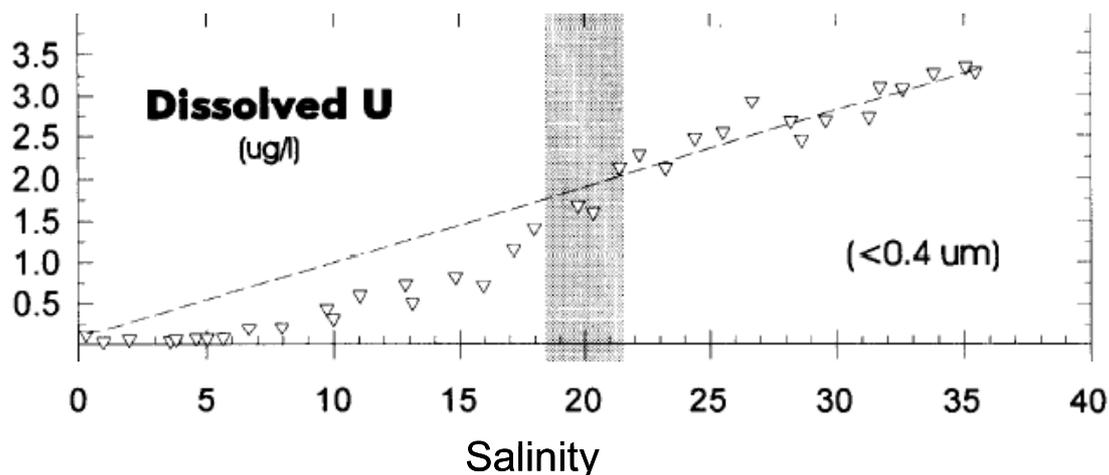


Figure 1 – 9 : Concentrations en U dissous en fonction de la salinité dans l’Amazone, (d’après Swarzenski et al., 1995).

#### 1.C.2.e Comportement du nickel

Un grand nombre de travaux effectués sur Ni en milieu estuarien montrent un comportement conservatif : sur le Tweed (Turner et Martino, 2006), l’Amazone (Boyle et al., 1982), le Mékong (Cenci et Martin, 2004), Port Jackson (Hatje et al., 2003), le Conwy (Zhou et al., 2002), l’estuaire de Beaulieu (Turner et al., 1998), la Seine (Chiffoleau et al., 1999), le Po (Camusso et al., 1997), le Rhône (Elbaz-Poulichet et al., 1996 ; Figure 1 - 10) et l’Escaut (Paucot et Wollast, 1997).

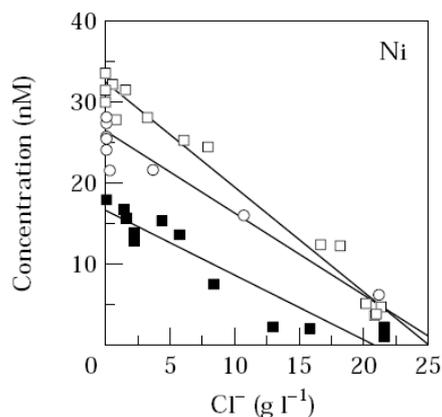


Figure 1 - 10: Concentration en Ni dissous en fonction de la salinité dans le Rhône en juillet 1987 (■), juillet 1988 (○) et juin 1989 (□) ; (d’après Elbaz-Poulichet et al., 1996).

Dans certains systèmes estuariens, Ni montre toutefois un comportement additif comme dans le Forth (Laslett et Balls, 1995), le Changjiang (Edmond et al., 1985), dans la

Baie de San Francisco (Sanudo-Wilhelmy, 1996), la Gironde (Kraepiel et al., 1997) et dans le Mersey (Martino et al., 2002 ; Figure 1 - 11).

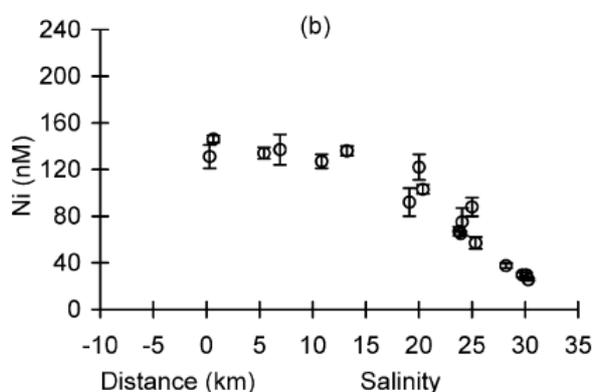


Figure 1 - 11 : Concentration en nickel dissous dans le Mersey, Martino et al., 2002.

#### 1.C.2.f Comportement du molybdène

Le comportement du molybdène dans les estuaires est peu documenté. Il semble que son comportement soit conservatif comme dans la Gironde (Audry et al., 2007 ; Figure 1- 12), le Southampton (Head et Burton, 1970) et dans le Chao Phraya (Dalai et al., 2005).

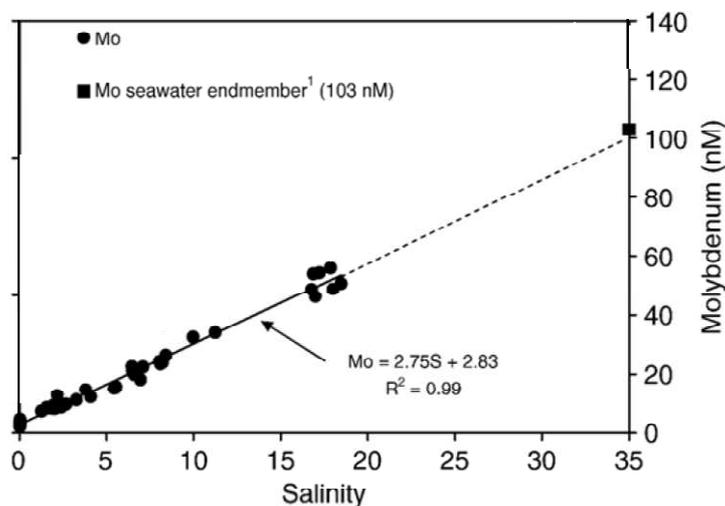


Figure 1 - 12 : Concentration en Mo dissous (●) dans l'estuaire de la Gironde, (d'après Audry et al., 2007).

#### 1.C.2.g Comportement du zinc

Les profils de Zn dissous apparaissent souvent très perturbés en raison de probables contaminations. Certains auteurs reportent des comportements conservatifs de Zn en milieu estuarien (Zhou et al., 2002 ; Tang et al., 2002). Mais dans la plupart des cas les auteurs

notent un comportement additif de Zn qui serait en relation avec une désorption des particules, un apport d'eaux interstitielles du sédiment de fond ou une oxydation des sulfures. A titre d'exemple, ce comportement est constaté dans la Gironde (Michel et al., 2000 ; Kraepiel et al., 1997), dans le Rio Tinto (Achterberg et al., 2003), dans le Scheldt (Nolting et al., 1999, Figure 1 - 13 ; Zwolsman et al., 1997), la Seine (Chiffolleau et al., 1999), le Forth (Laslett et Balls, 1995), Port Jackson (Hatje et al., 2003) et l'Humber (Comber et al., 1995). Toutefois, Comber et al. (1995) notent un comportement soustractif dans l'estuaire de Mersey, probablement dû à une floculation du zinc présent en grande partie sous forme colloïdale.

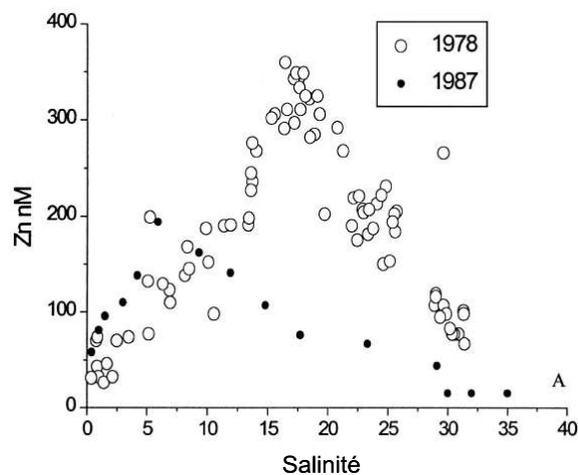


Figure 1 – 13 : Concentrations en Zn dissous dans le Scheldt en 1978 et 1987, (d'après Nolting et al., 1999).

#### 1.C.2.h Comportement du cadmium

Le comportement de Cd en milieu estuarien est très documenté, en raison de son impact sur les organismes filtreurs. Dans la grande majorité des cas, Cd présente un comportement non conservatif dans les divers gradients de salinité comme les estuaires, les deltas ou les baies. Ce comportement non conservatif est caractérisé par une courbe typique en « cloche » avec un maximum de concentration au niveau des salinités moyennes (15-20). Cette distribution du Cd dissous en fonction du gradient de salinité a été reporté par de nombreux auteurs et pour différents milieux : l'Amazone (Boyle et al., 1982), le Mississippi (Shiller et Boyle, 1991), la Gironde (Kraepiel et al., 1997, Boutier et al., 2000, Audry et al., 2007, Figure 1 - 14), l'Escaut (Zwolsman et al., 1997), la Loire (Boutier et al., 1993), la Seine (Chiffolleau et al., 1994), la Baie de Gavelston (Tang et al., 2002), le Scheldt (Baeyens et al., 2005), l'estuaire de Chang-Jiang (Edmond et al., 1985 ; Zhang et al., 2008), et la Baie de San Francisco (Sanudo-Wilhelmy, 1996). Cette courbe d'addition en cloche est à mettre en

relation avec les processus de désorption engendrés par les ions chlorures. La forte affinité de Cd envers ces anions a pour effet de le désorber des particules et de former des complexes stables avec les chlorures (Comans et van Dijk, 1988). Cette hypothèse a été confirmée par de nombreuses expérimentations utilisant le traçage avec  $^{109}\text{Cd}$  (Turner et al., 1993 ; Turner, 1996 ; L'Her Roux, 1998). Les sulfates jouent également un rôle dans la complexation de Cd dans les gradients de salinité mais d'une façon moins importante que les chlorures (Garnier et al., 1996 ; Pham et al., 1997). Paalman et al. (1994) ont montré que le calcium, qui croît avec la salinité, peut également entrer en compétition avec Cd pour les mêmes sites de sorption. En revanche, Zwolsman et al. (1997) ont proposé que les variations des concentrations en Cd dissous étaient le résultat de processus de dissolution-précipitation. En effet, le transport des masses d'eau anoxiques de l'estuaire amont vers les eaux oxygénées de l'estuaire aval aurait comme conséquence de ré-oxyder les sulfures métalliques. De plus, lors de blooms phytoplanctoniques, le phénomène d'addition du Cd pourrait être masqué par l'augmentation du pH et par l'assimilation biologique (Zwolsman et al., 1997).

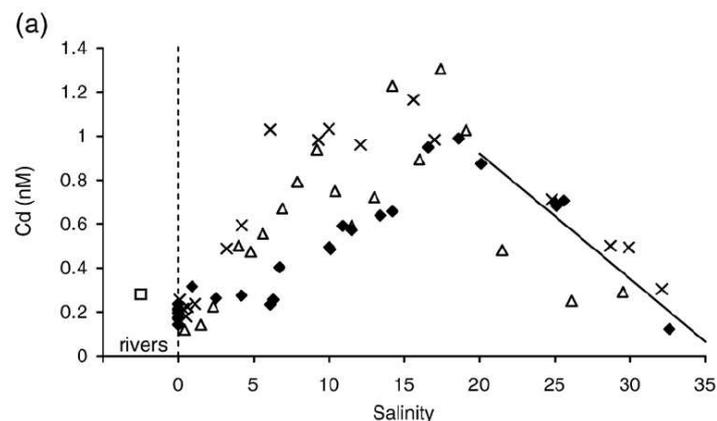


Figure 1 - 14 : Concentration en cadmium dissous dans l'estuaire de la Gironde en 2001 (d'après Audry et al., 2007).

### 1.C.3 Processus en zone littorale

Le destin à court et moyen termes des éléments traces métalliques au niveau des eaux côtières dépend essentiellement de la réactivité et de la dynamique des particules à l'interface estuaire-zone littorale. Ces particules peuvent avoir plusieurs origines : la rivière, l'estuaire, l'érosion du littoral, les dépôts atmosphériques, les rejets urbains et agricoles. De plus, les particules peuvent subir des modifications lors de réactions biogéochimiques que ce soit dans le sédiment ou la colonne d'eau durant le transport des particules. Turner et Millward (2000) ont proposé un modèle conceptuel des processus géochimiques affectant les ETM au niveau

des plumes turbides estuariennes (Figure 1 - 15). Dans cette étude, les auteurs suggèrent que le transport à long terme des ETM dans la zone côtière est régulé par leur association et leur réactivité avec des particules conservatives (littorales) dont la décantation est faible.

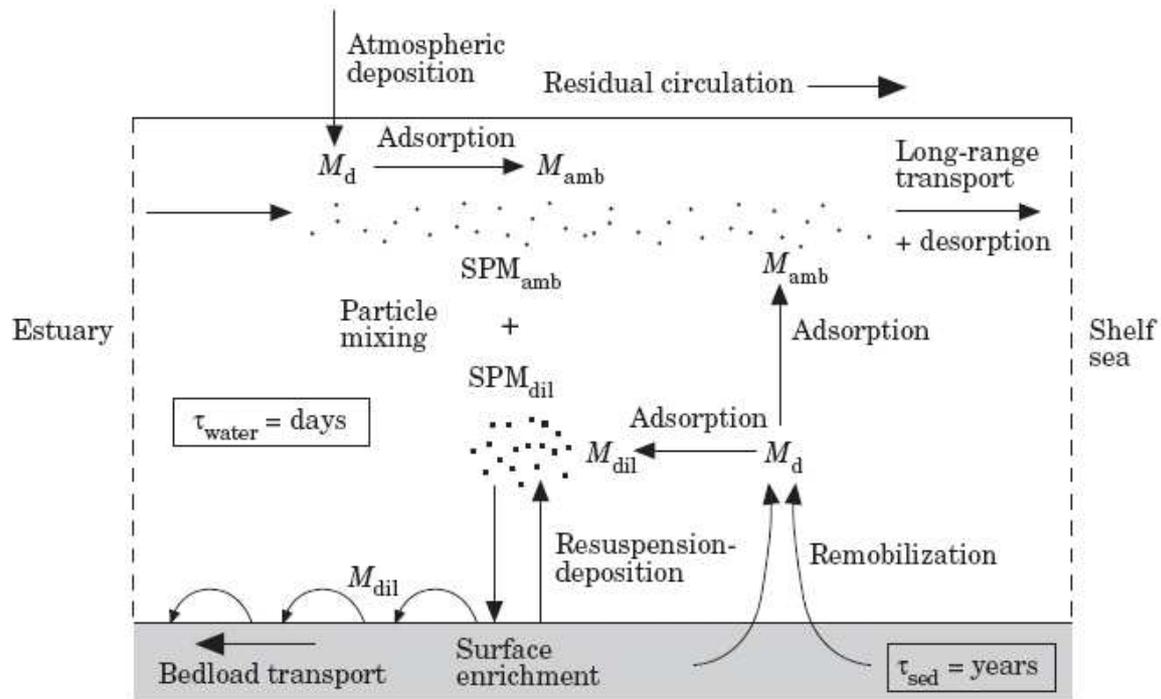


Figure 1 - 15 : Représentation conceptuelle des processus géochimiques contrôlant le transport et le comportement des métaux traces dans les plumes estuariennes (Turner et Millward, 2000).  $M_d$  représente les métaux sous forme dissoute,  $M_{amb}$  représente les métaux fixés aux particules ambiantes (faible concentrations métalliques, faible et constante turbidité) et  $M_{dil}$  représente les métaux fixés aux particules diluées (concentrations métalliques plus élevées).

Sachant que le devenir des ETM en zone côtière présente un risque environnemental mais aussi économique, il apparaît essentiel de comprendre et de documenter le comportement et les flux de contaminants dans ces zones clefs. Beaucoup d'études traitent du comportement des ETM dans les zones de transition continent-océans, mais peu de travaux ont été réalisés sur le comportement des ETM au niveau des plumes turbides estuariennes. En effet, ces zones présentent en général un hydrodynamisme complexe (marée, houle, vents, upwellings) associé à de multiples facteurs affectant la transformation des ETM. Ces transformations peuvent avoir plusieurs origines : les processus de sédimentation et de resuspension (Brassard et al., 1994 ; Zwolsman et Van Eck, 1999), l'activité phytoplanctonique (Windom et al., 1989 ; Shiller et Boyle, 1991) et/ou la diffusion par le

sédiment de fond (Morris et al., 1982 ; Pohl et al., 1998). Boyle et al. (1984) ont montré que les eaux peu profondes du Golfe du Mexique étaient enrichies en Cu, Ni et Cd avec des concentrations identiques à celles retrouvées dans les eaux du Mississippi. De plus, les auteurs ont noté que l'augmentation des concentrations métalliques dans la partie Nord du Golfe serait liée à des phénomènes d'évaporation intense dans cette zone. Au niveau de Heliott Bay lors d'une crue, Paulson et al. (1989) ont montré un comportement conservatif de Fe, Mn, Pb, Cu et Zn pendant leur transit. Ils ont montré que le faible enrichissement métallique des particules de surface serait dû à une faible décantation verticale et un transit rapide des particules (15 à 24 heures). Turner et al. (1992) ont montré que Cd et Zn pouvait s'adsorber sur des particules issues des plumes turbides des estuaires de la Tamise et de l'Humber. Ils ont également mis en évidence une augmentation du coefficient de partition (Kd) du Cd et Zn en présence de plancton. Zhang (1995) a également montré qu'au large des estuaires de Chine, les ETM étaient assimilés biologiquement et régénérés. Elbaz-Poulichet et al. (1996) ont montré que le Cd labile était mobilisé dans les eaux de surface du panache du Rhône alors que le Ni, Cu et Pb étaient conservatifs. Powell et Wilson-Finelli (2003) ont montré que la variabilité des concentrations en Fe dans le panache du Mississippi était le résultat de la variabilité du débit. De plus, lors de l'augmentation des débits, les auteurs ont noté une augmentation des complexes organiques responsables de l'augmentation de la solubilité des oxydes de fer, représentant une source de fer dans cette zone peu productive. Dans la Baie de San Francisco, les flux de nutriments et de métaux traces bioactifs dissous issus du panache contribuent aux niveaux élevés et constants de la biomasse au niveau du Golfe de Farallones (Hurst et Bruland, 2008).

## **1.D Biodisponibilité et bioconcentration**

Le comportement chimique des ETM dans l'environnement dépend de leur nature et de leur spéciation. Leurs effets écologiques et physiologiques sont intimement liés à leur spéciation. En milieu aquatique, les ETM s'associent à des ligands organiques et inorganiques du milieu, comme les ions majeurs, la matière organique ou bien les particules en suspension. De ce fait, les ETM vont se retrouver en équilibre avec ces différents ligands contrôlant leur biodisponibilité, leur toxicité et leur assimilation par les organismes. A titre d'exemple, l'arsenic sous forme inorganique ou réduit est considéré plus disponible que sa forme organique ou oxydée (Maeda, 1994). Plusieurs études ont montré que c'était la concentration en ions libres de l'élément considéré qui était pour certains éléments le paramètre clé dans sa

biodisponibilité envers les organismes aquatiques (Sunda et Guillard, 1976 ; Anderson et al., 1978 ; Jackson and Morgan, 1978 ; Morel and Hudson, 1985) et non sa concentration totale. Plusieurs variables comme le pH, l'alcalinité, la concentration en ligands ou la présence de surfaces d'adsorption peuvent affecter la concentration en ions libres de l'élément considéré, et de ce fait influencer son impact sur les organismes vivants. Toutefois, l'assimilation et la probable accumulation des ETM dans la biota dépendront de plusieurs facteurs biotiques propres à l'espèce comme les processus de nutrition (taux d'ingestion, taux de filtration, excrétion), le cycle de vie de l'organisme et /ou la réponse de l'organisme envers l'élément considéré. La bioaccumulation d'un élément par un organisme est le processus par lequel son absorption est plus rapide que celle de son excrétion ou de son métabolisme. La bioconcentration est le processus par lequel l'organisme va accumuler un élément à une concentration supérieure à celui du biotope. Ainsi, le facteur de concentration peut être défini comme le ratio entre la concentration de l'élément dans l'organisme et dans l'eau environnante.

Dans cette thèse, le travail effectué avait comme motivation et comme intérêt principal l'accumulation du cadmium dans les huîtres de la Baie de Marennes Oléron. Les métaux traces et notamment le cadmium s'accumulent dans les organismes filtreurs (huîtres, moules) par deux voies principales qui sont : l'eau (voie directe) et la nourriture (voie trophique). La pénétration des métaux traces nécessite donc le passage de barrières biologiques : l'épithélium branchial pour l'eau et le tractus digestif pour les particules en suspension. La capture des ETM sous forme dissoute se fait généralement par diffusion passive à travers la membrane lipidique ou facilitée par l'utilisation de protéines de transport, tout en sachant que la concentration en ions libres d'un élément sera bien plus déterminante que sa concentration totale. En effet, plusieurs études suggèrent que l'assimilation est proportionnelle à la concentration en ions libres (Campbell, 1995; Tessier et al., 1993). Pour les particules, la capture nécessite l'ingestion et la capture de l'élément par le tractus digestif. La biodisponibilité des métaux ingérés dépend des processus de digestion (pH du système digestif), de la concentration et de la nature chimique de l'élément et/ou de la nature des particules. Il existe toutefois des mécanismes physiologiques permettant l'élimination des métaux comme la défécation (fèces), la désorption passive ou les granules d'expulsion (Phillips et Rainbow, 1994). La différence entre l'assimilation et les différents moyens d'élimination des ETM représente la part piégée par l'organisme, bien souvent sous forme de granules de dépôts insolubles ou de protéines solubles appelées métallothionéines (Cherian et

Goyer, 1978), qui se retrouvent principalement accumulées dans l'hépatopancréas et le rein chez les mollusques filtreurs.

En ce qui concerne la bioaccumulation du cadmium dans les organismes filtreurs, il a été suggéré que la voie dissoute était la voie prépondérante par rapport à la voie particulaire, cette dernière ne participant qu'à seulement 1% de la quantité de Cd retrouvé dans la chair de moules (Borchardt, 1983 et 1985). Ceci suppose que les branchies représentent la voie d'entrée principale du cadmium (Riisgard et al., 1987 ; Simkiss et Taylor, 1995), suggérant le rôle primordial joué par les espèces dissoutes du cadmium et notamment les formes complexées avec les chlorures (milieux salés). La plupart de ces études datent des années 80, et s'appliquent aux moules. Elles demandent à être complétées par de nouvelles méthodes de traçage des transferts des ETM notamment pour les huîtres. Il est également nécessaire de déterminer d'autres voies de contamination, comme le devenir des métaux particuliers qui se fixent aux branchies. Représentent-ils une voie supplémentaire de transfert des ETM et quelle est son importance ?

## **Conclusions**

Ce premier chapitre met en évidence la complexité des différents comportements des ETM dans les systèmes estuariens et littoraux. Les comportements sont très variables d'un système à l'autre et sont propres à chaque ETM. Les différents exemples montrent combien il est difficile de modéliser ces comportements et les flux « nets » qui en résultent. En effet, le problème majeur réside dans la représentativité du comportement d'un élément à un moment donné. Il convient donc d'obtenir un maximum de résultats sur le comportement des ETM en fonction du temps, des conditions hydrologiques, de la position du maximum de turbidité ou des marées pour hiérarchiser les processus majeurs contrôlant les mécanismes de transport des ETM en zone littorale. Cette compréhension de ces processus permettra alors de proposer des outils utiles aux gestionnaires pour réguler ces flux.



---

## Chapitre 2 – Cadre de l'étude

---



## Chapitre 2. Cadre de l'étude

---

### Introduction

Ce chapitre présente les caractéristiques géologiques, hydrologiques et géochimiques de l'ensemble des systèmes sur lesquels reposent ce travail, à savoir les rivières de la Charente et de la Seudre, les estuaires de la Gironde et de la Charente ainsi que la Baie de Marennes Oléron. L'étude des comportements des ETM et de leur transfert en zone littorale et dans la baie demande une connaissance précise des caractéristiques de ces environnements. Nous présentons également l'état des connaissances sur le transfert et le devenir des particules de la Gironde dans la zone littorale et nous mettons en évidence, grâce au suivi du RNO, les deux ETM (Cd et Cu) qui présentent des niveaux de concentration élevés dans les huîtres de la baie et qui ont motivé la mise en place de ce travail.

### 2.A L'estuaire de la Gironde

#### 2.A.1 Généralités

Situé au sud-ouest de la France, l'estuaire géographique de la Gironde débute à la jonction entre la Dordogne et la Garonne au Bec d'Ambes. Toutefois, sa véritable limite hydrodynamique se situe une centaine de kilomètres en amont du Bec d'Ambes. En effet, les limites amont de la marée dynamique se propagent au-delà de Bordeaux jusqu'aux environs de La Réole sur la Garonne, Pessac sur la Dordogne et Guîtres sur l'Isle (Figure 2 - 1). Sa surface est d'environ 625 km<sup>2</sup> à marée haute, ce qui en fait l'estuaire le plus vaste de France drainant un bassin versant d'environ 77 000 km<sup>2</sup> (e.g. Schäfer et al., 2002). Il est géographiquement divisé en trois zones distinctes :

- l'estuaire fluvial, caractérisé par une absence ou des très faibles salinités et qui s'étend des limites amont de la marée dynamique au point kilométrique 22 (Bec d'Ambès, PK 22).
- l'estuaire amont (PK 22 à 62), au niveau duquel se situent un grand nombre d'îles et qui ne comporte qu'un seul chenal de navigation.

- l'estuaire aval (PK 62 à 95), comportant deux chenaux de navigation et qui présente une largeur importante d'une dizaine de kilomètres.

L'estuaire de la Gironde est un estuaire macrotidal selon la classification de Hayes (1975) en raison d'un marnage compris entre 1,5 m et 5,5 m. Au cours de ces cycles de marée, le volume d'eau entrant dans l'estuaire est 30 à 40 fois supérieur à celui véhiculé par les fleuves (Allen et al., 1977). Le flux moyen interannuel d'eau (1977-2000) apporté à l'estuaire est de  $\sim 1100 \text{ m}^3/\text{an}$  (Schäfer et al., 2002). Le temps de résidence de l'eau de l'estuaire est très variable selon les conditions hydrologiques et varie d'une vingtaine de jours lors des crues à 86 jours en étiage (Castaing et Jouanneau, 1979). Les débits sont proches de  $200 \text{ m}^3/\text{s}$  en période d'étiage et peuvent atteindre près de  $5000 \text{ m}^3/\text{s}$  lors des épisodes de crue. Le marnage important associé au rétrécissement de l'estuaire en allant vers l'amont a pour effet de déformer l'onde de marée, avec une diminution du temps du flot, un jusant plus long et une augmentation de l'amplitude de marée. Ainsi, l'estuaire de la Gironde est classé comme hypersynchrone d'après la classification de Le Floch (1961).

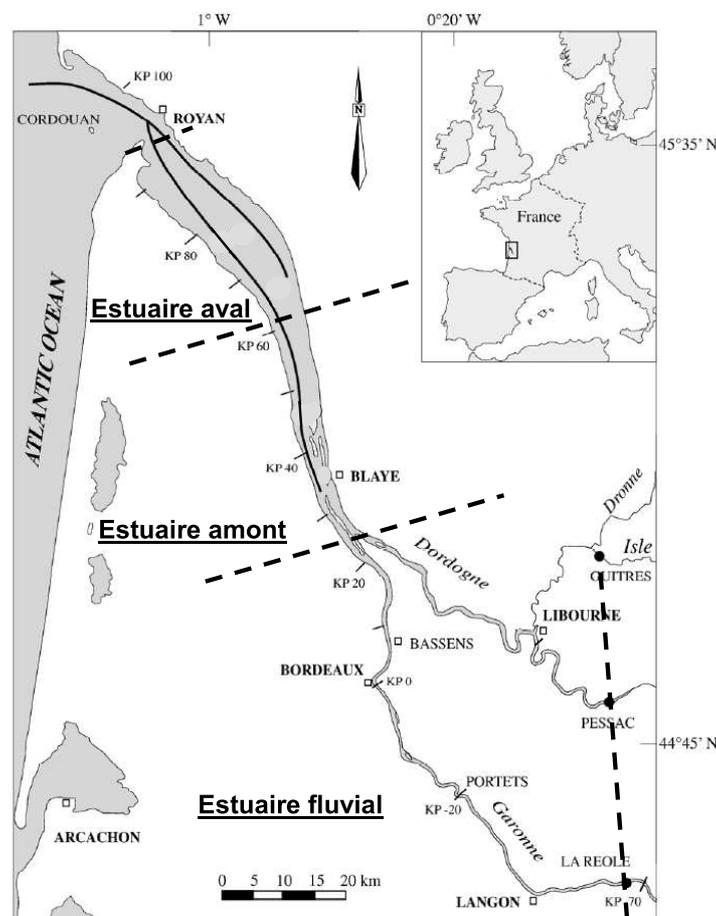


Figure 2 – 1 : Carte de l'estuaire de la Gironde et ses délimitations arbitraires (Audry et al., 2007)

## **2.A.2 Le bouchon vaseux**

L'estuaire de la Gironde a la particularité de présenter « un bouchon vaseux ». Il se caractérise d'un point de vue sédimentologique par des concentrations en MES de surface supérieur à 1g/L (Castaing, 1981). Sa formation est le résultat de plusieurs facteurs. D'une part, l'onde de marée étant asymétrique, la durée du flot devient plus courte engendrant des vitesses de courant plus importantes. Ceci a pour effet de remobiliser le sédiment pendant le flot. D'autre part, l'étale de haute mer dure plus longtemps que celui de basse mer, ayant pour effet de piéger les particules en suspension plus en amont au point nodal de marée. La répétition de ces cycles tidaux a pour résultat de piéger et de concentrer les particules arrivant de l'amont mais également une partie de celles de l'estuaire. Jouanneau (1982) a estimé par un bilan de masse que le bouchon vaseux représenterait 4 000 000 à 6 000 000 tonnes de sédiments fins en suspension. La position du bouchon vaseux dépend des conditions hydrologiques. Ainsi, lors de conditions d'étiages le bouchon vaseux a tendance à remonter vers l'amont dans l'estuaire fluvial jusqu'à Portets (Figure 2 - 1) alors qu'il sera déplacé vers l'estuaire aval, voir expulsé de l'estuaire lors de conditions de crues (Castaing et Allen, 1981 ; Sottolichio et Castaing, 1999). Dans ce dernier cas, une quantité importante de MES se retrouvent alors dispersées dans la zone côtière sous la forme d'un « panache turbide » au sein duquel certaines particules vont décanter et d'autres seront véhiculées dans la zone littorale selon la direction, la force et l'amplitude des vents, de la marée et de la houle (Froidefond et al., 1998). Contrairement à la Loire (Thouvenin et al., 1994) et malgré la présence de ce bouchon vaseux, l'estuaire de la Gironde est relativement bien oxygéné (Abril et al., 1999) en raison de faibles teneurs en matière organique (Abril et al., 2002). Masson (2007) a montré que dans cette zone de maximum de turbidité la matière organique subissait d'importantes transformations quantitatives et qualitatives et que sa dégradation serait responsable de près de 25% des flux annuels de Cu dissous dans cette partie de l'estuaire.

## **2.A.3 Pollution métallique historique et actuelle**

Bien qu'il soit considéré comme l'un des estuaires les moins industrialisés d'Europe (Abril et al., 2002), l'estuaire de la Gironde est connu pour sa pollution polymétallique notamment en Zn, Cd et Cu dont la source est localisée près de 350 km en amont, au niveau du bassin versant de Decazeville en Aveyron (Latouche 1988, 1992 ; Blanc et al., 1999). Cette contamination métallique a été mise en évidence en 1979 dans le cadre de la surveillance de la

qualité des eaux côtières réalisé par le Réseau National d'Observation (RNO) de la qualité du milieu marin. En effet, les concentrations en Cd dans les moules et les huîtres de l'estuaire dépassaient 16 fois la norme fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) fixée jusqu'à 2001, à 10 µg/g. Cette constatation a eu pour conséquence de classer l'estuaire en zone « D » interdisant tout ramassage ou production de bivalves. La source de cette pollution localisée dans l'Aveyron est liée aux activités de retraitement des minerais de zinc de la Société des Mines et de Fonderie « Vieille Montagne ». Malgré l'arrêt de cette activité depuis 1987 les nombreux dépôts issus de cette activité lors du dernier siècle sont lessivés par les eaux de pluie et contribuent à des flux de Cd compris entre 0,5 et 6,2 tonnes par an pour la période 1999-2006, avec une nette tendance à la diminution en raison des efforts entrepris par l'usine pour confiner et retraiter les déchets. Au-delà de ces apports directs, les nombreux barrages présents sur le Lot ont piégé des quantités importantes de métaux issus du bassin versant de Decazeville (Audry et al., 2004) représentant une source mobilisable lors des épisodes de crue (Coynel et al., 2007). L'estuaire reçoit également les apports métalliques naturels issus du lessivage de nombreux gîtes métallifères et d'anciennes zones d'extraction et de traitement de minerais dans les Pyrénées et dans le Massif Central (Schäfer et Blanc, 2002 ; Masson et al., 2006). En termes de rejets domestiques, il est probable que la ville de Bordeaux et son agglomération (~900 000 habitants) puissent représenter une source non négligeable d'apports métalliques ayant un impact sur l'estuaire de la Gironde. La viticulture est très présente sur la partie aval de la Garonne, de la Dordogne et de l'estuaire de la Gironde et peut être considérée comme une source majeure de métaux comme le Cu ou le Zn (Masson et al., 2006). En effet, l'utilisation de fongicides à base de sulfates de cuivre et communément appelée « Bouillie Bordelaise » est fortement utilisée sur les vignes. Tessier (2002) estime que près de 36000 t de Cu sont utilisées sur les vignes françaises.

#### **2.A.4 Apports en eau et particules**

La Gironde reçoit principalement les apports de la Garonne, de la Dordogne et de l'Isle (Figure 2 - 1). Les débits journaliers sont centralisés par la Direction Régionale de l'Environnement (DIREN) et le Port Autonome de Bordeaux (PAB). Les banques de données sont acquises depuis 1913 à La Réole pour la Garonne, depuis 1898 à Pessac pour la Dordogne et depuis 1972 pour l'Isle à Coutras (2 km en amont de Guîtres). Les débits moyens annuels entre 1959 et 2006 sont compris entre 302 m<sup>3</sup>/s (2005) et 880 m<sup>3</sup>/s (1994) pour la Garonne, entre 216 m<sup>3</sup>/s (1989) et 477 m<sup>3</sup>/s (1960 pour la Dordogne (Figure 2 - 2), ce qui

représente une moyenne interannuelle de 610 m<sup>3</sup>/s pour la Garonne et 330 m<sup>3</sup>/s pour la Dordogne. Pour l'Isle, les débits annuels moyens s'échelonnent entre 24 m<sup>3</sup>/s en 1990 et 106 m<sup>3</sup>/s en 1994, pour une moyenne interannuelle de 64 m<sup>3</sup>/s pour la période 1972-2002. En général les débits moyens de la Garonne sont toujours supérieurs à ceux de la Dordogne avec un rapport compris entre 1,25 et 2,89 pour une moyenne de 1,84. En ce qui concerne l'Isle elle ne représente en moyenne que seulement 6% de la somme des débits moyens annuels de la Garonne et de la Dordogne. Afin de pouvoir comparer les cours d'eau entre eux, il convient de calculer les débits spécifiques annuels qui sont le rapport entre le débit annuel moyen et la superficie du bassin versant (Coynel, 2005). Ces débits spécifiques sont compris entre 16 et 24 L/s/km<sup>2</sup> pour la Dordogne, 7 et 12 L/s/km<sup>2</sup> pour l'Isle et entre 7 et 11 L/s/km<sup>2</sup> pour la Garonne.

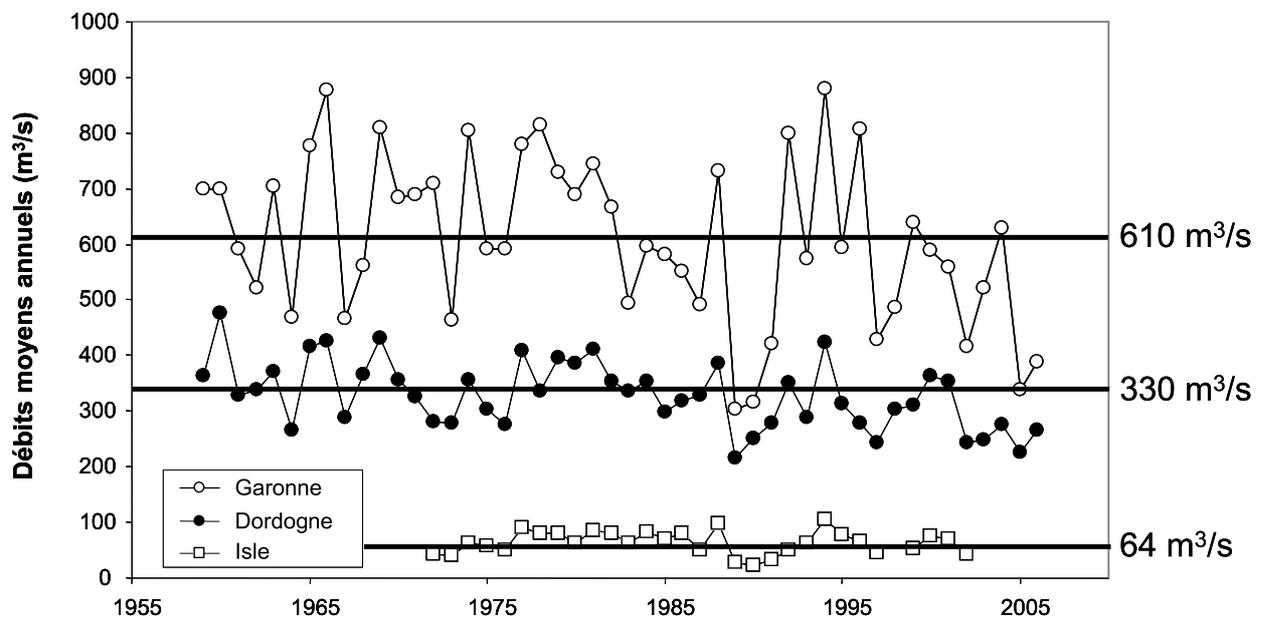


Figure 2 – 2 : Débits moyens annuels entre 1959 et 2006 de la Garonne et de la Dordogne et entre 1972 et 2002 pour l'Isle.

Pour la période 1990-2007, la Gironde a reçu une quantité comprise entre 18 km<sup>3</sup> (2005) et 41 km<sup>3</sup> (1994) d'eau par an, pour une moyenne de 27 km<sup>3</sup> (Figure 2 - 3). Depuis 1997, la Gironde n'a jamais reçu plus de 30 km<sup>3</sup> d'eau par an et pour les trois dernières années (2005 à 2007), les flux hydriques sont inférieurs à 21 km<sup>3</sup>.

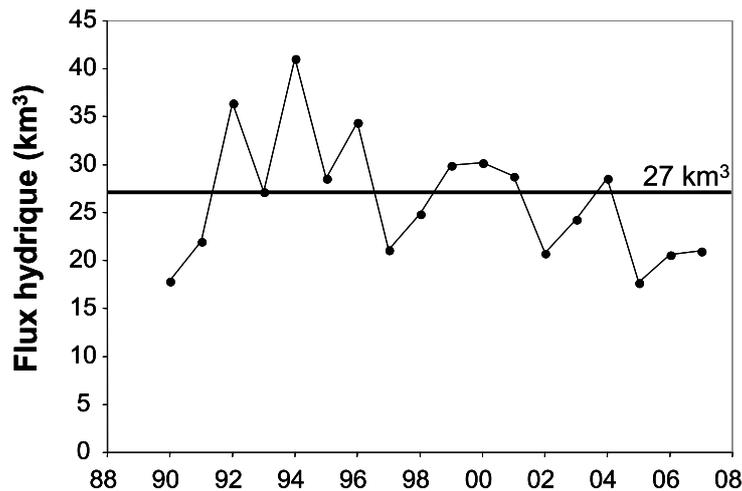


Figure 2 – 3 : Flux hydriques annuels de l’estuaire de la Gironde entre 1990 et 2007

Les MES apportées au sein de l’estuaire proviennent essentiellement de l’érosion des sols du bassin versant, des berges et du fond des rivières. Le suivi des flux en particules est primordial dans la quantification des flux de polluants (organiques ou métalliques) en raison de leur association avec les phases solides. Afin d’estimer les flux de MES, des prélèvements réguliers sont nécessaires afin d’estimer de manière correcte le flux de particules annuel. Les données obtenues à partir d’observations à long terme par Coynel et al. (2004) ont permis d’évaluer et d’optimiser la fréquence d’échantillonnage adaptée. A titre d’exemple, pour des cours d’eau comme la Garonne, l’échantillonnage des MES doit être effectué au moins tous les trois jours pour pouvoir estimer de façon fiable les flux annuels de MES (erreur inférieure à 20%). Depuis 1992, les concentrations en MES de la Garonne, Dordogne et Isle ont été étudiées montrant des concentrations moyennes de 37 mg/l pour la Garonne, 24 mg/l pour la Dordogne et 18 mg/l pour l’Isle et montrent en général une évolution des concentrations qui suit globalement celle des débits. Les flux annuels des MES sont calculés en utilisant l’équation suivante (Blanc et al., 1999 ; Schäfer et al., 2002) :

$$F_{MES} = \sum_{i=1}^{365} Q_i \times [MES]_i$$

Où  $Q_i$  et  $[MES]_i$  représentent le débit et la concentration en MES du jour  $i$  de l’année. Avec les débits et les concentrations en MES les plus importantes, la Garonne est le plus important des tributaires de la Gironde en termes d’apports en MES (Tableau 2 - 1). Malgré les variations hydrologiques, il semble que les contributions relatives en MES de ces trois rivières soient relativement constantes. Toutefois, les variations interannuelles des flux de MES de chaque cours d’eau restent importantes en fonction des conditions hydrologiques. Les flux de

MES dépendent de la succession des conditions hydrologiques mais surtout de l'intensité et du nombre de jours de crue dans une année. En effet, des années peuvent présenter un même débit annuel moyen (2005 et 2006 : 337 et 387 m<sup>3</sup>/s) tout en présentant des flux annuels de MES très différents (0,2 et 0.9 Mt), en raison de l'absence de crues pour l'année 2005. L'année 2003 a présenté par exemple un flux très important de MES sur la Garonne (2,66 Mt) en relation avec la crue cinquantennale du Lot, affluent majeur de la Garonne (Coynel et al., 2005).

	Garonne		Dordogne		Isle	
	Q moyen (m <sup>3</sup> /s)	Flux MES (Mt/an)	Q moyen (m <sup>3</sup> /s)	Flux MES (Mt/an)	Q moyen (m <sup>3</sup> /s)	Flux MES (Mt/an)
1999	638	1,73	311	0,22	52,0	0,05
2000	590	1,77	364	0,51	74,5	0,08
2001	558	1,00	354	0,58	71,4	0,07
2002	415	0,87	244	0,23	42,6	0,03
2003	521	2,66				
2004	628	1,22				
2005	337	0,23				
2006	387	0,90				
2007	666	0,87				

Tableau 2 - 1 : Flux annuels de MES entrant dans l'estuaire de la Gironde via La Garonne, la Dordogne et l'Isle et débits annuels moyens (d'après Masson, 2007, modifié).

### 2.A.5 Expulsion des particules dans la zone côtière

Les particules apportées dans l'estuaire de la Gironde ont un destin intimement lié aux conditions hydrologiques du système. Dans un premier temps, les particules vont intégrer le bouchon vaseux dont la masse est estimée à 4 à 6 Mt (Jouanneau et al., 1990) et au sein duquel elles vont suivre la migration de ce dernier. Puis elles intègrent le sédiment ou migrent progressivement en aval de l'estuaire avec une vitesse de déplacement plus ou moins importante selon les débits, sachant que leur temps de résidence moyen dans l'estuaire est estimé à environ 2 ans (Castaing, 1981). Pour finir, une partie est expulsée au niveau de l'embouchure de la Gironde entre la Pointe de Grave et Royan par deux passes principales, séparées par le plateau rocheux de Cordouan. Les particules vont être expulsées dans la zone littorale de deux façons (Figure 2 - 4) : par une couche néphéloïde de surface qui forme le « panache turbide » de la Gironde et par une couche néphéloïde de fond (Weber et al., 1991 ; Ruch et al., 1993).

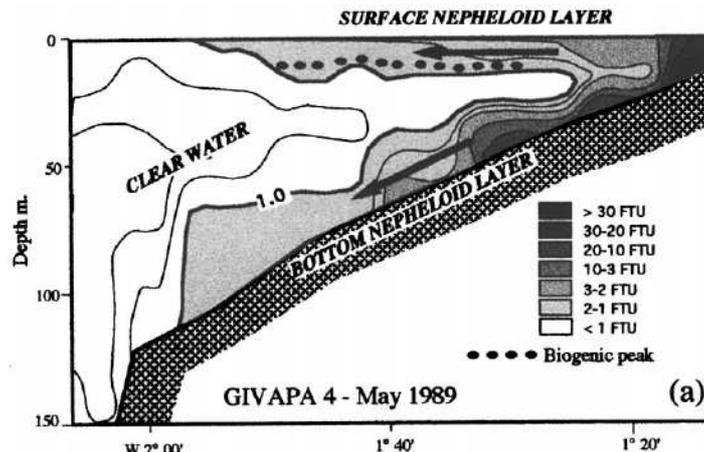


Figure 2 – 4 : Représentation simplifiée de la répartition de la turbidité au large de l’estuaire de la Gironde lors d’une crue (d’après Jouanneau et al., 1999).

Froidefond et al. (1998) ont montré que l’épaisseur du panache de surface est comprise entre 5 et 15 m et que lors des périodes d’étiage le panache de surface est peu étendu alors que la couche de fond est plus importante. En revanche, lors de périodes de crue le panache turbide est bien étendu au niveau du plateau continental et la couche de fond l’est encore plus. Cette étude a montré que l’importance du panache turbide ne semble pas être en relation directe avec le débit de l’estuaire mais plutôt avec les coefficients de marée. En général, le panache présente une superficie comprise entre 200 et 600 km<sup>2</sup> et les résultats ont mis en évidence que le vent jouait un rôle majeur dans l’étendue, la position et l’orientation du panache turbide sauf lors d’une expulsion importante engendrant un courant de densité. Six orientations majeures ont été définies pour le panache turbide de l’estuaire de la Gironde (Figure 2 - 5). Toutefois les observations réalisées par Froidefond et al. (1998) sur 110 images satellites en 1992 et en 1993, ont révélé que les panaches turbides étaient en majorité orientés vers le NW ou WNW. Ces orientations seraient le résultat de courants de densité associés au vent d’ouest dominants.

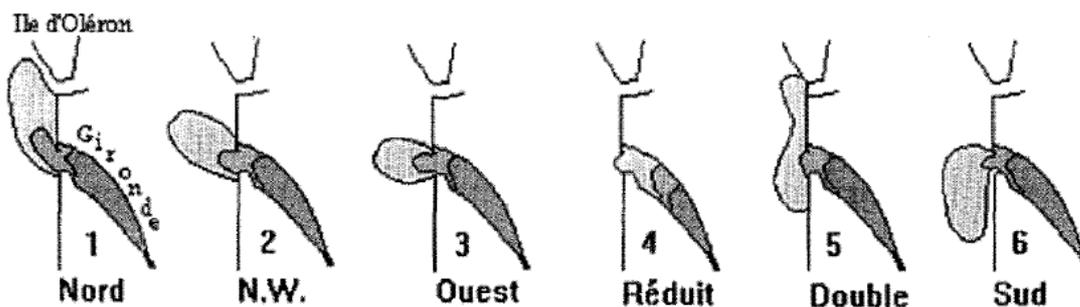


Figure 2 - 5 : Principales orientations du panache de la Gironde d’après les données satellites de 1992 et 1993 (d’après Froidefond et al., 1998).

Les courants de surface ont une circulation résiduelle qui est plutôt dirigée vers le nord alors qu'ils sont plutôt dirigés vers l'ouest et le sud pour les courants de fond. La présence de gyres en hiver et au début du printemps empêcherait un transport des eaux vers le large. Pour les eaux du fond, il existe une circulation saisonnière : vers le sud l'été et l'automne, et vers le nord l'hiver et le printemps (Jouanneau et al., 1999). Selon Jouanneau (1982) et Castaing (1981), la quantité de particules expulsées par les deux couches néphéloïdes de la Gironde sur la zone littorale serait comprise entre 0,5 Mt et 1,5 Mt par an, ce qui est réaliste puisque ces estimations sont proches de la masse de MES qui est apportée annuellement par la Garonne et la Dordogne. Cette association entre les différentes orientations du panache, les couches de surface et de fonds et les vents a eu pour résultat de favoriser deux zones de décantation des particules sur le proche plateau continental pour former la vasière ouest Gironde (West Gironde Mud Patch : WGMP) et la vasière sud Gironde (Sud Gironde Mud Patch) (Allen et Castaing, 1977 ; Figure 2 - 6).

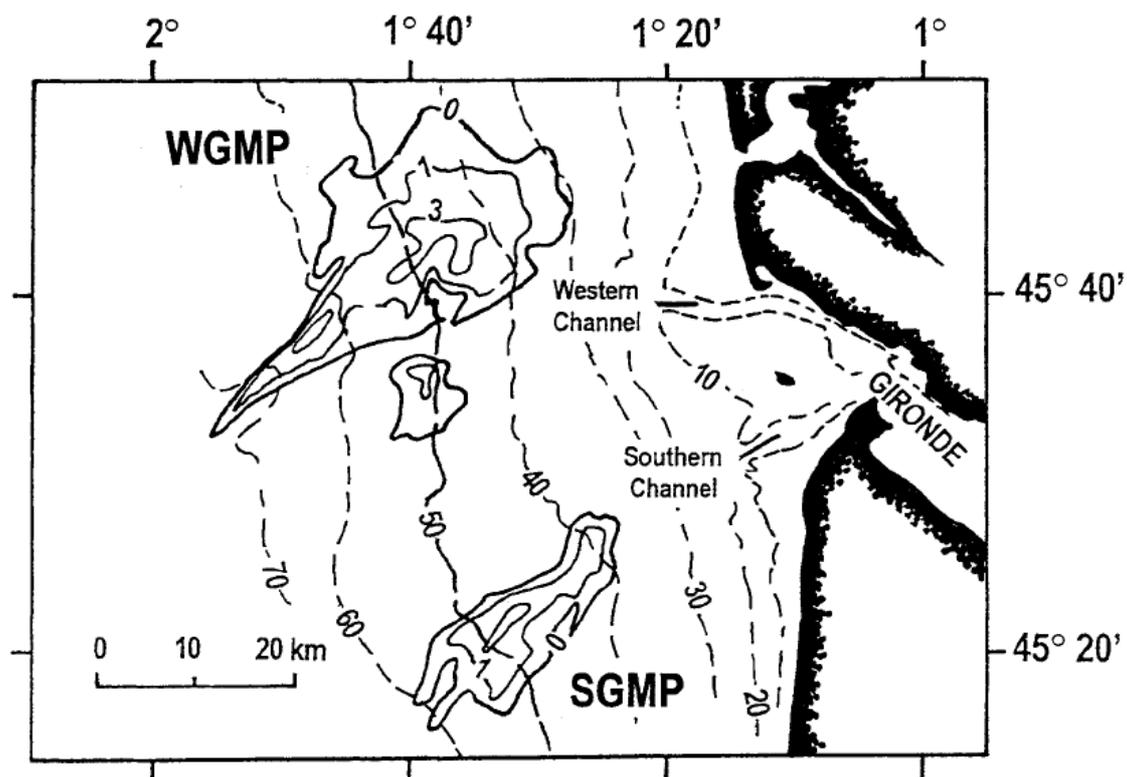


Figure 2 - 6 : Localisation de la vasière ouest Gironde (WGMP) et de la vasière sud Gironde (SGMP) sur le plateau continental (d'après Allen et Castaing, 1977).

Ces deux vasières sont présentes sur des fonds compris entre 30 et 75 m. L'épaisseur de leurs dépôts sont d'environ 4 m pour la vasière ouest Gironde et 2 m pour la vasière sud Gironde. Ces dépôts représentent une surface de 530 km<sup>2</sup> pour WGMP et 50 km<sup>2</sup> pour SGMP

et une masse de sédiments secs d'environ 387 Mt et 37 Mt, respectivement (Jouanneau et al., 1999). En utilisant le  $^{210}\text{Pb}$ , Lesueur et al. (2001) ont reporté des taux de sédimentation compris entre 0,1 et 0,5 cm par an, les taux d'accumulation les plus forts étant situés au centre de la vaseière ouest Gironde. Ceci représente des taux d'accumulation de matériel fin compris entre 50 et 400  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ . Les travaux de Weber et al. (1991) et Parra et al. (1998) ont montré que les particules des vaseières étaient bien le résultat d'une ségrégation des particules issues de la Gironde. Lesueur et al. (2001) estiment que près d'un tiers du flux total annuel en particules de la Gironde serait piégé dans ces deux vaseières, ce qui est en accord avec les premiers résultats obtenus par Jouanneau et Weber (1989) avec 30% et Lesueur (1992) avec 27%. Environ 73% des particules seraient captées dans la vaseière Ouest Gironde et 21% dans la vaseière sud. En revanche, quel est le devenir des deux tiers restant des particules expulsées par la Gironde ? Lesueur et al. (2001) supposent qu'elles s'accumulent sur les côtes internes de Charente (Baie de Marennes Oléron) ou plus au nord-ouest au-delà du plateau continental à plus de 2000 m de profondeur (Jouanneau et al., 1999). Par le biais de modèles 3D, Hermida et al. (1998) et Lazure et Jegou (1998) ont montré que, lors des crues, les eaux estuariennes de la Gironde engendrent une circulation de densité vers l'ouest et qui est ensuite déplacée vers le nord par géostrophie longeant ainsi la côte ouest de l'île d'Oléron et de l'île de Ré. Différentes études suggèrent une possible influence des eaux girondines sur les eaux de la Baie de Marennes Oléron (Heral et al., 1983 ; Gonzales et al., 1991 ; Boutier et al., 1998). Boutier et al. (2000) ont simulé la distribution de la salinité du panache de la Gironde montrant une désalure des eaux au niveau du Pertuis d'Antioche engendrée par les eaux de la Gironde. Toutefois, la qualification et la quantification des échanges entre les deux systèmes restent peu documentées.

## **2.B La Charente**

Le système fleuve-estuaire de la Charente représente une composante essentielle du bilan en eau et en particules du système de la Baie de Marennes Oléron. Cependant, le continuum rivière-estuaire de la Charente est largement sous-documenté d'un point de vue scientifique, que ce soit en terme de résultats sédimentologiques, hydrologiques, biologiques ou bien géochimiques en comparaison avec la multitude d'études qui ont été réalisées sur l'estuaire de la Gironde.

## 2.B.1 Généralités

Le bassin versant de la Charente (Figure 2 – 7 ; Figure 2 - 12) représente une surface d'environ 10 000 km<sup>2</sup>, et s'étale sur 3 régions, Poitou-Charentes, Aquitaine et Limousin (Bry et Hoflack, 2004). La Charente prend sa source à Chéronnac dans le Limousin et s'écoule sur près de 380 km. Sa course se termine au Nord du Bassin de Marennes Oléron par un estuaire et une embouchure bordée au Sud par l'île Madame et au Nord par l'île d'Aix. Ce bassin présente la particularité d'être très plat avec près de 60% de sa surface compris entre 100 m d'altitude et le niveau de la mer. C'est donc un fleuve qui présente une pente très faible, de 5 cm/km entre Cognac et l'océan. Le bassin peut être divisé en trois zones géologiques contrastées (Bry et Hoflack, 2004) :

- la Charente amont (en amont d'Angoulême): représentée par des terrains métamorphiques à l'extrémité Est, la Charente présente deux barrages permettant de maintenir une alimentation en eau dans la partie amont du fleuve lors des étiages prononcés. Dans cette partie, La Tardoire est le principal affluent de la Charente traversant un bassin karstique (karst de la Rochefoucauld) au sein duquel les eaux disparaissent pour réapparaître à la résurgence de la Touvre au niveau d'Angoulême (Figure 2 - 7).

- la Charente aval, entre Angoulême et Saintes (Figure 2 - 7): son bassin versant est représenté par des formations quaternaires et la Charente reçoit les apports d'un grand nombre d'affluents comme l'Antenne, la Seugne et le Né dont les débits restent toutefois assez faibles (débits moyens annuels < 10 m<sup>3</sup>/s).

- la troisième et dernière partie est la Charente estuarienne ou littorale, en aval de Saintes (Figure 2 - 7) : son bassin versant draine des roches sédimentaires calcaires (Jurassique au nord du fleuve et Crétacé au Sud). Cette partie de l'estuaire présente une particularité. Au niveau du méandre de St Savinien un bief a été réalisé pour faciliter la navigation en raison d'un haut fond. Au centre de ce by-pass se trouve un barrage éclusé. La position de ce barrage au sein de cet estuaire associé à une ouverture de l'écluse (lors de coefficients supérieurs à 70) pour éviter que la structure ne cède, a eu pour effet de piéger une quantité très importante de sédiments en amont du barrage, réduisant la section mouillée et engendrant d'importantes inondations lors des crues hivernales. Dans cette zone, le seul affluent de la Charente est représenté par la Boutonne. Sa confluence se situe entre St

Savinien et Tonny Charente et présente un débit annuel moyen inférieur à  $10 \text{ m}^3/\text{s}$  qui est régulé en aval par l'écluse de Carillon empêchant la remontée des eaux salées et permettant ainsi l'irrigation des cultures (Bry et Hoflack, 2004). Entre la confluence de la Charente et de la Boutonne et la Baie, se situe un canal qui débute sur la rive gauche de la Charente et qui dérive une partie des eaux de la Charente en direction de la Seudre. Les eaux du canal s'écoulent de la Charente vers la Seudre et reçoivent les eaux de l'Arnoult. Le but de ce canal étant de maintenir une réserve en eau douce pour les 10 000 km de canaux présents au sein des 70 000 ha de marais littoraux (EPTB Charente, 2004).

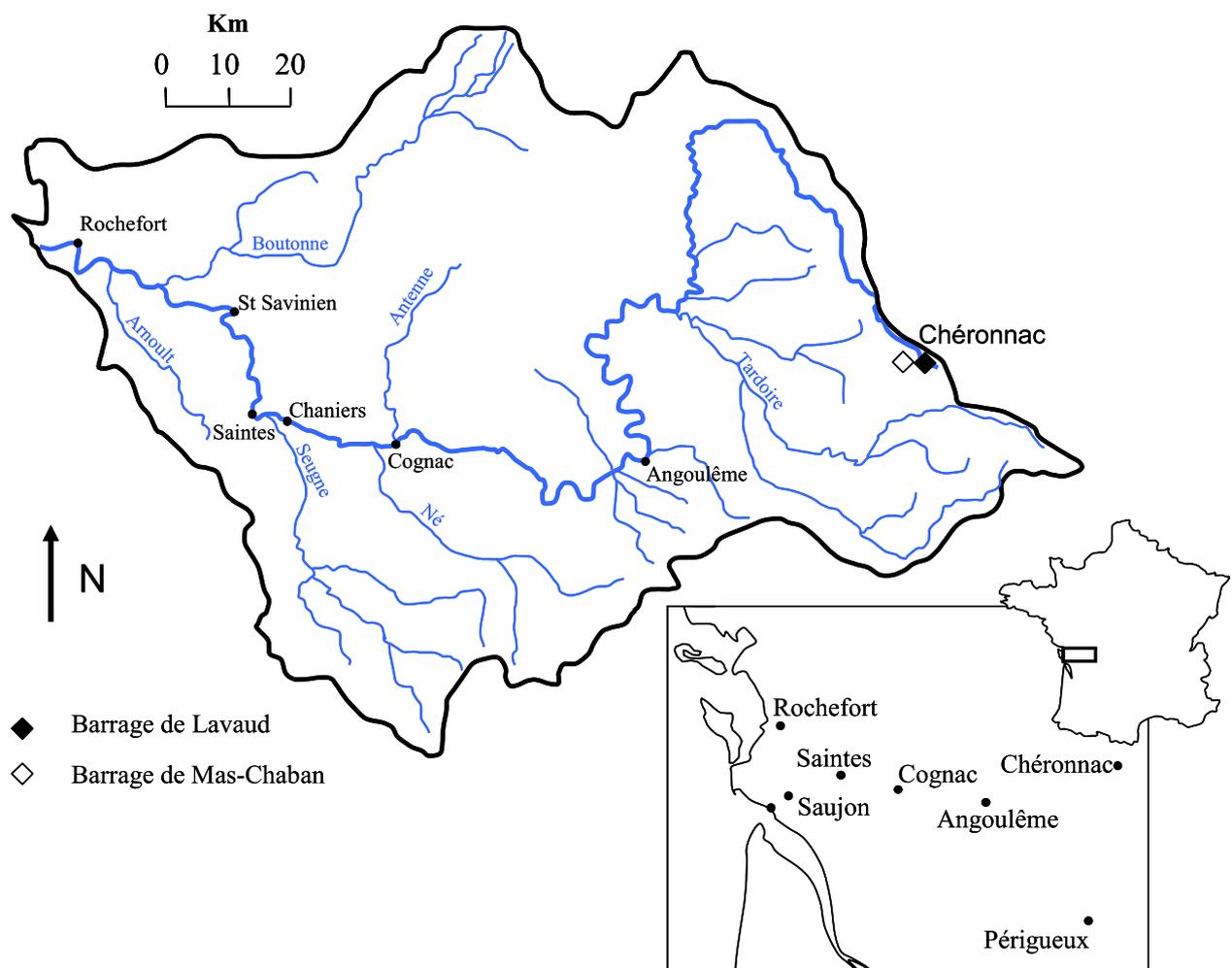


Figure 2 - 7 : Localisation et hydrologie du bassin versant de la Charente.

## 2.B.2 Géologie

La géologie du bassin versant est intimement liée à la géologie de la Région Poitou Charente. Cette région est en relation avec la formation du Massif Armoricain et du Massif Central. Entre ces deux massifs se situe une zone surélevée passant par Parthenay et l'Isle Jourdain, qui est nommé le seuil du Poitou. Cette surélévation était un haut fond marin il y a 230 millions d'années (début secondaire) et séparait la France en deux bassins sédimentaires : le bassin Parisien et le bassin Aquitain (SIR, Système d'Information Régional). Les nombreuses failles soulignent l'orientation NO-SE de ce haut fond (Figure 2 - 8). Ainsi le bassin versant de la Charente se situe essentiellement sur des formations du secondaire. Toutefois, nous notons la présence de formations primaires sur la partie la plus amont à l'extrémité Est du bassin versant de la Charente, représentées par des roches plutoniques (Granites et Leucogranites) et des roches métamorphiques (schistes et granites d'anatexie). Le reste du bassin versant est représenté par des formations du Jurassique situées au Nord de la Charente constituées de grands bancs calcaires à faciès variés et des formations Crétacé au Sud formées par des argiles, sables, craies et argiles de décalcification. Sur la partie littorale, au niveau des marais se trouvent des dépôts fluvi-marins ayant formé le calcaire de « brie » (BRGM, 1996).

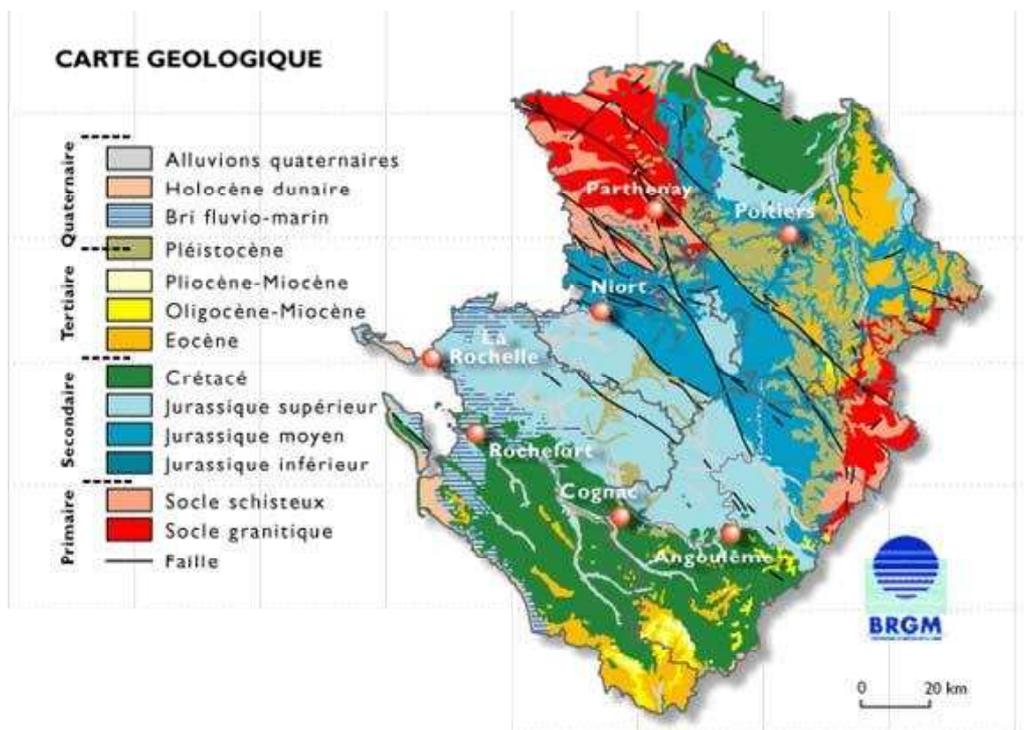


Figure 2 - 8 : Géologie de la région Poitou Charente (BRGM, 1996).

### 2.B.3 Hydrologie

Les données hydrométriques (fournies par la DIREN Poitou Charente) à Chaniers au niveau du pont de Beillant sont valables depuis 2004. Cependant, certaines données sont manquantes pour certaines périodes correspondant en général à des périodes d'étiage (débits inférieurs à  $10 \text{ m}^3/\text{s}$ ) pour lesquelles les mesures ne sont pas valables. Ce site est localisé 2 km en amont de Saintes et ne subit pas, même en étiage prononcé, les effets de l'onde de la marée. Ce site est donc la localisation de référence pour intégrer au maximum les différents flux d'eau, de particules ou de contaminants engendrés par le bassin versant de la Charente en direction de la partie « Charente estuarienne ». A ce niveau, seul le sous bassin versant de la Seugne n'est pas intégré, mais son débit mesuré à Saint-Seurin-de-Palenne ne représente qu'en moyenne seulement 8% du débit journalier de la Charente à Chaniers. Les débits moyens annuels de la Charente pour 2005, 2006 et 2007 sont de 31, 65 et  $75 \text{ m}^3/\text{s}$  respectivement. Le débit annuel moyen de 2005 doit cependant être considéré comme une valeur approchée en raison de l'absence de données pour la période estivale (juillet-août). Cette année a d'ailleurs été exceptionnelle en terme de flux hydrique, puisqu'il n'y pas eu de crue de toute l'année, et le débit a toujours été très bas avec des débits ne dépassant pas les  $60 \text{ m}^3/\text{s}$ . Cette constatation est en relation avec celles effectuées sur la Garonne en 2005, qui témoignent d'une année exceptionnellement sèche. A titre de comparaison, la Garonne représente près de 11, 6 et 5 fois le débit de la Charente pour les années 2005, 2006 et 2007. Outre l'année exceptionnelle de 2005, les débits journaliers moyens de la Charente sont compris entre  $30 \text{ m}^3/\text{s}$  (printemps et l'été) et  $600 \text{ m}^3/\text{s}$  en périodes de crues. Sachant que la base de données à Chaniers est insuffisante pour calculer une moyenne interannuelle des débits, la base de données de Jarnac situé 35 km en amont de Chaniers a été utilisée depuis 2002 (Figure 2 - 9). La moyenne interannuelle des débits à Jarnac entre 2002 et 2007 ( $39 \text{ m}^3/\text{s}$ ) est très proche de la moyenne interannuelle des débits pour la période 2005 à 2007 ( $42 \text{ m}^3/\text{s}$ ). Audry et al. (2004) considèrent que l'existence de crues sur la Garonne lorsque le débit est 2,5 fois supérieur à la moyenne interannuelle ( $1500 \text{ m}^3/\text{s}$  pour la Garonne). En appliquant cette méthode avec la Charente à Chaniers,  $150 \text{ m}^3/\text{s}$  est considéré comme un débit de crue. De la même manière, Audry et al. (2004) estiment qu'un débit 1,5 fois inférieur à la moyenne interannuelle peut être considéré comme un débit d'étiage ( $430 \text{ m}^3/\text{s}$  pour la Garonne). Ceci correspond à un débit d'environ  $40 \text{ m}^3/\text{s}$  pour la Charente. Excepté pour 2005, année pour laquelle aucune crue n'a été enregistrée, nous pouvons noter une tendance hydrologique caractérisée par une période humide entre novembre et mai et une période

d'étiage de mai à octobre (Figure 2 - 9). A la station de Chaniers, les débits mesurés prennent en compte près de 7410 km<sup>2</sup> (75%) de la superficie totale du bassin versant de la Charente (Hydro, Eau France, DDE Charente Maritime). Avec seulement trois années de recul pour la Charente à cette station, les débits spécifiques sont compris entre 4 l/s/km<sup>2</sup> et 10 l/s/km<sup>2</sup>. Ces valeurs sont légèrement plus faibles que celles obtenues par Masson (2007) sur l'Isle (7 à 12 l/s/km<sup>2</sup>) ou la Garonne (7 et 11 l/s/km<sup>2</sup>) et bien plus faibles que celles de la Dordogne (16 à 24 l/s/km<sup>2</sup>). Ces plus faibles valeurs peuvent vraisemblablement être expliquées d'une part en raison du faible dénivelé de la Charente (5cm/km) et d'autre part en raison de la lithologie du bassin versant qui est représentée essentiellement par des roches calcaires, ayant engendré de vastes systèmes de karst au sein desquels disparaît une grande partie des eaux de surface.

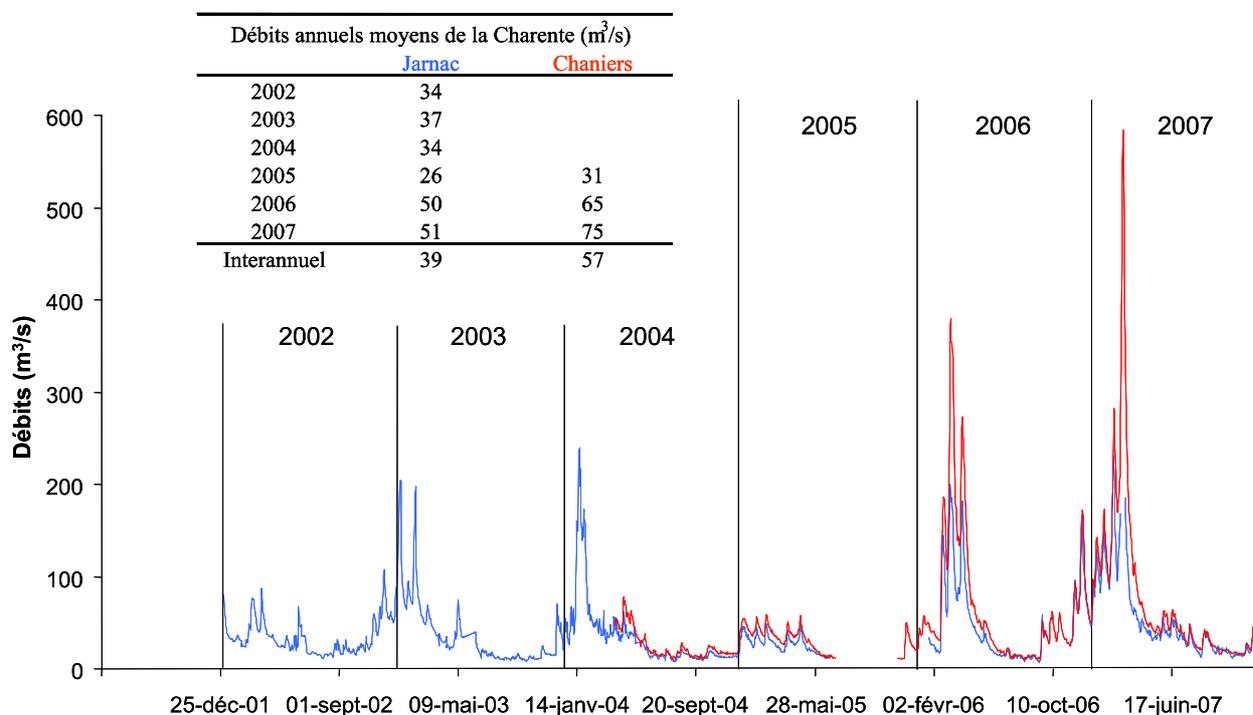


Figure 2 - 9 : Débits journaliers, annuels et interannuels de la Charente à Jarnac et à Chaniers.

La Charente présente deux barrages situés très en amont sur le bassin versant. Celui de Lavaud construit en 1994 et celui de Mas-Chaban datant de 1999 (Figure 2 - 7). Ces deux réservoirs représentent une capacité de 10 Mm<sup>3</sup> pour Lavaud et 14,2 Mm<sup>3</sup> pour Mas-Chaban (Bry et Hoflack, 2004) soit environ 0,5% du volume d'eau annuel moyen apporté par la Charente. Ces réservoirs ont pour but de maintenir des débits d'étiage jusqu'à Angoulême. De nombreuses retenues de tailles nettement moins importantes sont également présentes en aval d'Angoulême. Elles sont remplies par pompage lors des hautes eaux et sont utilisées pour irriguer les cultures lors des basses eaux. Les nappes alluviales de la Charente sont peu

épaisses et leur régime est fortement influencé par le cours d'eau (Bry et Hoflack, 2004). Lors des périodes de sécheresse, ces nappes superficielles sont beaucoup plus fragiles que les nappes profondes mais se rechargent beaucoup plus facilement en période humide (Bry et Hoflack, 2004). Sur la partie estuarienne, entre Saintes et l'embouchure, la Charente présente de nombreux méandres et reçoit les apports de la Boutonne dont le débit représente en moyenne 7% du débit annuel moyen. L'estuaire de la Charente présente sur sa partie aval des marais littoraux d'une superficie de près de 20 000 ha. Ces marais situés en grande partie au nord de la Charente sont constitués de prairies hygro-mésophiles entrelacées d'un système complexe de lagunage.

#### **2.B.4 Occupation des sols**

Le bassin versant de la Charente est caractérisé par une importante activité agricole, avec une surface agricole utilisée de 750 000 ha, soit près de 75% de la surface du bassin versant (AGRESTE, 2001). Malgré une nette diminution du nombre d'exploitations (30 000 à 20 000 entre 1988 et 2000), la superficie des surfaces agricoles utilisées a augmenté en moyenne de 50% (AGRESTE, 2001). L'élevage est en net recul et l'agriculture intensive représente donc l'activité principale sur le bassin versant de la Charente. L'agriculture est représentée en grande partie par les grandes cultures et la viticulture. La culture du blé (20% de la surface agricole utilisée) est la plus importante des superficies suivi par le maïs (13%), le tournesol (11%), la vigne (9%), l'orge (7%), le colza (4%), le pois (1%) et l'avoine (1%). Près de 83% de l'irrigation est utilisée pour le maïs (BD Carthage). Cette céréale demande un volume d'eau compris entre 1500 et 2500 m<sup>3</sup>/ha (avril à mai) en fonction des conditions météorologiques soit environ 77% du volume total moyen en eau apporté par la Charente sur cette même période. Ceci représente une consommation excessive en eau, surtout en période d'étiage d'autant plus que la Charente est un fleuve pour lequel les étiages sont très sévères. L'association d'un système facilement déficitaire en eau avec une pression importante agricole en termes de demande en eau pose un réel problème pour la partie aval du bassin dont les besoins sont également essentiels à la conchyliculture. Ainsi sur le bassin, règne un conflit permanent entre l'agriculture en amont et les ostréiculteurs en aval pour la demande en eau.

## 2.B.5 Sources de pollution

La Charente est confrontée à de fortes teneurs en nitrates (jusqu'à 29 mg/l) qui sont responsables de phénomènes d'eutrophisation (EPTB Charente, 2003). Ces fortes teneurs (proches de celles retrouvées en Bretagne, Ifremer, 2003) sont à mettre en relation avec l'intensification de l'agriculture sur la partie moyenne et basse du bassin. Les travaux de Munaron (2004) ont montré que la Charente présentait des niveaux de concentrations en pesticides qui pouvait être nocifs pour la biota et qu'elle nécessitait pour certaines périodes de l'année un traitement obligatoire des eaux en vue de leur potabilisation. Ces travaux ont également montré qu'en termes d'apports en herbicides, les périodes d'épandages sont des périodes à risques lorsque les niveaux de saturation en eau des sols sont élevés et dès lors qu'un évènement pluvieux se produit. Ainsi, en mai 2001 près de 400 kg d'herbicides ont été apportés à l'estuaire en seulement un mois (Munaron, 2004). De plus, ces résultats ont montré que le gradient de salinité de la Charente était une zone au sein de laquelle certains pesticides (diuron, therbuthylazine, simazine) ne suivaient pas une droite dilution classique, témoignant de processus de transformations affectant ces molécules (Munaron, 2004).

Sur le bassin versant de la Charente et au niveau du littoral charentais, plusieurs sites sont susceptibles d'apporter des polluants ou métaux traces. Le suivi des rejets se fait surtout au niveau des usines ayant des rejets importants. Ainsi, il est très difficile de connaître les rejets des petites et moyennes industries qui ne sont pas soumises à un contrôle de l'Etat. Voici les quelques usines du bassin dont les rejets sont plus ou moins identifiés avec les niveaux de leurs rejets pour l'année 2003 (DRIRE, 2003).

- Rhodia Electronics et Catalysis (La Rochelle), rejette près de 2000 t/an d'azote et 11 t/an de phosphore après traitement en station d'épuration interne. Ils rejettent également l'équivalent de 248 kg/an de zinc, 201 kg/an de cuivre, 10 kg/an de cadmium et 0,8 kg/an de mercure.

- Otor Papeterie (St Michel), rejette principalement des matières en suspension (120 t/an).

- Saft RBS (Nersac) rejette environ 23 kg/an de cadmium.

- Angoulême traitement de surface (Angoulême) rejetterait 38 kg/an de nickel et 50 kg/an de zinc

Une autre source potentielle de métaux traces suggérée par l'Agence de l'Eau Adour Garonne et la DRIRE concerne le site de fabrication d'engrais de la SECMA à Tonnavy

Charente, juste en amont de Rochefort sur la rive droite de l'estuaire. En effet, ce site était anciennement occupé par une usine de retraitement de minerais de zinc dont l'activité au début de ce siècle aurait éventuellement engendré une importante quantité de déchets contaminés. Des premiers résultats de concentrations en métaux traces et notamment en Cd relevées dans des fossés de ce site lors d'une crue (7 mars 2007) ont montré des teneurs comprises entre 1,3 et 140  $\mu\text{g/l}$  soit près de 30 à 4500 fois plus que ce que nous pouvons retrouver dans les eaux de surface de la Charente.

## 2.C La Baie de marennes Oléron et le marais de la Seudre

### 2.C.1 Le marais de la Seudre

La Seudre est un petit cours d'eau qui alimente dans sa partie Sud le bassin de Marennes Oléron. Elle draine un bassin versant 25 fois plus petit que celui de la Charente avec une surface d'environ 400 km<sup>2</sup> et est localisée au Sud du bassin versant de la Charente et au Nord de l'estuaire de la Gironde (Figure 2 – 10 ; Figure 2 - 12). Sa longueur totale est d'environ 65 km mais 20 km sont représentés par sa partie « estuarienne » en aval du barrage de Saujon. En amont de Virollet, la Seudre est un chenal superficiel qui alimente la nappe alors qu'en aval la nappe est drainée par la Seudre.

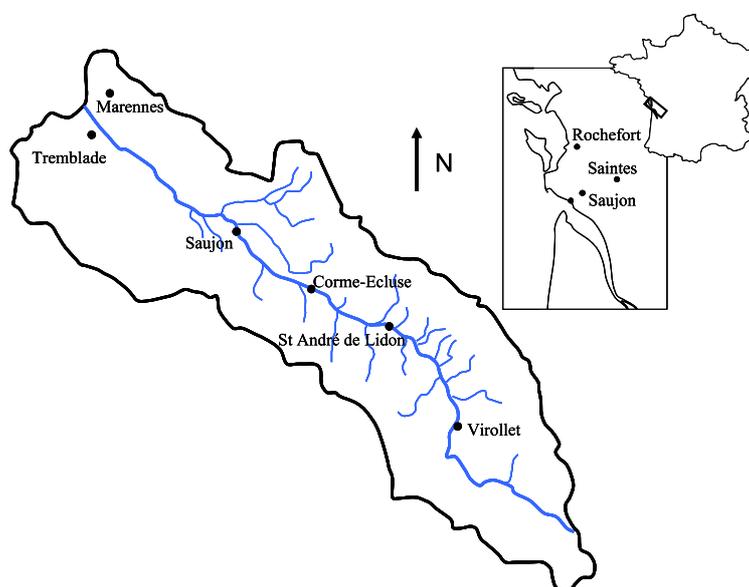


Figure 2 - 10 : Localisation et hydrologie du bassin versant de la Seudre.

La Seudre draine des formations Secondaire et Tertiaire représentées essentiellement par des calcaires. Son lit présente des faciès sableux, calcaires et tourbeux. Aujourd'hui, la Seudre présente un bilan sédimentaire positif (plus de sédiments érodés que de sédiments

déposés) provoquant un creusement progressif du socle rocheux. Les débits journaliers de la Seudre mesurés à Saint André de Lidon (bassin versant de 236 km<sup>2</sup>) varient entre seulement quelques litres par seconde lors des périodes d'étiage et environ 5 m<sup>3</sup>/s lors des saisons humides (Figure 2 - 11). Pour la période 2004-2007, les débits moyens annuels sont compris entre 0,12 et 0,75 m<sup>3</sup>/s ce qui représente 0,52 à 3,16 l/s/km<sup>2</sup> en termes de débits spécifiques, c'est-à-dire 3 à 8 fois plus faible que la Charente.

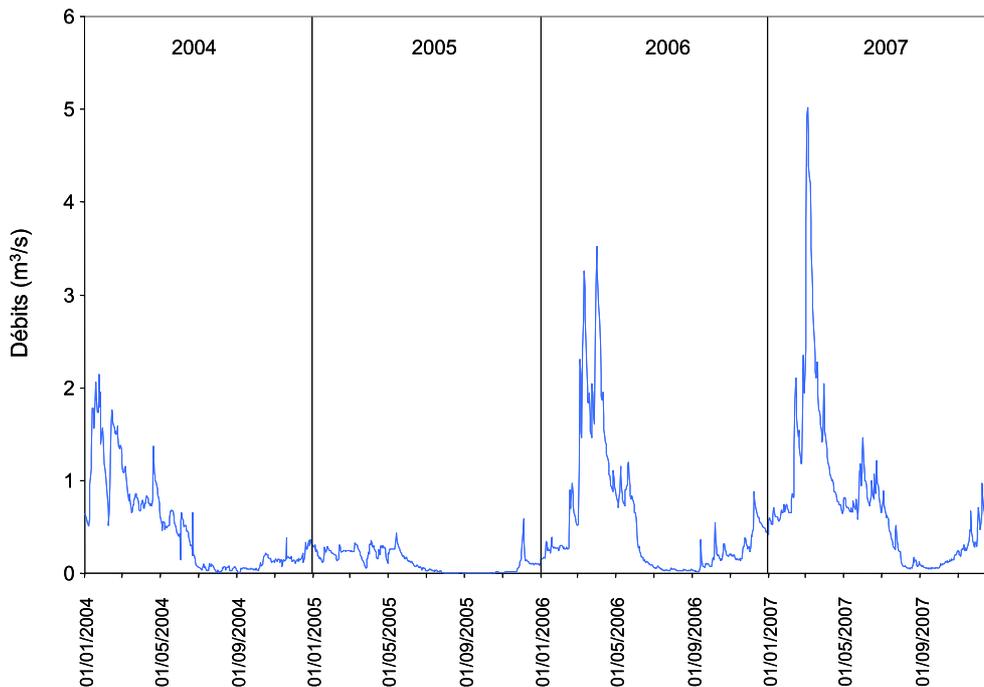


Figure 2 – 11 : Débits journaliers de la Seudre à St André de Lidon

Ces faibles apports hydriques associés à une perte karstique dans le bassin amont font que la Seudre maritime ne peut être considérée comme un estuaire mais plutôt comme un bras de mer colmaté latéralement par les marais. En effet, le bassin de la Seudre représente le plus grand ensemble de marais maritimes alimenté en eau salée du littoral français. Cette zone peut être divisée en trois marais principaux :

- le marais de la Seudre, longeant tout le cours maritime de la Seudre (25 500 ha) et représenté par des dépressions salées pour la conchyliculture (claires) et pisciculture
- le marais de Brouage au nord de la Seudre (11 000 ha) essentiellement représenté par des prairies en milieu d'eau douce
- le marais d'Arvert-St Augustin, situé au sud de la Seudre (1500 ha), représenté par des prairies et des marais doux cultivés

Les différents marais disposent d'un réseau hydraulique complexe mais en partie inefficace pour gérer les crues exceptionnelles. Le bassin de Marennes comporte un réseau amont-aval de canaux d'évacuation (Brouage, Broue, Mérignac) interconnectés par le canal Charente-Seudre. Cet ouvrage permet de moduler l'évacuation des crues par les quatre exutoires en fonction de la capacité de réception du milieu. Une autre particularité concerne les nombreux chenaux intertidaux qui pénètrent dans le marais mais qui présentent des côtes de vannage très en amont.

## **2.C.2 La Baie de Marennes Oléron**

### **2.C.2.a Localisation**

La Baie de Marennes Oléron est localisée sur la façade atlantique au nord de l'embouchure de la Gironde entre l'Ile d'Oléron et les côtes Charentaises. Sa superficie est d'environ 190 km<sup>2</sup> et ses limites sont définies arbitrairement au Sud par le pertuis de Maumusson et l'embouchure de la Seudre, à l'ouest par les zones humides de l'Ile d'Oléron, à l'Est par les marais de Brouage et au nord par une ligne passant par l'embouchure de la Charente à Port des Barques, Fort Boyard et les Boulassiers sur l'Ile d'Oléron (Figure 2 - 12). Cette baie est une baie macrotidale qui est partiellement couverte et découverte deux fois par jour en fonction de la marée. Les apports en eau marine et les échanges de la masse d'eau se font par deux ouvertures ou passes qui sont appelés « Pertuis ». Entre l'île de Ré et l'île d'Oléron se situe le Pertuis d'Antioche dont la largeur est d'une douzaine de kilomètres. Au Sud se situe le Pertuis de Maumusson localisé entre la pointe Sud de l'Ile d'Oléron (Pointe de Gatseau) et la pointe Espagnole de la presqu'île d'Arvert et dont la largeur n'est que de 1400 m. Les Pertuis ont une profondeur de quelques dizaines de mètres. Les zones les plus profondes du bassin se situent au niveau de Fort Boyard (15 m à marée basse) pour aller en pente douce vers le Pertuis d'Antioche (35 m). Le Pertuis de Maumusson présente quant à lui une section mouillée qui est en constante régression depuis une trentaine d'années en raison d'apports importants en sables (Soletchnik et al., 1998 ; Bertin et al., 2005). A marée basse, le bassin est drainé par un chenal central, le Coureau d'Oléron d'une profondeur moyenne de 5 m et qui entaille les vasières intertidales.

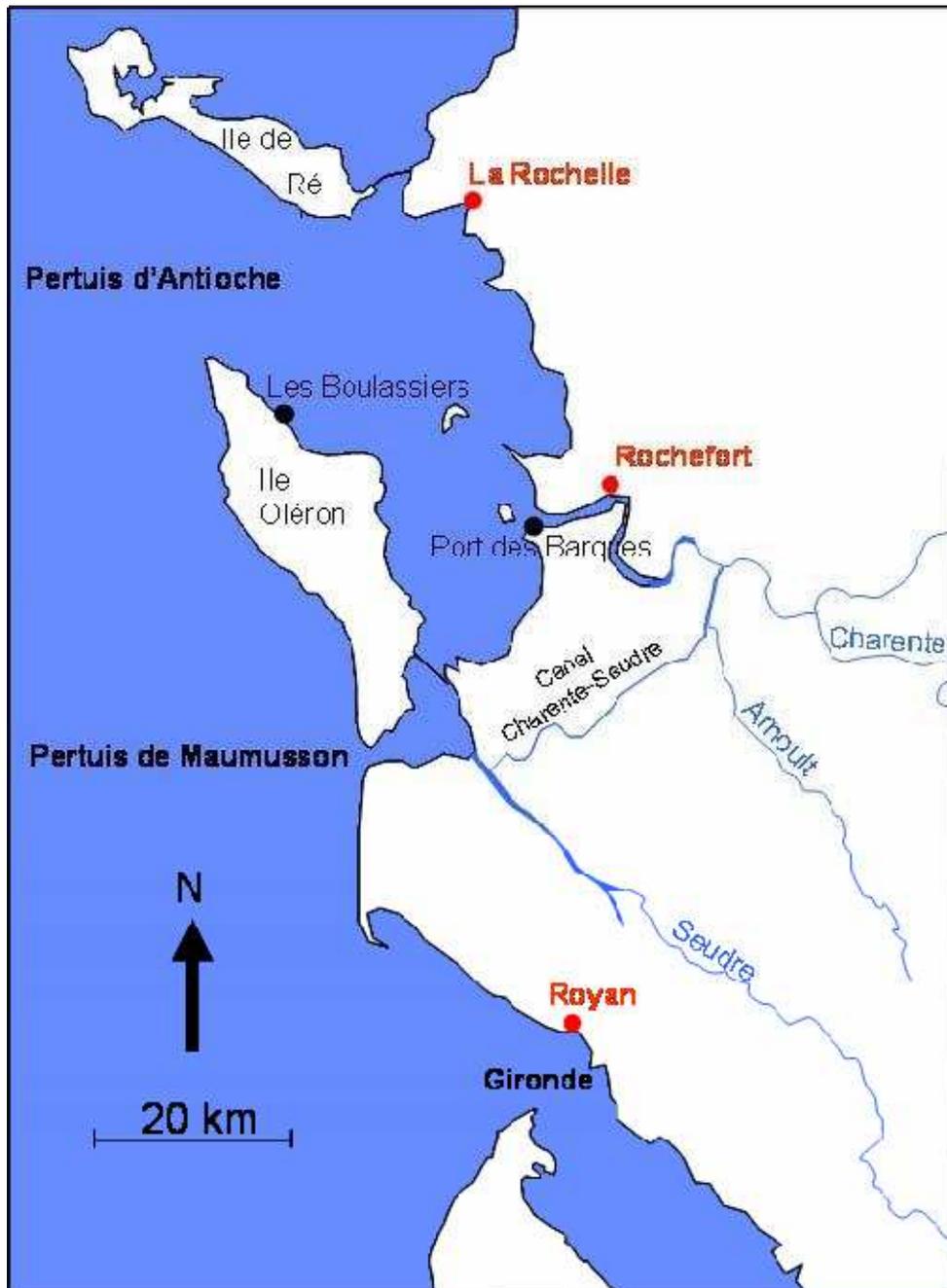


Figure 2 - 12 : Localisation du bassin de Marennes Oléron et des Pertuis d'Antioche et de Maumusson

### 2.C.2.b Géologie et sédimentologie

Le socle du bassin de Marennes Oléron est d'âge secondaire constitué de bancs calcaro-marneux. La géologie correspond au prolongement de la géologie du bassin versant de la Charente avec au Nord de la Charente, sur l'île de Ré et dans la partie Nord-est de l'île d'Oléron, des roches qui appartiennent au Jurassique alors qu'au Sud de la Charente et pour le reste de l'île d'Oléron les roches sont du Crétacé. Les côtes sont rocheuses, limono-sableuses

et sableuses. Les plages sableuses sont surtout situées dans la partie sud et correspondent à la moitié du linéaire côtier alors que les plages limono-sableuses sont localisées en grande partie à l'abri des houles d'Ouest au niveau des marais littoraux. Les pertuis sont occupés par des sables. La granulométrie des dépôts de la Baie de Marennes Oléron sont variables et peuvent être classés en sept classes (Hily, 1976) : des vases pures, des vases sableuses, des sables fins vaseux, des sables fins côtiers, des sables fins infralittoraux, des sables hétérogènes envasés et des sables dunaires. Toutefois, la majeure partie de la Baie de Marennes Oléron est représentée par des vases sableuses, des vases pures et des sables envasés (Figure 2 - 13). Ainsi, les estrans situés au Sud de Port des Barques jusqu'au Pont d'Oléron (Vasière de Brouage) sont constitués de vases pures très fines (6-8  $\mu\text{m}$  ; Gouleau et al., 2000). A l'embouchure de la Seudre, les dépôts sont essentiellement constitués de vases sableuses alors qu'à l'Ouest de l'Île d'Oléron les dépôts sont plutôt des sables envasés (Hily, 1976). La totalité de ces estrans typiques des zones intertidales représentent une surface pouvant atteindre près de 108 km<sup>2</sup> lors des basses mers de vives eaux ce qui représente près de 57% de la surface de la baie à marée basse. Ainsi, la Baie de Marennes Oléron représente un site exceptionnel pour l'ostréiculture.

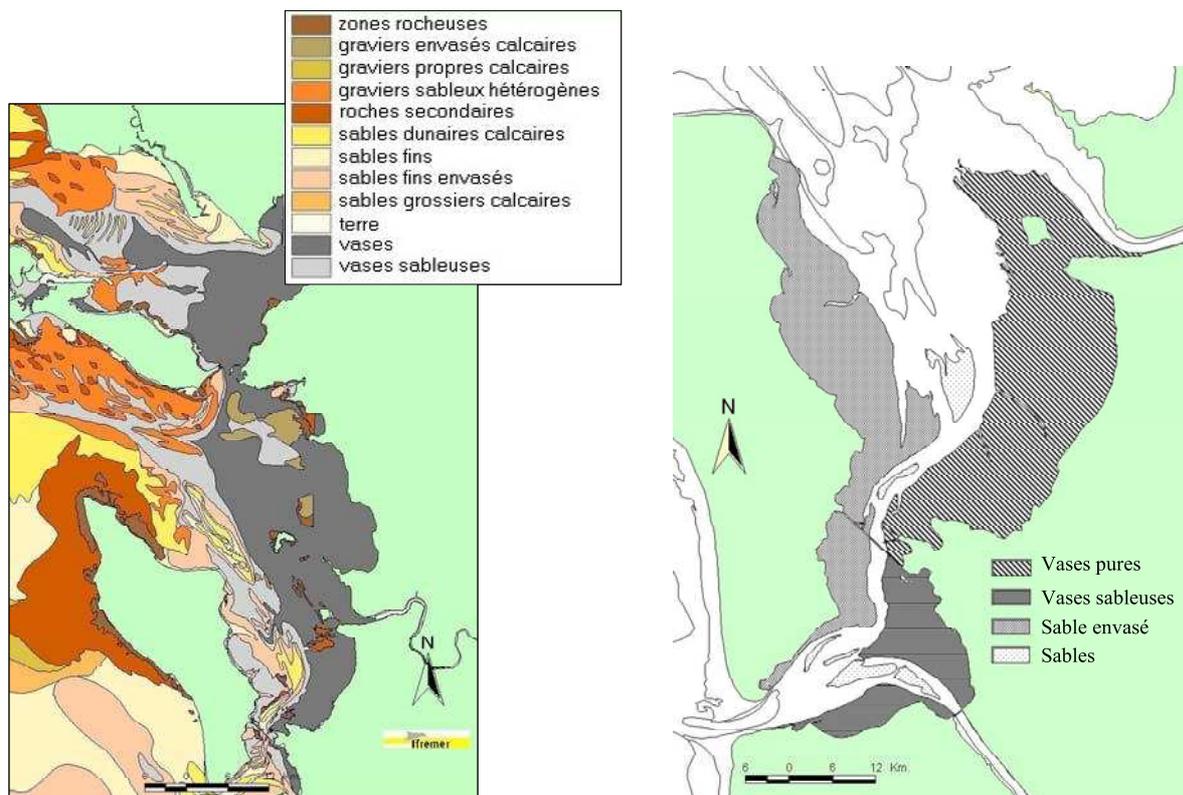


Figure 2 – 13 : Géologie de la Baie de Marennes Oléron et répartition des dépôts sédimentaires dans la zone des estrans (Ifremer, Hily, 1976)

### 2.C.2.c L'ostréiculture

La conchyliculture est l'activité principale du bassin de Marennes Oléron. C'est le premier bassin ostréicole européen et près des deux tiers du bassin sont utilisés pour l'ostréiculture. La surface exploitée pour l'ostréiculture est d'environ 2800 ha (Figure 2 - 14). Il représente près de 26% de la production nationale soit une production annuelle de 30 000 t à 40 000 t d'huîtres *crassostrea gigas* (huître japonaise). Près de 115 000 t d'huîtres y sont stockées par an (Soletchnik et al., 1998). Le bassin est aussi un lieu propice à la mytiliculture et représente près du quart la production française mytilicole avec 10 000 t (Miramand et al., 2003). La production des huîtres présente trois stades majeurs pour lesquels le bassin de Marennes Oléron représente une composante indispensable au développement des huîtres. Le premier stade correspond au captage des larves des huîtres que l'on appelle le « recrutement ». Pour cela des tuiles, des pieux d'ardoises ou des matériaux en plastiques sont positionnés sur les estrans pour que les larves puissent s'y fixer. Le second stade consiste à les faire grossir en les cultivant à plat à même le sol ou bien surélevées en casier ou en poche jusqu'à ce qu'elles atteignent une taille commercialisable. Le dernier stade correspond à l'affinage des huîtres. Pour cela, les huîtres sont transférées dans des bassins argileux imperméables (1 à 2 mois) entourés de talus et qui sont localisés pour la plus grande partie au niveau des marais de la Seudre. Ces bassins sont appelés des claires et sont constamment alimentées en eau de mer mais également en eau douce afin de cultiver une microalgue qui est une diatomée pennée et dont le nom est la navicule bleue (*Navicula ostrearia*). La culture de cette algue dans ces claires, associée à un faible nombre d'huîtres dans les bassins confère une jolie couleur bleu-verte aux branchies des huîtres. Ainsi, commercialement nous pouvons distinguer les « fines de claires » qui correspondent à un affinage de 1 mois en claire à raison de 20 huîtres au mètre carré et les « spéciales de claire » qui correspondent à un affinage de deux mois à raison de 10 huîtres par mètre carré.

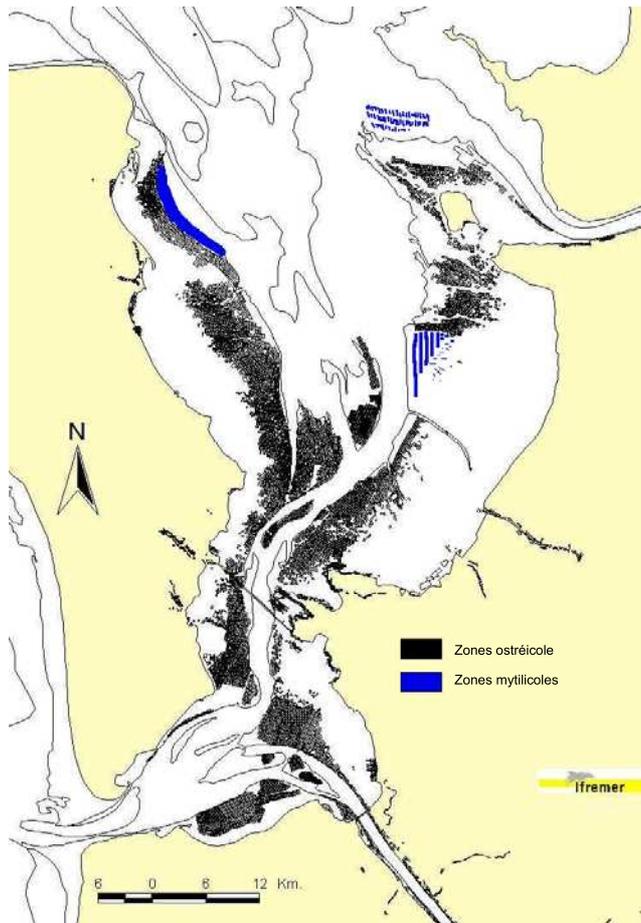


Figure 2 - 14 : Zones d'estran utilisées pour la conchyliculture (modifié par Pigeot, 2001)

#### 2.C.2.d Hydrodynamisme du bassin

En raison de la présence de l'île d'Oléron, des deux pertuis (Antioche et Maumusson), des apports en eau douce de la Charente, du marnage important et de la faible hauteur moyenne des eaux sur le bassin (3,2 m ; Soletchnik et al., 1998), l'hydrodynamisme de la baie est très complexe. Le volume moyen des eaux du bassin est d'environ 0,574 km<sup>3</sup>. La circulation des différentes masses d'eau au sein de la baie a été étudiée par le Laboratoire Central d'Hydraulique de France en 1975, qui a mis en évidence une circulation résiduelle du Nord vers le Sud (Figure 2 - 15). Cette constatation a également été faite par Dechambenoy et al. (1977) à l'aide de la méthode de thermographie infrarouge aéroportée. Soletchnik et al. (1998) ont montré que le temps de résidence des eaux dans la baie était de 5 à 9 jours en accord avec les résultats de Bacher (1989) dont les résultats étaient de 5 à 14 jours. D'une façon plus générale il semblerait que le Pertuis d'Antioche soit la voie préférentielle de rentrée d'eau dans la baie alors que le Pertuis de Maumusson jouerait plutôt un rôle de chasse (Bacher, 1989). Depuis plus d'un siècle, le volume moyen des eaux de la baie est en

diminution et il est en relation avec la diminution du prisme tidal du Pertuis de Maumusson (Bertin et al., 2005). Cette diminution du volume d'eau et du prisme tidal du Pertuis serait liée à une augmentation des taux de sédimentation dans la baie qui serait à relier à l'action de l'ostréiculture.

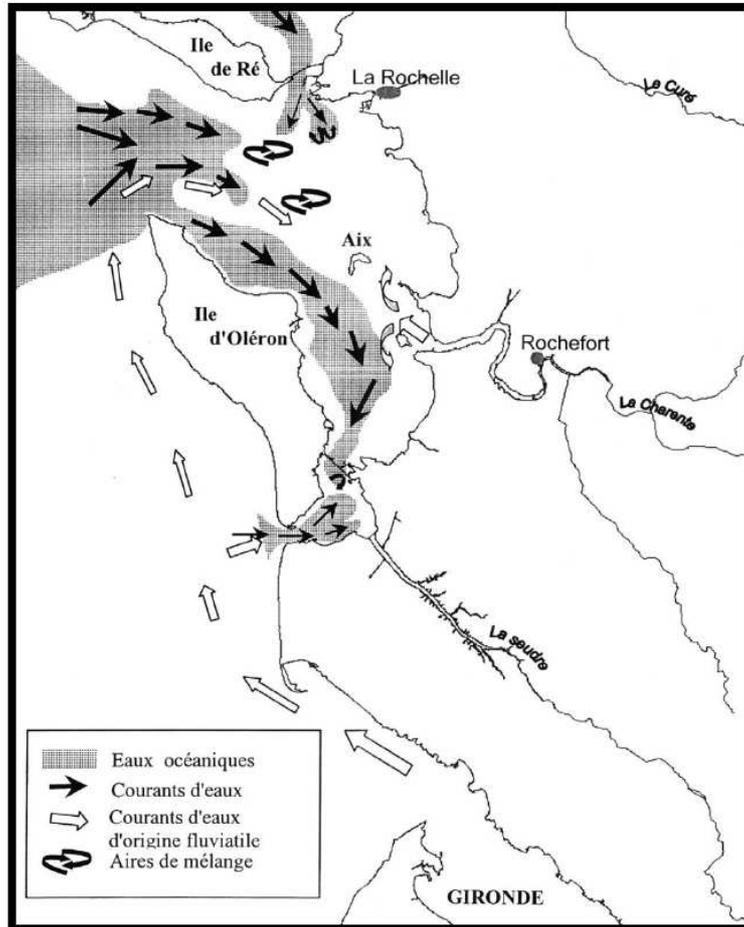


Figure 2 - 15 : Circulation des masses d'eau au niveau de la Baie de Marennes Oléron (Dechambenoy et al., 1977).

#### 2.C.2.e Contamination des eaux de la Baie de Marennes Oléron

Les probables contaminations bactériennes ou métalliques du bassin de Marennes Oléron sont amplement suivies par Ifremer dans le cadre du Réseau de contrôle Microbiologique (REMI), du Réseau de surveillance du phytoplancton et des phycotoxines (REPHY) et du Réseau national d'observation de la qualité du milieu marin (RNO) effectué par l'Ifremer. Le REMI est en place depuis 1989 et suit la contamination microbiologique (*Escherichia coli*) des zones conchylicoles. Le REPHY, en place depuis 1984, a pour but de suivre la dynamique des populations phytoplanctoniques et des phénomènes phycotoxiniques associés (*Dinophysis*, *Alexandrium* et *Pseudo-nitzschia*). Le RNO suit quant à lui les niveaux

de contamination chimiques (métaux, organohalogénés et hydrocarbures polycycliques) des huîtres et des moules d'élevage depuis 1980. Le suivi du RNO reflète plus particulièrement le niveau de contamination d'un système naturel puisque les huîtres ou les autres mollusques filtreurs sont en quelque sorte des sentinelles ou des bio-indicateurs d'une potentielle pollution. En effet, ces organismes filtrent une quantité très importante d'eau (environ 2 l/h ; Soletchnik et al., 1997) et accumulent au cours de leur développement les contaminants présents dans leur milieu. Ainsi, des concentrations élevées dans ces organismes témoignent de la probable contamination des eaux du système.

D'un point de vue bactériologique, le bassin de Marennes Oléron ne présente pas de contamination. Les concentrations en E.coli restent faibles dans les coquillages (Ifremer RNO, 2007), ce qui classe la baie en zone A (commercialisation directe des coquillages). Seuls des pics estivaux sont à noter au niveau du banc de Ronce et sur la Seudre. En terme de contamination organique, les niveaux en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et en Polychlorobiphényles (PCB) restent faibles et peu préoccupants. En revanche, les niveaux en lindane (pesticide organochloré) montrent des concentrations non négligeables notamment à l'Est de l'île d'Oléron au site de la Moulière (Ifremer RNO, 2007).

Au niveau de la contamination métallique, plusieurs constatations peuvent être faites sur le suivi effectué sur les différents sites depuis 1980. D'une part, les teneurs en cadmium dans les huîtres des différents sites sont en nette diminution et semble être reliées avec la nette diminution des apports engendrés par le site de Decazeville depuis l'accident de 1986 (Figure 2 - 16). Cependant, nous notons que cette diminution tend vers des concentrations qui restent toujours très proches de la norme de consommation des huîtres (5 mg/kg p.s.), en particulier pour la partie sud de la baie (site de Mus du Loup). D'autre part, malgré cette tendance à la diminution il semblerait que ces teneurs augmentent depuis 2001 pour des sites comme Dagnas et Les Palles qui sont situés au centre de la baie et face à l'embouchure de la Charente. Ainsi, les apports de la Charente sont certainement non négligeables et jouent sur l'accumulation du cadmium dans les huîtres de la Baie de Marennes Oléron.

Une autre constatation concerne le cuivre qui montre des teneurs en nette augmentation depuis la fin des années 90 et ce pour la plupart des sites de la baie (Figure 2 - 16).

En revanche pour les autres métaux suivis par le RNO dans la baie et à l'embouchure de la Gironde, comme le plomb, le mercure et le zinc, les concentrations sont stables temporellement et spatialement.

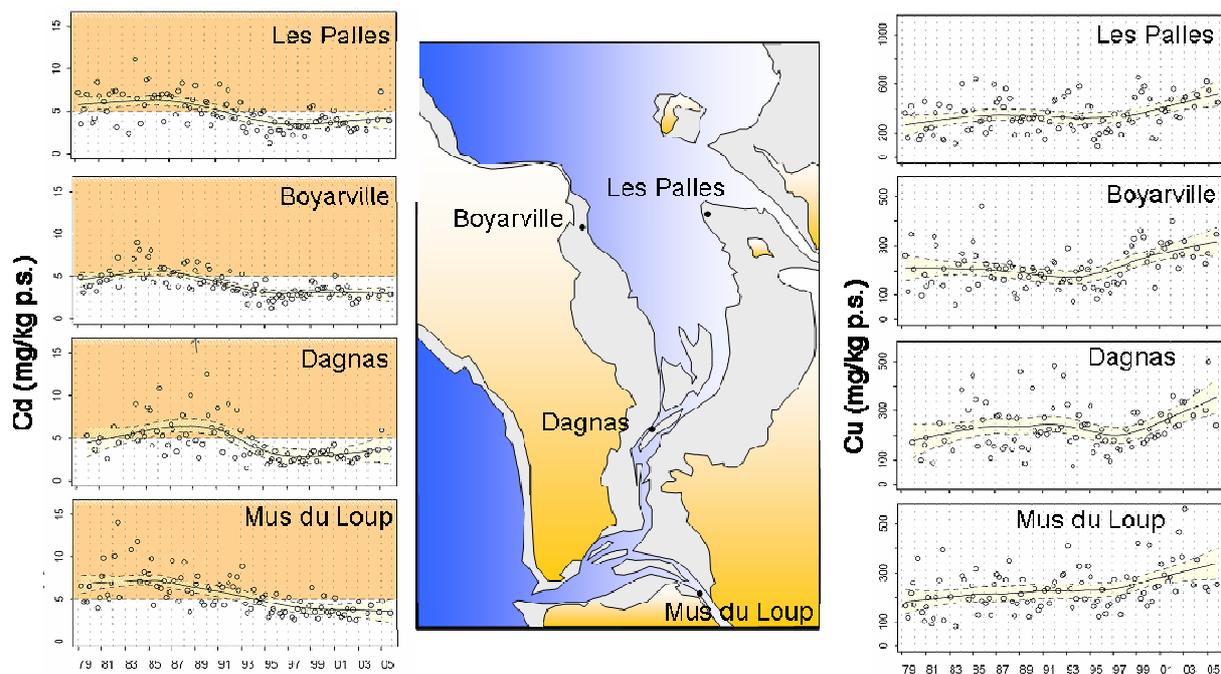


Figure 2 - 16 : Concentrations en Cd et en Cu dans les huîtres aux Palles, Boyarville, Dagnas et Mus du Loup de 1979 à 2006 (Ifremer, 2007).

Les mesures du RNO ne s'effectuent que sur les huîtres ou les moules. Or, les cinétiques de bioaccumulation dépendent de plusieurs autres facteurs biotiques et abiotiques et notamment celui de l'espèce considérée. Ainsi, les travaux de Pigeot (2001) ont montré que le pétoncle (*Chlamys varia*) présentait des concentrations en Cd qui pouvaient être 5 fois supérieures à celles des huîtres (*Crassostrea gigas*) pour un même site (Figure 2 – 17).

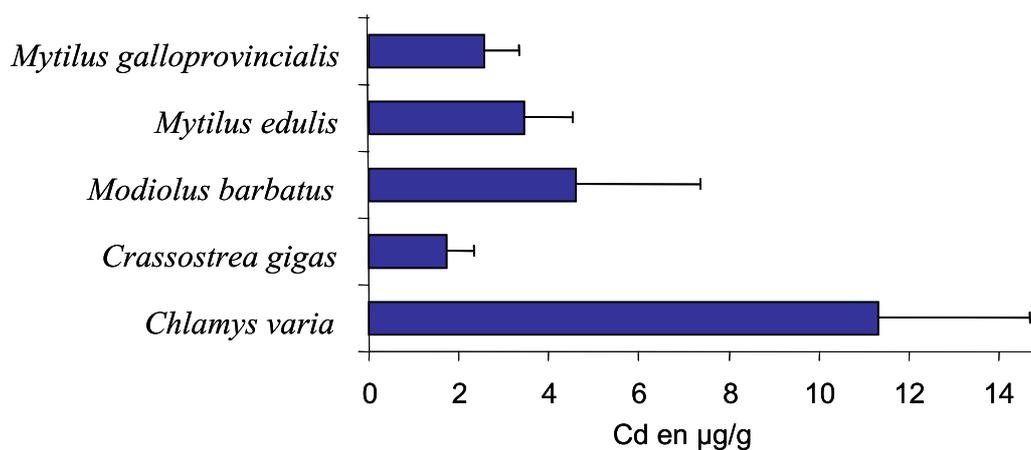


Figure 2 – 17 : Teneurs moyennes en Cd dans quelques espèces de bivalves au site du Château d'Oléron au printemps 1999 (d'après Pigeot, 2001).

## Conclusions

La Baie de Marennes Oléron présente des concentrations en Cd dans les huîtres qui sont proches des normes de consommation, et des concentrations en Cu qui sont en augmentation ces dernières années. Ce chapitre montre que la Charente est un tributaire majeur en eau et en MES pour la baie, mais la Gironde constitue très certainement une seconde source en MES non négligeable. L'objectif de ce travail de thèse consiste donc à définir quel est l'origine du Cd et du Cu assimilé par les huîtres de la Baie de Marennes Oléron et quels sont les apports de ces deux ETM provenant de la Gironde. Ce chapitre met en avant la complexité de l'ensemble du système (rivières, estuaires, eaux littorales,...) étudié et suggère une méthodologie et une logistique parfaitement adaptée pour caractériser et échantillonner ces milieux, en fonction de différents facteurs comme les saisons, les débits, les marées et les vents.

---

## Chapitre 3 – Matériel et méthodes

---



## Chapitre 3. Matériel et méthodes

---

### Introduction

Les campagnes de prélèvements nécessaires à la documentation du comportement global et du transfert des ETM dans un système s'étendant sur les estuaires de la Gironde, de la Charente ainsi que sur la Baie de Marennes Oléron et la zone littorale adjacente représentent la mobilisation de multiples compétences. Une approche multidisciplinaire (géochimie, courantologie, analyse d'images satellites) permet de caractériser un système aussi vaste et dynamique. Ces travaux nécessitent également une mobilisation humaine et matérielle non négligeable ainsi qu'une parfaite logistique. En effet, ce milieu ultra dynamique est soumis à des facteurs contraignants, comme la marée, les vents, l'eau salée et les crues qui demandent une réactivité au jour le jour.

Le premier objectif était d'estimer les flux de particules et de métaux véhiculés par la Charente et la Seudre qui sont les deux tributaires majeures de la Baie de Marennes Oléron. Un deuxième enjeu de ce travail était de déterminer les flux nets dissous métalliques de la Gironde par une étude à long terme du comportement des ETM dans cet estuaire. Le troisième objectif était de quantifier par une méthode directe, les flux nets métalliques particulaires résiduels expulsés dans la zone littorale par la Gironde. Le dernier objectif était de déterminer le comportement des métaux dans la Baie de Marennes Oléron, de distinguer les niveaux de contamination dans la phase dissoute et particulaire et de tracer les particules de la Gironde dans le système.

Pour répondre à ces différents objectifs nous avons effectués 15 campagnes océanographiques, un suivi annuel sur la partie sud de la Baie de Marennes Oléron et un suivi sur deux ans des apports amont de la Charente et de la Seudre. Ces missions s'associent à un jeu de données existant pour la Garonne qui est le fruit d'un réseau de surveillance mensuel déjà en place depuis 1992. Ce suivi mis en place avait pour but d'estimer la contribution des apports en ETM de la Garonne à l'estuaire de la Gironde dans un contexte marqué par la pollution en Cd provenant du Riou Mort.

## **3.A Présentation des campagnes de prélèvements**

### **3.A.1 Campagnes océanographiques embarquées : Gironde, Charente et Baie de Marennes Oléron**

Depuis 2001, l'équipe a effectué 15 missions embarquées (navires océanographiques de l'INSU : Côtes d'Aquitaine et Côtes de la Manche) sur l'estuaire de la Gironde dans le but de comprendre le comportement des ETM dans l'estuaire en fonction des différentes conditions hydrologiques et de la position du bouchon vaseux. Des transects géochimiques le long du gradient de salinité ont été réalisées, de Bordeaux (salinité ~ 0) jusqu'au pôle le plus marin (salinité ~ 34). Ces prélèvements ont été effectués au niveau de la colonne d'eau dans le premier mètre en dessous de la surface. Depuis le début de cette thèse en 2005, les prélèvements ont été complétés par trois types d'échantillonnages supplémentaires :

- la réalisation de transects géochimiques le long du gradient de salinité en surface mais également au fond (à environ 1 mètre du sédiment). Ce type de campagne a été réalisé une fois à l'identique pour l'estuaire de la Charente le long du gradient de salinité à bord d'une barge ostréicole.
- le prolongement des prélèvements dans la zone littorale en direction de l'île d'Oléron et dans la partie nord de la Baie de Marennes Oléron. Ce travail a pour but de déterminer le devenir et la partition des métaux dans la zone littorale mais également dans la Baie de Marennes Oléron. Ces campagnes ont également permis de prélever des sédiments dans la partie nord de la Baie de Marennes Oléron.
- la troisième composante de ces campagnes embarquées était la mise en place d'une méthode pour estimer les flux résiduels de métaux particuliers expulsés lors d'un cycle de marée. La détermination de la quantité métallique particulière expulsée dans la zone littorale a été tentée en établissant un bilan de masse sur la section mouillée à l'embouchure de la Gironde durant un cycle de marée (12H30). Des mesures de vitesses de courant ont été couplées à des prélèvements géochimiques de particules sur la colonne d'eau (surface, milieu et fond) et sur toute la section mesurée.

#### **3.A.1.a Transects estuariens**

Les transects estuariens effectués sur l'estuaire de la Gironde peuvent être scindés en deux phases. La première représente la période entre 2001 et début 2005 pour laquelle les

missions consistaient à réaliser les prélèvements dans le premier mètre de la colonne d'eau. Durant cette période, 9 missions ont été réalisées. La seconde phase, débutant à partir de 2005 a consisté à réaliser des prélèvements en surface mais également en bas de la colonne d'eau à environ 1 mètre au dessus du fond (Reagir 4, Gimercad 1, 2 et 3). De plus, pour certaines missions et lorsque les conditions météorologiques le permettaient, nous avons effectués des prélèvements en surface au large de la Gironde et dans la Baie de Marennes Oléron (Metogir 1 et Gimercad 2). Ainsi, ce travail représente une totalité de 15 campagnes (Tableau 3 - 1) sur l'estuaire de la Gironde pour lesquelles nous avons eu des conditions hydrologiques très contrastées avec des débits typiques d'un étiage prononcé (Gimercad 2 : 169 m<sup>3</sup>/s) ou de crue (Gimercad 3 : 2600 m<sup>3</sup>/s).

<b>Cruise</b>	<b>Date</b>	<b>Mean discharge (m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>)</b>
Gimet 2	20 March 2001	2040
Gimet3	16 June 2001	546
Girox 1	16 February 2002	508
Girox 2	9 September 2002	368
Girox 4	27 September 2003	207
Reagir 1	18 July 2004	310
Reagir 2	9 October 2004	304
Reagir 3	10 May 2005	687
Metogir 1	8 July 2005	304
Reagir 4	2 November 2005	319
Gimercad 1	12 May 2006	705
Gimercad 2	7 September 2006	169
Gimercad 3	4 March 2007	2600
Gimercad 4	2 October 2007	305
Gimercad 5	18 November 2007	209

Tableau 3 - 1 : Noms, dates et débits moyens de l'estuaire lors des 15 campagnes réalisées sur la Gironde.

Ces travaux sur l'estuaire de la Gironde représentent au final une banque de données exceptionnelle représentant un suivi long terme de près de 6 années (2001 à 2007) avec plusieurs campagnes par an permettant d'avoir une intégration des fluctuations saisonnières et hydrologiques. De plus, ces campagnes ont la particularité d'être réparties sur une large plage de conditions hydrologiques (Figure 3 - 1) avec des apports hydriques importants comme en 2001 (29 km<sup>3</sup>) ou très faibles comme en 2005 (18 km<sup>3</sup>), avec des missions se situant avant et après la probable expulsion du bouchon vaseux. Pour finir, ce travail se déroule sur une

période pour laquelle les résultats montrent une importante diminution des apports en Cd engendrés par le site de Decazeville (diminution par 8 des flux totaux en Cd entre 1999 et 2006 ; Rapport GEMA /TGM 2006).

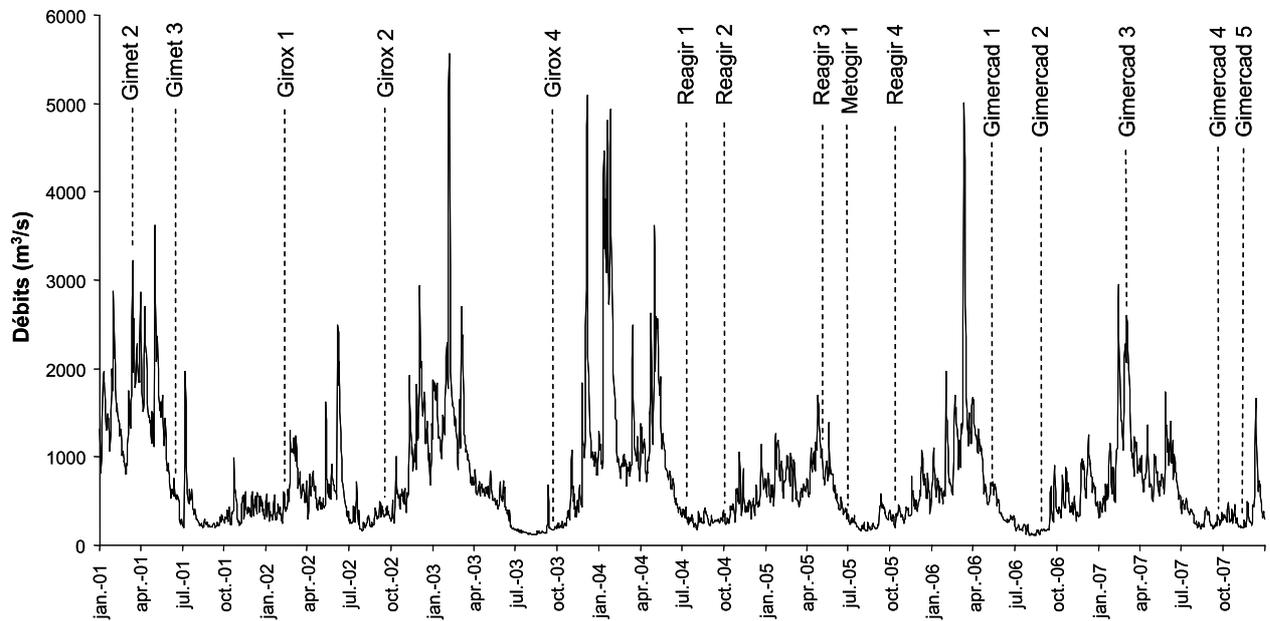


Figure 3 - 1 : Débits de la Gironde pour la période d'étude (2001 à 2007).

Pour la Charente seulement une mission sur l'estuaire a été réalisée (CHAMET). Cette campagne a été effectuée au moyen d'une barge ostréicole entre l'île d'Aix et en aval de Saint Savinien. Les prélèvements ont été réalisés au moyen d'une bouteille Niskin en surface et au fond pour un total de 22 points de salinité (Figure 3 - 2). Cette mission a été effectuée en octobre 2006 pour un débit de 60 m<sup>3</sup>/s, qui est le débit interannuel moyen de la Charente.



Figure 3 - 2 : Localisation des points de prélèvements d'eau et de MES et de l'emplacement de l'usine SECMA lors de la campagne CHAMET en octobre 2006 sur l'estuaire de la Charente.

### 3.A.1.b Missions en zone littorale et dans la Baie de Marennes Oléron

Deux missions (Metogir 1 en juillet 2005 et Gimercad 2 en septembre 2006) ont permis de réaliser des prélèvements au large de la Gironde et dans la Baie de Marennes Oléron. Les prélèvements ont été réalisés dans le premier mètre de la colonne d'eau. En plus de ces deux campagnes, plusieurs points prélevés au large de la Gironde lors des transects Reagir (Juillet et Octobre 2004, Mai et Novembre 2005) ainsi que deux points prélevés dans la baie lors de Gimercad 4 (Octobre 2007), viennent compléter la série d'échantillons. Au total ce sont près de 48 points qui ont été récupérés au large de la Gironde et au sein de la Baie de Marennes Oléron (Figure 3 - 3).

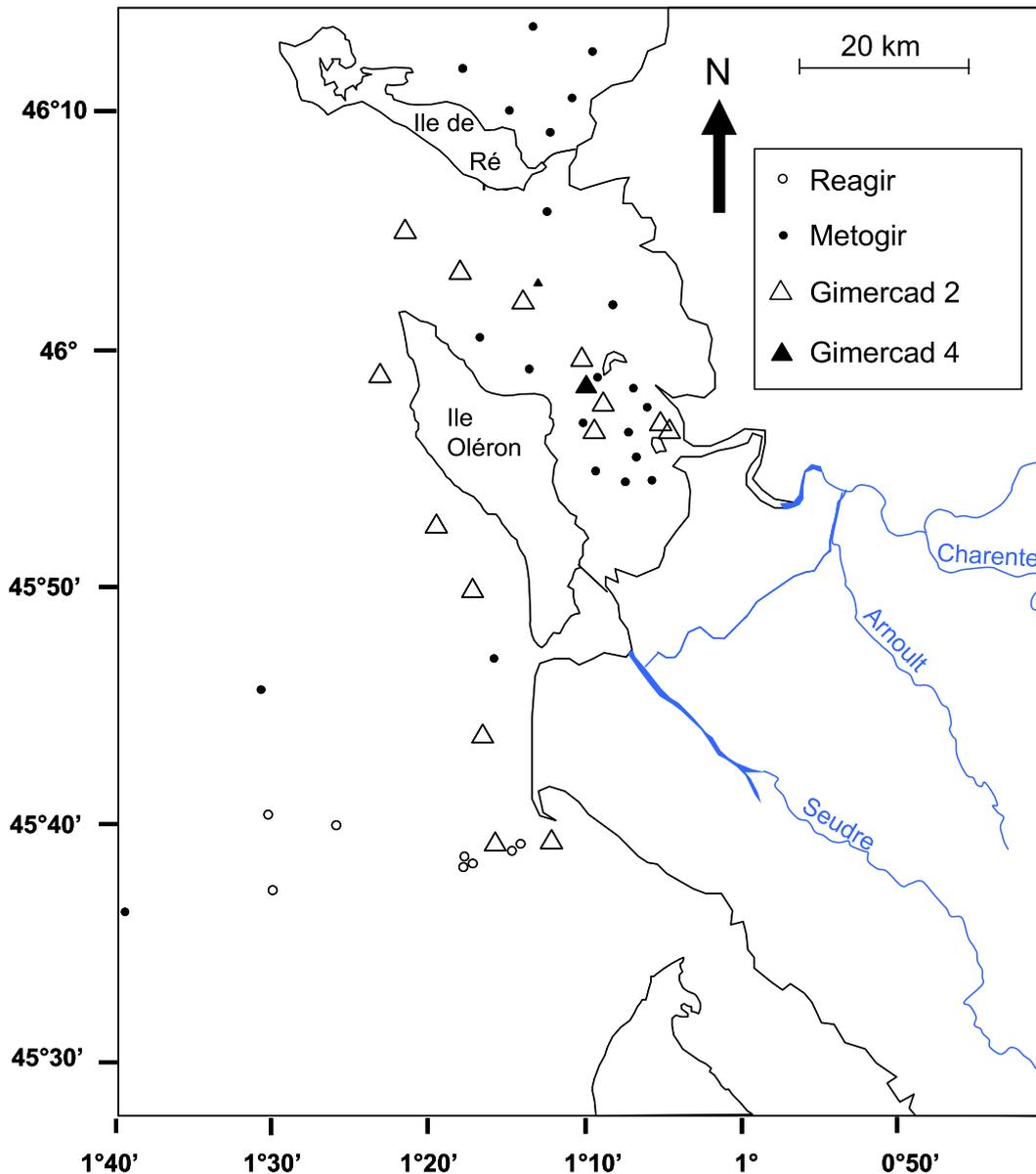


Figure 3 – 3 : Localisation des 48 points de prélèvements d'eau et de MES au large de l'estuaire de la Gironde et dans la baie de Marennes Oléron.

### 3.A.1.c Cartographie métallique de la Baie de Marennes Oléron

Dans le but de caractériser la contamination métallique des sédiments de la baie de Marennes Oléron et de tracer les particules Girondine dans la baie, des sédiments de surface ont été prélevés au moyen d'une benne Shipeck. Ces prélèvements ont été réalisés pour la partie nord de la baie (Figure 3 - 4) lors des missions Metogir 1 (Juillet 2005), Gimercad 2 (Septembre 2006) et Gimercad 4 (Octobre 2007). Pour la partie sud de la baie, une mission spécifique a été effectuée en janvier 2008 au moyen d'une barge ostréicole afin de prélever dans la zone de haut fond de la baie ainsi que le long du marais de la Seudre (Figure 3 - 5).

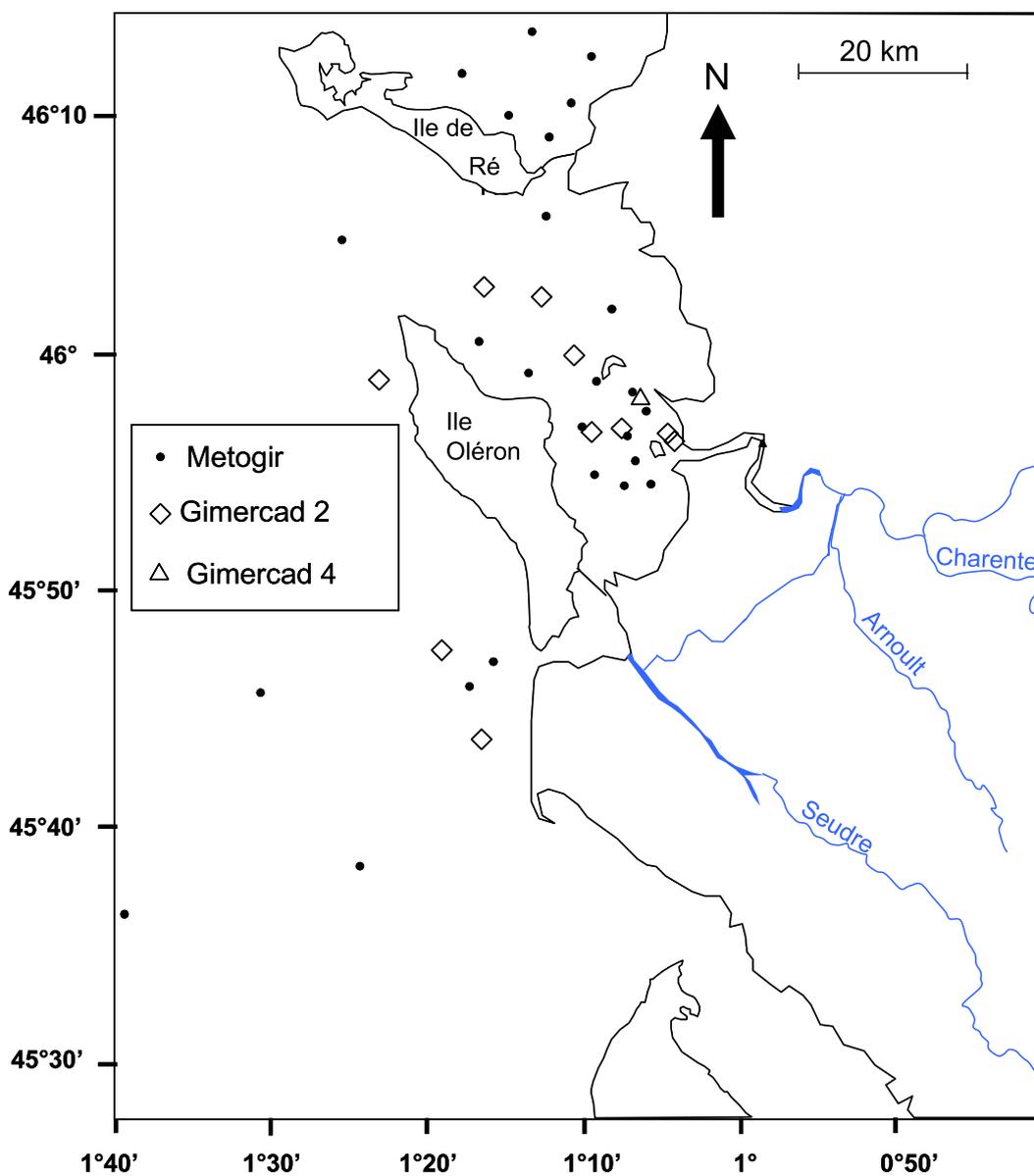


Figure 3 - 4: Localisation des 36 prélèvements de sédiments de surface lors des campagnes Metogir (Juillet 2005), Gimercad 2 (Septembre 2006) et Gimercad 4 (Octobre 2007).

La mission de janvier 2008 a permis de récupérer un total de 63 échantillons. Pour cette campagne d'échantillonnage, nous avons prélevé dans les zones où les sédiments accumulés étaient fins afin que les analyses des différents échantillons soient comparables d'un point de vue granulométrique.



Figure 3 - 5 : Localisation des 63 prélèvements de sédiments de surface dans la partie Sud de la Baie de Marennes Oléron lors de la campagne sur la barge ostréicole en janvier 2008.

#### 3.A.1.d Estimation des flux résiduels en ETM particulières

Aucune méthode fiable ne permet aujourd'hui d'estimer les flux en ETM particulières exportés par l'estuaire de la Gironde dans la zone littorale. Plusieurs études ont été effectuées dans le but d'estimer les flux de particules en suspension, de nutriments ou de contaminants organiques ou inorganiques mais toujours appliqué aux rivières (Webb et al., 1997 ; Quémerais et al. 1999 ; Steen et al., 2001 ; Meybeck et al., 2003 ; De Gieter et al., 2005 ; Warrick et al., 2005). En effet, l'estimation des flux résiduels de particules expulsées dans la zone littorale lors d'un cycle tidal reste compliquée à apprécier. Plusieurs méthodes indirectes peuvent être employées comme l'utilisation de modèles hydro-sédimentaires dans le but de déterminer des circulations et des transports résiduels de particules (Mallet et al., 2000 ; Le Hir et al., 2001 ; Gao et al., 2008). Cependant l'utilisation de ces modèles hydro-sédimentaires ne tient compte que d'une classe granulométrique de particules. En effet, ces

modèles utilisent des algorithmes qui s'appliquent soit aux sédiments cohésifs ( $< 63 \mu\text{m}$ ) soit aux sédiments non cohésifs ( $> 63 \mu\text{m}$ ). De plus, pour la plupart des cas, les modèles ne peuvent pas prendre en compte tous les facteurs qui entrent en jeu comme les vents, les coefficients de marée, le débit ou le changement de bathymétrie et demandent à chaque fois d'être validées par des mesures in-situ. Une autre méthode consiste à utiliser des images satellites de l'embouchure de l'estuaire et de calibrer le signal par des mesures in situ et simultanées (Froidefond et al., 1998). Cette méthode permet d'avoir une bonne idée de l'extension du panache turbide mais nécessite d'obtenir des données in-situ, de courantologie et/ou de les coupler avec des modèles afin de pouvoir estimer le flux résiduel de particules (Vos et al., 2000 ; Ten Brummelhuis et al., 2001).

Pour cela nous avons mis en place une méthode permettant d'accéder directement aux flux résiduels d'eau, de particules et de métaux, lors d'un cycle complet de marée (12 h 30). Cette méthode consiste à coupler des mesures par courantomètre Doppler avec des prélèvements géochimiques de particules à l'embouchure de l'estuaire de la Gironde. Les mesures réalisées se sont déroulées au niveau de l'embouchure de la Gironde dans une zone où l'estuaire est bien chenalisé avec le minimum de turbulences possible : entre la Pointe du Verdon (Port Bloc) en rive gauche et la Pointe de Suzac en rive droite (Figure 3 - 6). Nous avons écarté l'option de faire une radiale entre Port Bloc et la Pointe de Vallières au sud de Royan car cette radiale passait au-dessus du Banc de St Georges, ce qui engendrait une section mouillée à deux chenaux.

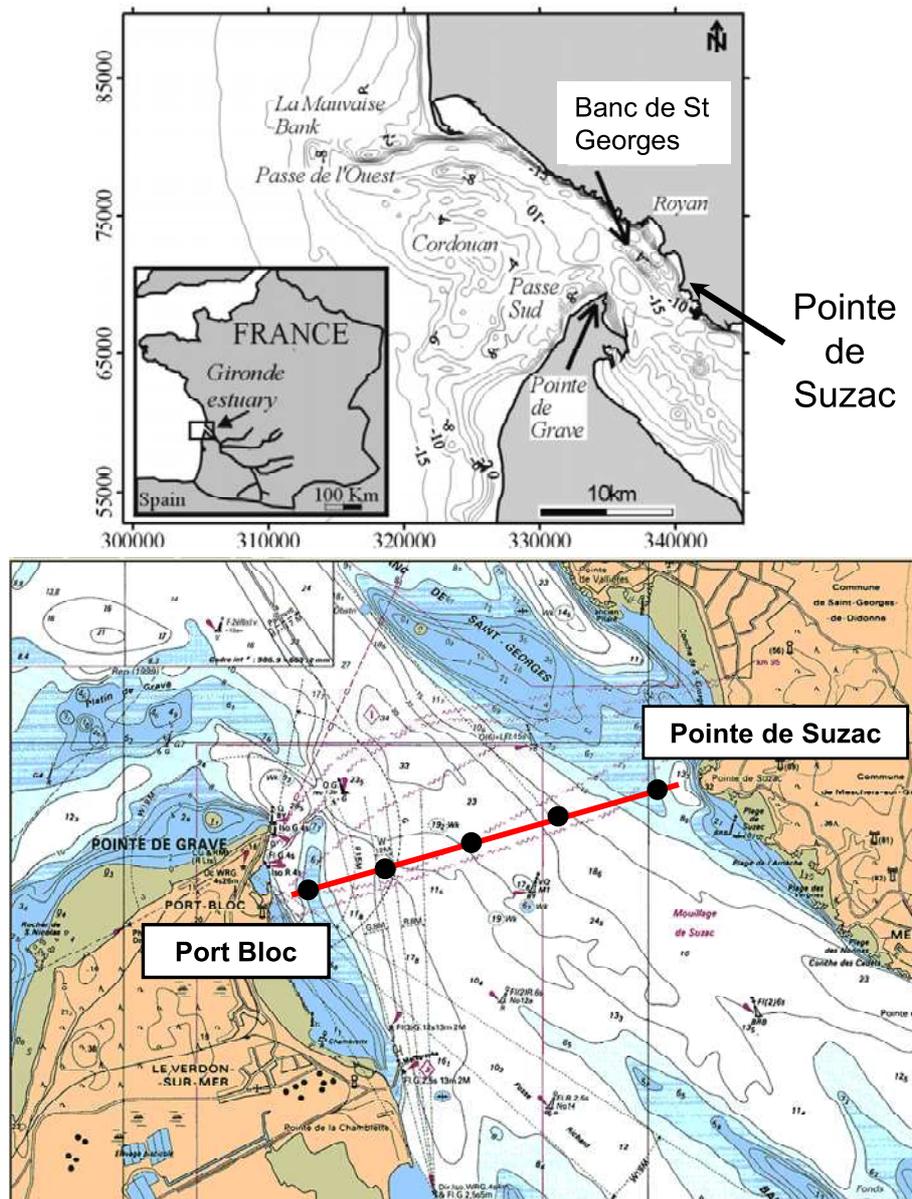


Figure 3 - 6 : Localisation du profil latéral et des points de prélèvements d'eau et de MES au niveau de l'embouchure de la Gironde.

Les débits hydriques transitant à l'embouchure de la Gironde sont obtenus en effectuant le maximum de profils de mesures courantologiques entre la rive gauche et la rive droite lors d'un cycle complet de marée. Par intégration, un flux résiduel d'eau est déduit de la différence entre la quantité d'eau rentrée lors du flot et la quantité d'eau expulsée lors du jusant. Le flux résiduel de particules expulsées lors du cycle de marée résulte du couplage de ces mesures hydrologiques avec les mesures de concentrations en MES et de teneurs en ETM associés. Entre deux séries de mesures courantologiques, des prélèvements d'eau, représentatifs de la section mouillée, ont été réalisés à l'aide d'une bouteille Niskin sur cinq points du transect en surface, au milieu et au fond de la colonne d'eau. Pour chaque

prélèvement, un aliquote a été filtré sur un filtre en téflon (0,45  $\mu\text{m}$ ) pour obtenir la charge MES. Ultérieurement une analyse de la composition métallique des particules a été effectuée. Cela représente un total de 15 points de prélèvements entre chaque série de mesures courantologiques, soit environ 90 échantillons par cycle de marée.

Ce type de campagne couplant mesures de débits et prélèvements de particules est contraignant puisqu'il se déroule sans discontinuer pendant 12 heures 30. Elle demande au capitaine de tenir un cap et une route la plus rectiligne possible pour avoir une section propre et perpendiculaire par rapport à l'estuaire mais également une vitesse optimale constante de 3 nœuds. Lors de cette thèse, 5 campagnes de ce type ont pu être réalisées pour 5 cycles de marée correspondant à des coefficients et des débits différents (Tableau 3 - 2).

Mission	Date	Débit ( $\text{m}^3/\text{s}$ )	Coefficient
Côte d'Aquitaine	14-nov-06	277	35
Gimercad 3	05-mars-07	2600	90
Gimercad 4	03-oct-07	350	50
Gimercad 4bis	14-oct-07	333	79
Gimercad 5	17-nov-07	263	41

Tableau 3 – 2 : Liste des campagnes de mesures courantologiques effectuées à l'embouchure de la Gironde.

Les débits au niveau de l'embouchure de la Gironde sont obtenus en utilisant un profileur acoustique Doppler (ADP). Le modèle employé est un ADP 500 kHz SonTek dont la plage d'utilisation est comprise entre 3 et 120 m de profondeur d'eau. Le principe de la mesure est basé sur un principe physique appelé la dérive Doppler. L'ADP utilise l'écho des particules en suspension dans l'eau pour mesurer la vitesse du courant. L'ADP présente trois transducteurs qui ont une orientation différente (Figure 3 - 7) et qui génèrent chacun un étroit faisceau sonore qui est transmis au travers de l'eau. L'écart de fréquence entre l'émission du signal sonore et la réception du signal issu de la réflexion sur les réflecteurs en mouvement (particules en suspension, bulles d'air) est utilisé pour déterminer la vitesse de l'eau en admettant que les particules se déplacent au grès du mouvement des masses d'eau. L'orientation géométrique de chacun des transducteurs permet à l'ADP de calculer la vitesse en utilisant un système de coordonnées cartésiennes relatives à la position et à l'orientation de l'instrument. Toutefois, la présence de capteurs internes (compas et inclinomètre) permet

d'obtenir des vitesses d'écoulement en coordonnées terrestres (ENU) indépendantes de l'orientation du système.



Figure 3 - 7 : Photo d'un ADP 1,5 MHz (gauche) et 500 kHz (droite). Mise en évidence de la tête du système et de ses trois transducteurs.

Ces appareils de mesure permettent d'une part de mesurer les vitesses de courant sur toute la colonne d'eau (divisée en plusieurs cellules identiques), et d'autre part d'estimer le débit de la section mouillée en faisant traverser l'appareil à vitesse constante entre les deux rives. Ainsi, le profil obtenu est une succession de couches horizontales d'un mètre d'épaisseur (résolution de l'ADP) subdivisées en cellules (Figure 3 - 8) dont la largeur dépend du temps d'intégration des profils et de la vitesse de déplacement de l'appareil qui doit être le plus constant possible (3 nœuds). Lors de l'utilisation de l'ADP, l'acquisition des données de courants a été couplée avec l'acquisition de données GPS. Ainsi, la vitesse, la direction du bateau et la position exacte des profils de courant mesurés ont pu être enregistré en continu.

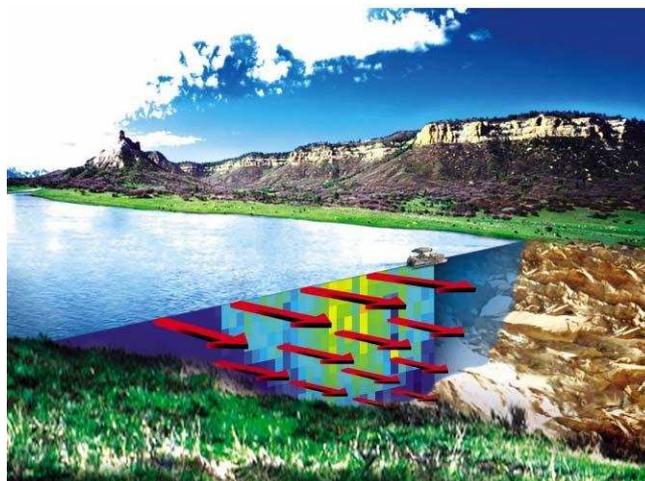


Figure 3 - 8 : Représentation schématique des cellules de vitesse obtenues (SonTek).

L'addition de la totalité des débits de chacune des cellules donne le débit de la section mesurée. Chaque cellule est caractérisée par une hauteur ( $D_Z$ ) définie par l'appareil (1 m), une largeur ( $D_L$ ) (fonction de la vitesse de déplacement du bateau et du temps d'intégration pour calculer les vitesses) et par une vitesse et une direction moyenne (Figure 3 - 9). Ainsi, chaque surface de cellule ( $m^2$ ) multipliée par la vitesse correspondante (m/s) donne un débit spécifique à cette cellule ( $m^3/s$ ). La sommation des différentes cellules permet d'obtenir le débit instantané de la section mesurée. Cependant, lors de l'acquisition des vitesses de courant, certaines zones ne peuvent être mesurées par l'appareil et il convient d'appliquer des extrapolations pour ces niveaux non mesurés (Figure 3 - 9). Ces extrapolations doivent être effectuées pour quatre zones de la section :

- La première correspond à la zone appelée « bande morte » qui se situe directement en dessous de l'ADP et dont l'épaisseur est de 1 mètre pour le modèle d'ADP utilisé. Cette bande morte dépend du temps nécessaire aux transducteurs et aux circuits électroniques pour récupérer les informations acoustiques entre les cycles de transmission et de réception. Ainsi la bande morte correspond au temps requis par l'ADP pour commuter entre la transmission de son impulsion de haute énergie acoustique et la réception du signal en provenance des réflecteurs présents dans l'eau.
- La seconde zone correspond à la zone proche du fond. La contamination potentielle des données de la dernière cellule (la cellule est partiellement ou totalement « touchante » du fond du lit de l'estuaire) laisse une section d'eau proche du fond qui est non mesurée.
- La troisième et la quatrième zone non mesurées correspondent aux extrémités du profil au niveau des berges, qui ne peuvent être mesurées en raison de l'impossibilité de prospecter dans cette zone avec le navire et en raison du faible niveau d'eau (au moins 3 mètres d'eau).

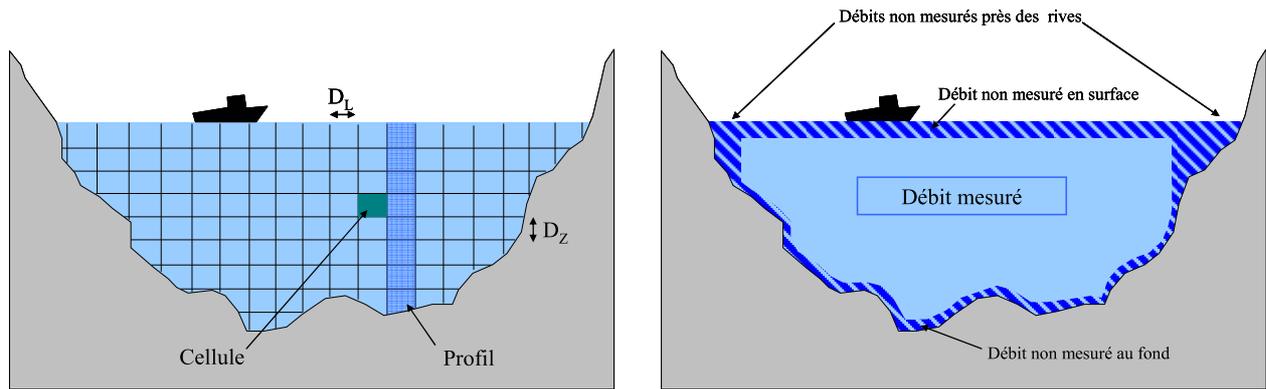


Figure 3 - 9 : Représentation des cellules de vitesse sur la section mesurée et mise en évidence des zones non mesurées.

Pour l'extrapolation des débits au niveau des berges la méthode utilisée par le logiciel RiverSurveyor<sup>®</sup> consiste à réaliser une interpolation à partir des derniers profils mesurés en estimant que la pente de la berge est constante. Pour la bande morte et la zone du fond l'extrapolation est réalisée à partir des vitesses mesurées en utilisant une équation de puissance de profil de vitesse proposée par Simpson et Oltmann (1990) et Chen (1991):

$$u/u^* = 9,5 \times (Z/Z_0)^b$$

où  $u$  représente la vitesse à la hauteur  $Z$  en partant du fond,  $u^*$  la vitesse de cisaillement du fond,  $Z_0$  la hauteur de rugosité du fond et  $b$  une constante égale à  $1/6$  (Chen, 1991).

Techniquement, l'ADP a été fixé sur un flotteur muni de deux dérives horizontales dans le but de le maintenir le plus stable possible, dans une zone qui reste tout de même très dynamique avec de forts courants tidaux et au niveau de laquelle la houle peut se faire ressentir. L'ensemble ADP/flotteur était fixé à un câble et trainé à une dizaine de mètres à l'arrière du navire pour minimiser les interférences engendrées par le moteur (Figure 3 - 10).



Figure 3 - 10 : Photos de l'ensemble ADP/flotteur et de sa mise à l'eau à partir du NO Côte de la Manche.

### **3.A.2 Suivi annuel de la géochimie des particules de la Baie de Marennes Oléron**

Des prélèvements récurrents ont été réalisés pendant une année dans la partie Sud de la Baie. En moyenne ces prélèvements ont été réalisés tous les deux à trois mois, en favorisant les périodes à forts débits pour enregistrer le mieux possible les éventuelles influences des particules Girondines sur la Baie de Marennes Oléron. Ces prélèvements étaient généralement réalisés autour de l'étalement de haute mer. Les sites ont été choisis en fonction de leur accessibilité. Cinq points (Figure 3 - 11) ont systématiquement été prélevés pendant le suivi annuel:

- Port des Barques : ce point se situe à l'embouchure de l'estuaire de la Charente
- Fort Louvois : situé sur la façade Est du bassin, juste au nord du pont d'Oléron et au sud des estrans de Brouage
- La Cayenne : correspond à un petit port situé sur la rive droite à l'embouchure de l'estuaire de la Seudre
- Ronces les Bains : se situe dans la partie sud de la baie au sud-ouest de l'embouchure de la Seudre
- Galon d'Or : correspond à une plage située juste à l'Est du Pertuis de Maumusson et localisée au Nord de la côte Sauvage



Figure 3 - 11 : Localisation des points échantillonnés pour le suivi annuel de la Baie de Marennes Oléron.

### 3.A.3 Campagne de carottage en Charente : barrage de Saint Savinien

La Charente présente la particularité d'avoir un barrage situé dans la partie amont de son estuaire, au niveau de Saint Savinien. Dans le but d'éviter les hauts fonds gênant la navigation, un canal de dérivation éclusé long d'environ 1 km été établi en 1876. En 1968, il a été construit un barrage fixe en aval du bras naturel et un barrage éclusé au niveau du canal de dérivation (Figure 3 - 12). Le but de ces ouvrages était de transformer les marais salés en marais doux, permettant ainsi le développement des cultures irriguées, plus rentables que l'élevage. Cet enjeu fait qu'aujourd'hui peu d'actions sont envisageables pour un retour à l'état naturel. En raison de sa localisation (partie amont de l'estuaire) et de la gestion du barrage mobile, le site présente un envasement très important en amont des ouvrages réduisant la section mouillée et engendrant des inondations lors des périodes de crue. Ce phénomène d'envasement est principalement dû à la gestion du barrage qui est ouvert lors des coefficients supérieurs à 70, pour laisser passer l'eau et ne pas endommager l'ouvrage. Ainsi,

lors de cette ouverture les particules sont piégées en amont du barrage et décantent à l'étale de haute mer. Ainsi, en amont du barrage et ce jusqu'à une quinzaine de kilomètres en amont, l'estuaire de la Charente présente une accumulation de sédiments (2,3 millions de m<sup>3</sup>, étude SOGREAH) susceptibles d'être remis en suspension lors de crues majeures, représentant un risque en terme d'apport en MES et en métaux traces dans le gradient de salinité de la Charente et dans la Baie de Marennes Oléron.

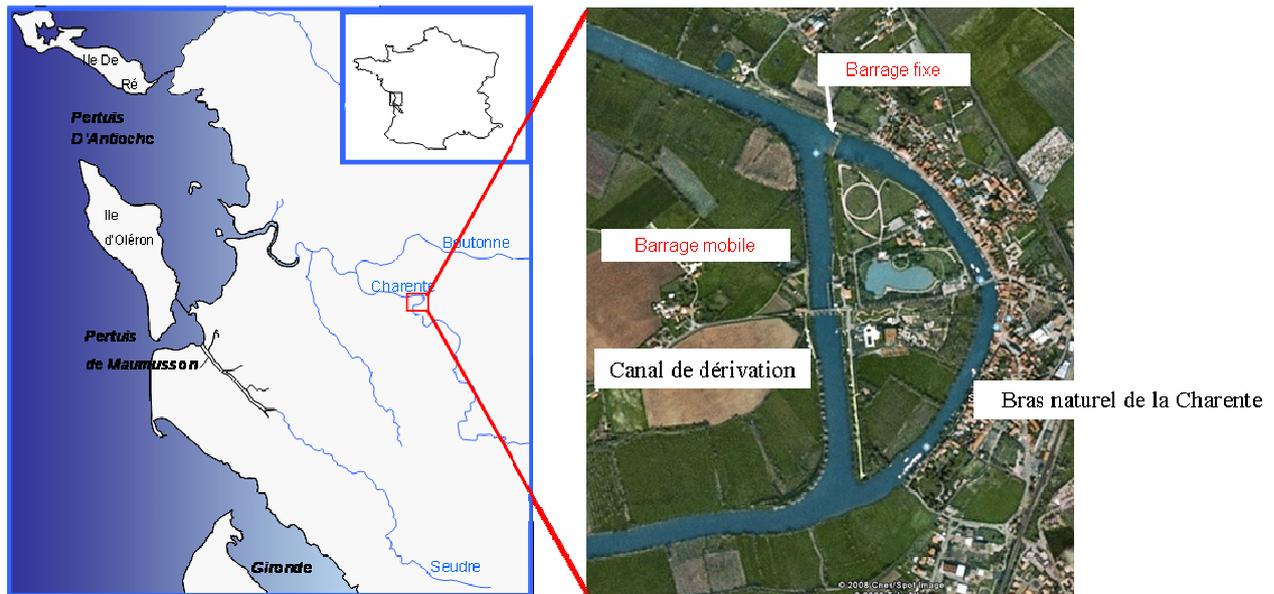


Figure 3 – 12 : Localisation de la Charente à St Savinien, du canal de dérivation et des barrages.

Pour connaître l'historique des apports métalliques et les taux de sédimentation, deux carottes ont été prélevées, une d'environ 2,5 m dans le bras naturel et une seconde d'environ 5 m en amont du bief au niveau d'une cuvette (Figure 3 - 13). Les carottes ont été réalisées au moyen de carottiers en aluminium préalablement nettoyés et graissés à la graisse silicone. Une barge ostréicole équipée d'un bras hydraulique a permis de réaliser la carotte courte. La carotte longue a nécessité une embarcation spécifique permettant l'enfoncement du carottier par battage au percuteur sur échelle fixe et guillotine (Figure 3 - 13). Les carottes ont été découpées avec une résolution de 5 cm.



Figure 3 - 13: Localisation des carottes et photo du Poto-Poto avec son échelle de carottage.

### 3.A.4 Réseau de surveillance amont (2005-2007) : Charente et Seudre

Des simulations statistiques sur la base de données de la Garonne ont montré qu'avec un échantillonnage tous les 3 jours, la probabilité d'estimer le flux annuel avec une erreur de 10% est de 75% pour les années sèches et de seulement 30% pour les années humides. Un échantillonnage tous les 3 jours représente une erreur moyenne de plus de 20% et n'exclue pas de rater l'échantillonnage de 2 jours de crue qui peuvent à eux seuls représenter à titre d'exemple, près de 75% du flux annuel en MES sur le Lot (Coynel et al., 2007). Ainsi, seul un échantillonnage avec une fréquence journalière permet d'estimer des flux fiables de MES et de métaux.

Pour obtenir cet échantillonnage, nous avons installé sur la Charente et sur la Seudre des préleveurs automatiques journaliers (SIGMA 900). Les prélèvements journaliers s'effectuent selon sont séquence de 8 prélèvements de 120 ml toutes les 3 heures collectés dans des flacons lavés de 1 L. Ces préleveurs ont été installés en amont de la marée dynamique et le plus en aval possible pour intégrer la plus grande surface du bassin versant. Ils ont été installés au niveau de Chaniers au pont de Beillant et à quelques mètres de la station de débits de la DIREN pour la Charente (novembre 2005) et à Corme Ecluse pour la Seudre (mai 2006) qui dispose d'une station de mesure automatique de la hauteur d'eau gérée par le Service de Prévention des Crues de la DDE 17 (Figure 3 - 14). Ainsi, pour le calcul des flux de matière en suspension, nous avons les données de débits journaliers pour notre site de prélèvement à Chaniers. Sur la Seudre, la réalisation de jaugeages a été nécessaire pour tarer la section à

partir des données de hauteur d'eau fournies par la SPC de la DDE 17. Associés à ces prélèvements journaliers de MES, nous avons réalisés tous les 24 jours un échantillonnage pour les métaux dissous et particuliers.

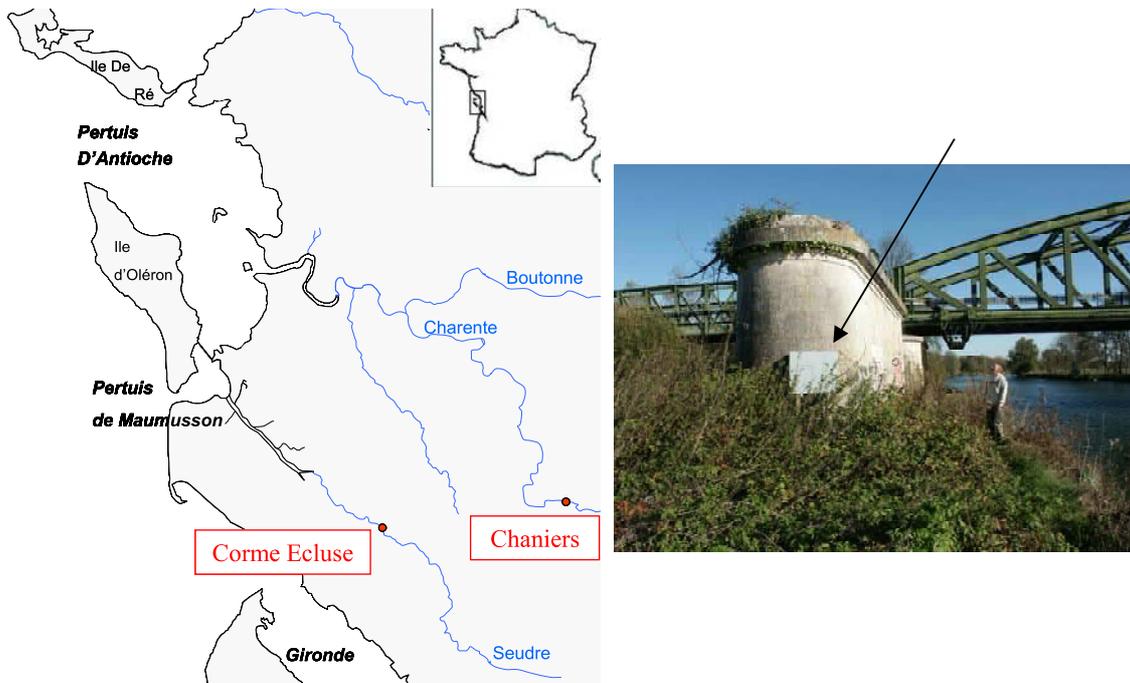


Figure 3 - 14 : Localisation des préleveurs sur la Charente et la Seudre, et photographie du préleveur automatique au pont de Beillant sur la Charente.

Sachant que la concentration moyenne en MES est la moyenne de 8 prélèvements par jour et ayant les débits journaliers pour chacun des sites, le flux annuel en MES est donc la sommation des flux journaliers :

$$Flux_{annuelMES} = \sum_1^{365} MES_i \times Q_i \times T$$

Avec MES, représentant la charge en particule journalière,  $Q_i$  représentant le débit du jour et T étant égal à 86400 secondes (24 h). L'incertitude des flux correspond à la somme des incertitudes de la mesure des turbidités et du débit moyen journalier. Pour la mesure des turbidités, cette incertitude n'excède pas 10% et elle est d'environ 5% pour le débit moyen journalier. Ainsi, l'erreur sur le flux annuel est de plus ou moins 15% et correspond essentiellement aux incertitudes liées aux périodes de crue. Pour les flux d'ETM particuliers, la méthode utilisée est celle conseillée par Meybeck (Rapport Inter Agences de l'EAU) dans

le cas de teneurs relativement constantes en ETM. Cette méthode suppose que les concentrations en ETM entre deux mesures sont constantes et sont alors appliquées aux flux de matières écoulées entre deux analyses. L'utilisation de cette méthode nécessite d'avoir un échantillonnage satisfaisant de la distribution annuelle des concentrations en MES, ce qui est le cas (prélèvement toutes les 3 heures).

Ce réseau de surveillance mis en place sur la Charente et la Seudre s'ajoute à celui déjà présent depuis plus d'une dizaine d'années sur le continuum Riou Mort-Lot-Garonne.

## **3.B Echantillonnage**

### **3.B.1 Conditionnement de la vaisselle**

Lors du prélèvement, du conditionnement, du traitement ou de l'analyse des ETM, le matériel utilisé doit le plus propre possible afin d'éviter toutes les contaminations qui pourraient biaiser la mesure finale. En effet, les concentrations en ETM restent pour la plupart à des niveaux très faibles dans les milieux naturels avec des concentrations qui sont de l'ordre de quelques ng/l jusqu'à quelques µg/l dans la phase dissoute et de quelques mg/kg pour le particulaire. Du stade du prélèvement à la phase d'analyse la vaisselle utilisée est en polypropylène (PP) ou en téflon<sup>®</sup> car ces matériaux présentent un faible pouvoir d'adsorption envers les ETM. De plus, afin d'éliminer toute trace métallique du matériel neuf utilisé, toute la vaisselle baigne pendant au minimum 72 heures dans de l'acide nitrique 10% puis elle est rincée trois fois à l'eau déionisée et trois fois à l'eau ultra pure (MilliQ<sup>®</sup>). Pour finir, la vaisselle est mise à sécher sous une hotte à flux laminaire puis placée dans des doubles poches en polyéthylène (PE). Pour la matière organique dissoute (MOD) c'est la présence de carbone qui est le contaminant des échantillons. Ainsi, la vaisselle utilisée est entièrement en verre préalablement lavée pendant 10 minutes dans une solution chaude de détergeant (RBS-50<sup>®</sup>) puis rincée pendant 10 minutes à l'eau du robinet et à l'eau ultra pure. Après séchage, la vaisselle en verre est mise au four pendant 5 heures à 500°C puis elle est conditionnée dans du papier aluminium.

### 3.B.2 Prélèvements et conditionnement des échantillons

Le prélèvement des échantillons peut être subdivisé en deux parties principales pour l'analyse des ETM et de la matière organique : le prélèvement de la fraction dissoute (ETM et MOD) et de la fraction particulaire (ETM et COP). Ces prélèvements sont effectués par bouteille Niskin ou par pompage de gros volumes lors des campagnes embarquées et avec une perche le long des cours d'eau. Parallèlement à ces prélèvements, nous effectuons une caractérisation de la physicochimie et de la turbidité du milieu ainsi qu'une analyse de la biomasse phytoplanctonique (chlorophylle a et phéopigments).

#### 3.B.2.a Phase dissoute

Les prélèvements d'eau pour la mesure des ETM dissous et des ions majeurs est directement réalisée par une filtration à 0,2  $\mu\text{m}$  et 0,02  $\mu\text{m}$  pour les ETM et par une filtration 0,2  $\mu\text{m}$  pour les ions majeurs. Ces filtrations sont réalisées par le biais de filtres seringues en acétate de cellulose (Sartorius<sup>®</sup>). Afin de prévenir toute adsorption des ETM sur les parois des flacons, les échantillons destinés à l'analyse des ETM sont acidifiés à pH~1-2 avec de l'acide nitrique ultrapure (16M). Tous les échantillons sont ensuite stockés à l'abri de la lumière et à 4°C jusqu'à analyse. Les prélèvements pour l'analyse de la MOD sont effectués avec une bouteille en verre. Les échantillons sont ensuite filtrés au moyen d'unité de filtration en verre et de filtres en fibres de verre (Whatman GF/F, 0,7  $\mu\text{m}$ ) préalablement chauffés à 500°C pendant 2 heures. Les échantillons sont récupérés dans des flacons en verre et sont acidifiés avec de l'acide chlorhydrique (HCl ultrapur ; 0,1%) afin de stopper l'activité bactérienne qui pourrait dégrader la matière organique labile.

#### 3.B.2.b Phase particulaire

La récupération de matériel en suspension dans l'eau pour l'analyse des ETM et du carbone organique particulaire (COP) peut être effectuée de différentes façons : par filtration, piégeage ou centrifugation. Chacune des méthodes présente des avantages comme des inconvénients (Duinker et al., 1979 ; Gardner, 1980 ; Etcheber et Jouanneau, 1980). Une quantité assez importante de matériel (>1g) était nécessaire pour effectuer des extractions métalliques totales et sélectives, des analyses de COP ou des expérimentations, deux méthodes principales ont été retenues pour cette étude, en fonction des turbidités contrastées

rencontrées. Dans ce travail, ont été échantillonnés des environnements très turbides comme par exemple au niveau des estuaires avec éventuellement la présence d'un bouchon vaseux (>1000 mg/l), et des environnements littoraux où la charge en particule est très faible (<5mg/l) :

- dans le cas d'environnements peu turbides, la méthode utilisée consiste à pomper un grand volume d'eau compris entre 80 et 2000 litres en fonction de la charge en matière en suspension. Ces grands volumes d'eau sont alors centrifugés au moyen de centrifugeuse (Westfalia Separator 12 000 x g) avec un débit de 60-80 l/h. Les particules sont récupérées dans le bol de la centrifugeuse qui est en acier inoxydable recouvert d'un film téflon. Ces centrifugeuses permettent de récupérer plus de 96% de la masse de particules, n'apportent aucune contamination métallique mesurable et ne modifient pas la composition géochimique des particules (Schäfer et Blanc, 2002). Cette méthode augmente la représentabilité de l'échantillon et permet la récupération de grandes quantités de particules nécessaire pour l'étude de la spéciation solide.

- dans le cas d'environnements turbides, la technique consiste à prélever 0,2 à 2 litres avec une bouteille en PP lavée à l'acide et rincée avec l'eau du site et de les filtrer sur un filtre prépesé en téflon (0,45 µm). Après séchage, le filtre est repesé afin de déterminer la masse de particules récupérées. Ces filtres présentent la particularité d'être complètement inertes aux acides et permettent de réaliser directement les attaques triacide des particules en présence du filtre.

### 3.B.2.c Caractérisation physicochimique

En rivière, le long des berges et sur la Charente, les paramètres physicochimiques du milieu ont été effectués au moyen de sondes spécifiques. Chaque sonde est soigneusement étalonnée avant chaque campagne avec des solutions standards. Les mesures de la température et de la conductivité ont été réalisées avec une sonde TetraCon 96<sup>®</sup> (Profiline, WTW) avec une précision de 0,1 °C et 2 µS/cm. La mesure du pH a été effectuée avec une sonde Sentix 41<sup>®</sup> (Profiline, WTW) dont la précision est de 0,05 unité pH. La calibration est effectuée au moyen de trois solutions étalons de pH 4, 7 et 10. Le potentiel d'oxydoréduction a été mesuré avec une sonde Sentix 41<sup>®</sup> (Profiline, WTW) avec une précision de 2 mV. Sa calibration est effectuée à l'aide d'une solution de 230 mV. La concentration en oxygène dissous a été réalisée avec une sonde YSI 52<sup>®</sup>, calibrée avant chaque mesure et dont la

précision est de 0,05 mg/l. Pour les prélèvements sur l'estuaire de la Gironde, en zone littorale et dans la partie nord de la Baie de Marennes Oléron, une sonde multiparamètre YSI 6920<sup>®</sup> a été utilisée. Cette sonde installée dans le laboratoire du navire permet d'enregistrer en continu les paramètres physicochimiques. La précision de la mesure donnée par le constructeur est de 0,15% pour la température, de 0,5%+1 $\mu$ S/cm pour la conductivité, 0,2 unité pour le pH, 2% pour la saturation en oxygène et 0,1% pour la concentration oxygène dissous.

#### 3.B.2.d Charge en MES et chlorophylle

Pour chaque point de mesure, la charge en MES a été estimée par filtration d'un volume plus ou moins important en fonction de la turbidité afin d'être le plus précis possible. Les filtrations sont réalisées au moyen d'une unité de filtration Nalgène et de filtres fibres de verre Durieux (0,7  $\mu$ m) préalablement passés à l'étuve pendant 15 minutes et pesés. Après la filtration d'un volume précis les filtres sont séchés pendant 24 heures puis repesés afin de déterminer la charge en particules.

Des prélèvements ont été effectués dans le but d'obtenir la teneur en chlorophylle *a* et en phéopigments. Pour cela, un volume plus ou moins important en fonction de la charge en particules est filtré sur un filtre Whatman GF/F 0,7  $\mu$ m. Le temps de filtration ne doit pas excéder 5 minutes (destruction des cellules vivantes) et la dépression ne doit pas être trop forte puisqu'elle pourrait induire une destruction du matériel sur le filtre. Le filtre est conditionné (plié) dans des tubes entourés de papier aluminium pour être à l'abri de la lumière et stocké immédiatement au congélateur (-80°C) avant extraction.

### 3.C Méthodes analytiques

#### 3.C.1 Granulométrie

La composition granulométrique est réalisée au moyen d'un granulomètre laser Malvern (Mastersizer) de l'équipe « sédimentologie » de l'UMR 5805 EPOC. Le principe de l'analyse se base sur des lois de diffraction, de diffusion et de réflexion et utilise la quantité de lumière laser déviée par les particules et la mesure de l'angle de cette déviation. Les particules fines dévient une faible quantité de lumière avec des angles de déviation importants et inversement pour les grosses particules. Les intensités résultantes sont recueillies par des photodiodes puis numérisées.

### 3.C.2 Dosage des pigments chlorophylliens

La chlorophylle *a* et les phéopigments (produits de dégradation) ont été déterminés selon la méthode de Lorenzen (1967), modifiée. L'échantillon est filtré sur un filtre GF/F Whatman (0,7 µm) en faisant attention de ne pas éclater les cellules phytoplanctoniques par un temps de filtration trop long. Le filtre est placé à l'abri de lumière et à -80°C avant analyse. L'extraction est réalisée dans un tube à centrifuger auquel sont ajoutés 9 ml d'acétone 90%. Le filtre est broyé à l'aide d'une baguette en verre et extrait pendant 18 heures. Les tubes sont ensuite centrifugés pendant 10 minutes à 4500 tr/min, puis le surnageant est dosé.

Les mesures d'absorbance se font à deux longueurs d'onde différentes (665 nm et 750 nm). Le blanc de cuve doit être déterminé en remplissant les deux cuves du spectrophotomètre avec l'acétone à 90% seule et en mesurant l'absorbance aux deux longueurs d'onde prises en compte dans la méthode. La mesure se fait en premier lieu sur l'extrait à une longueur d'onde de 665 nm et 750 nm. Ensuite l'échantillon est acidifié par addition de 100 µl de HCl à 0,3 mol/l (l'acidification provoque la perte de l'atome de magnésium dans le noyau porphyrique de la chlorophylle et la convertit en phéopigments) puis mesuré de la même manière après avoir laissé agir 3 minutes. Les blancs sont retranchés et les concentrations en chlorophylle *a* et phéopigments se calculent à l'aide des relations suivantes (Holm-Hensen et al, 1965 ; Lorenzen, 1967 ; Strickland et Parsons, 1997) :

$$\text{Chl } a = [\text{Fo}/\text{Fa}] \times [\text{Fo}/\text{Fa}-1/\text{Fo}/\text{Fa}_{\text{max}}-1] \times [\text{v}/\text{V} \times 1000]$$

$$\text{Pheo} = \text{Fa} \times [\text{Fo}/\text{Fa}_{\text{max}}] \times [1- (\text{Fo}/\text{Fa}-1/\text{Fo}/\text{Fa}_{\text{max}} - 1)] \times [\text{v}/\text{V} \times 1000] \times 0,975$$

avec

Fo = Fluorescence de l'échantillon avant acidification

Fa = Fluorescence de l'échantillon après acidification

Fo/Fa<sub>max</sub> = rapport d'acidification de l'appareil de mesure

V = volume d'échantillon filtré (en l)

v = volume de l'extrait acétonique (en ml)

0,975 = rapport des poids moléculaire phéophytines a/Chl a

### 3.C.3 Analyses radiochronologiques

A St Savinien, les taux de sédimentation ont été appréciés par l'utilisation des radioéléments ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ). Le  $^{137}\text{Cs}$  est un élément radiogénique qui a été introduit dans l'environnement par l'homme depuis 1952. Pour l'Europe occidentale, le  $^{137}\text{Cs}$  a été principalement introduit dans l'atmosphère par les tests nucléaires, dont la période la plus intense fût les années 1963-1965 et l'accident de Tchernobyl en 1986. Une fois dans l'environnement, le  $^{137}\text{Cs}$  se lie préférentiellement aux particules fines avec lesquelles il s'accumule au niveau de réservoirs naturels (Audry et al., 2004). Sachant que le  $^{137}\text{Cs}$  se désintègre avec un temps de demi-vie de 30,2 ans, il est utilisé comme marqueur historique de niveaux de sédimentation et permet de dater des séquences sédimentaires de plus de 50 ans. Les mesures de l'activité en  $^{137}\text{Cs}$  (pic à 661,6 keV) ont été effectuées par spectrométrie gamma haute résolution, avec une précision de 9% en moyenne (Jouanneau et al., 1999). Chaque échantillon de sédiment séché et pesé (6 à 10 g) est compté pendant 20 heures avec un détecteur à germanium semi-planaire (Intertechnique : EGSP 2200-25).

La deuxième méthode consiste à utiliser un moyen indirect de datation, par utilisation du  $^{210}\text{Pb}$ . Il existe 35 isotopes de plomb mais les plus abondants sont les isotopes d'origine naturelle. Le  $^{210}\text{Pb}$  est un radionucléide de la famille naturelle de  $^{238}\text{U}$ , issu de la désintégration du  $^{226}\text{Ra}$  et  $^{222}\text{Rn}$ . C'est un radionucléide émetteur  $\beta^-$  ( $E_{\beta\text{max}} = 16,6 \text{ keV}$  à 84%, 63,1 keV à 16%) avec une émission  $\gamma$  de très faible énergie (10,8 keV à 25%, 46,2 keV à 4,1 %) et sa période est de 22,3 ans. Il décroît pour donner d'autres isotopes qui décroissent jusqu'au plomb stable :  $^{210}\text{Pb} (\beta^-, 22.3 \text{ a}) \rightarrow ^{210}\text{Bi} (\beta^-, 5.01 \text{ j}) \rightarrow ^{210}\text{Po} (\alpha, 138.4 \text{ j}) \rightarrow ^{206}\text{Pb}$  (stable). La différence entre le  $^{210}\text{Pb}$  et le  $^{226}\text{Ra}$  constitue le  $^{210}\text{Pb}$  en excès ( $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ), utilisé pour la datation.

### 3.C.4 Quantification de la matière organique

#### 3.C.4.a Carbone organique dissous

Le principe de la mesure du COD est une oxydation thermique après une étape de décarbonatation (Sharp, 1993 ; Cauwet, 1994). L'appareil de mesure (Shimadzu TOC 5000) comprend une unité de décarbonatation où le  $\text{CO}_2$  contenu dans l'échantillon acidifié est purgé en y faisant barboter de l'oxygène ultra-pur pendant 6 minutes avant l'analyse. Une seringue calibrée introduit ensuite un aliquote de 100  $\mu\text{l}$  d'échantillon dans un four à  $680^\circ\text{C}$

contenant un analyseur de platine dans une matrice de silice (Cauwet, 1994). Le CO<sub>2</sub> produit par la combustion du COD est transporté par un flux de N<sub>2</sub> pur vers une cellule infrarouge munie d'un intégrateur permettant la mesure de l'aire des pics de CO<sub>2</sub> qui est proportionnelle à la teneur en carbone organique. Trois réplicats sont systématiquement réalisés pour chaque échantillon. L'étalonnage externe de l'appareil est effectué à l'aide d'une solution de phtalate de potassium. La limite de détection est estimée à 0,3 mg/l (Lemaire et al., 2006) et la précision de la mesure est de l'ordre de 0,05 mg/l (Abril et al., 1999).

#### 3.C.4.b Carbone organique particulaire

La mesure est faite à l'aide d'un analyseur à carbone et soufre (LECO CS 125), dont le principe est basé sur une oxydation des composés organiques par combustion à 850°C dans un four à induction sous flux d'oxygène. Ce flux d'oxygène est associé à un catalyseur (mélange Cu/Pt) et assure à la fois la combustion complète du COP en CO<sub>2</sub> jusqu'à la cellule infrarouge non dispersive (Cauwet et al., 1990) où il est mesuré. Les teneurs en CO<sub>2</sub> sont ensuite exprimées en teneurs en carbone organique. La calibration est réalisée à l'aide d'anneaux d'acier de teneur en carbone organique connue. La limite de détection est évaluée à 0,2% (masse/masse) et la précision de la mesure est inférieure à 5%.

### 3.C.5 Extraction et analyse des métaux

#### 3.C.5.a Attaque totale des phases particulières

L'analyse des métaux en phase particulaire est réalisée après une étape d'extraction des ETM des phases porteuses et de mise en solution des ETM. Cette étape, appelée attaque totale, est couramment employée dans notre laboratoire (e.g. Blanc et al., 1999, Schäfer et al., 2002, Audry et al., 2004). Un sous échantillon de sédiment représentatif (~ 30 mg de MES broyées et homogénéisées) est introduit dans un tube d'attaque (SCP Science ; DigiPrep<sup>®</sup>) lavé à l'acide. Le sédiment est alors digéré dans le tube fermé pendant 2 heures à 110°C par une solution triacide : 1,5 ml de HCl (12 M, suprapur), 0,5 ml de HNO<sub>3</sub> (14 M, suprapur) et 2 ml de HF (22 M, suprapur). Une fois la digestion réalisée, la solution d'acides est évaporée. Le résidu est ensuite dissous dans 250 µl de HNO<sub>3</sub> et 5 ml d'eau MilliQ<sup>®</sup> puis chauffé une dernière fois à 80°C pendant 15 minutes. Après refroidissement et décantation, 3,5 ml de surnageant sont prélevés par pipetage et conservés dans un tube en polypropylène auquel on

ajoute 6,5 ml d'eau MilliQ®. La solution d'attaque est ensuite diluée avant d'être analysée par ICP-MS ou AAS. Pour chaque série d'attaque de 40 échantillons, 3 échantillons de sédiments internationaux de référence sont attaqués (CRM 320, IAEA 405 et 1646a) ainsi que 4 blancs. Les résultats obtenus sur les blancs d'attaque sont systématiquement retranchés des analyses des échantillons.

### 3.C.5.b Extraction sélective de la fraction potentiellement biodisponible des phases particulières

L'attaque HCl est une extraction qui permet de mettre en solution les métaux particuliers réactifs associés à la fraction réductible (oxydes de Fe et de Mn), à la fraction carbonatée, aux phyllosilicates et aux monosulfures amorphes (AVS). Cette fraction est définie empiriquement comme la fraction métallique potentiellement biodisponible (Langston et al., 1999 ; Morse et Luther III, 1999). Les extractions par HCl (1M) se font directement sur des sédiments broyés et homogénéisés. Un sous échantillon de sédiment (~200 mg) est introduit dans un tube à centrifuger. Le sédiment est introduit dans un tube avec 12,5 mL d'une solution HCl 1M puis agité à température ambiante pendant 24h. Ensuite, les tubes sont centrifugés pendant 30 minutes à 4000 tr/min. Le surnageant est récupéré pour être placé dans des tubes d'attaques (DigiPREP®), nettoyé à l'acide nitrique 10%. L'HCl doit ensuite être évaporé pour éliminer le chlore susceptible d'interférer sur la mesure lors de l'analyse à l'ICP-MS. Le résidu est ensuite dissous dans 250 µL de HNO<sub>3</sub> (14M, suprapur) et 5 mL d'eau MilliQ®, puis chauffé une dernière fois à 65°C pendant 15 minutes. Pour finir, 3,5 mL de la solution précédente sont pipetés et dilués dans 6,5 mL d'eau MilliQ®. Après dilution, cette solution peut être dosée à l'ICP-MS. Pour chaque série d'extraction HCl, deux blancs et deux sédiments certifiés (IAEA-405) sont utilisés pour les mêmes raisons que lors des attaques totales. Les résultats obtenus sur les blancs d'attaques sont systématiquement retranchés des analyses des échantillons.

### 3.C.5.c Extraction de Cd, Cu, Ni, Co, V, Mo et U de la matrice saline par extraction sur phase solide

Une grande partie des échantillons récupérés présentaient des salinités supérieures à 1 et en général proche de la salinité de l'eau de mer (35), c'est-à-dire que ces eaux contiennent de fortes concentrations en anions et cations (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, ...). Sachant que les

dosages sont réalisés par ICP-MS, il faut s'affranchir de la matrice salée afin d'éliminer les interférences, en particulier pour la mesure des concentrations de V, Co, Ni et Cu (Robert, 2003). En effet, certains composés de la matrice saline peuvent se complexer avec l'argon utilisé pour le dosage ou avec l'oxygène, formant des « clusters » dont les masses sont très proches de celles des isotopes dosés (par exemple le complexe Cl-O a une masse très proche de celle du vanadium).

Pour les eaux salées, la préconcentration utilisant le fréon est la méthode la plus répandue. Cette méthode avait été élaborée et validée par Danielsson et al. (1982) pour le dosage de Cd, Cu, Pb, Zn et Fe. Cette méthode était une des seules alternatives à l'utilisation d'une méthode de dosage propre à chaque métal étudié (colorimétrie, coprécipitation...). Mais depuis le début des années 2000, cette méthode est proscrite en raison de l'interdiction de l'utilisation des ChloroFluoroCarbone (CFC). Une méthode alternative utilisée depuis plus de 25 ans, est l'utilisation de résines complexantes comme la Chelex (Sturgeon et al., 1981 ; Pai et al., 1990). Ainsi, nous avons mis en place une méthode de routine permettant d'extraire les métaux de la matrice saline (Delsuc, 2006 ; Strady, 2007). Cette extraction se fait sur phase solide dont le matériau de base est le méthacrylate sur lequel sont greffés des groupes fonctionnels de type aminodiacétate (DigiSep Bleu, SCP Science). Ces groupes fonctionnels possèdent un fort pouvoir complexant envers certains éléments traces métalliques (V, Co, Cu, Cd, Mo, U, Ni), à un pH optimal de 5,5. La préconcentration se fait à partir de 60 ml d'échantillon préalablement tamponné à pH 5,5 (acétate d'ammonium, 1M et ammoniacque suprapur) pour un volume d'élution de 5 ml. Le conditionnement de la résine consiste à éliminer toute trace métallique en passant 5 ml d'acide nitrique 2 M, à rincer les traces d'acide avec 5 ml d'eau MilliQ<sup>®</sup> et à conditionner la résine au pH optimal en passant 5 ml d'acétate d'ammonium 0,1 M. Une fois l'échantillon passé, la résine est rincée avec 5 ml d'acétate d'ammonium 0,1 M pour éliminer les anions qui auraient pu rester dans les interstices de la résine (e.g. Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), puis avec 5 ml d'eau MilliQ. L'élution des métaux est réalisée avec 5 ml d'acide nitrique 2 M. Les échantillons peuvent être directement dosés par ICP-MS et GF-AAS. Les blancs de cette méthode sont réalisés sur un volume identique d'eau MilliQ dans les mêmes conditions que celles des échantillons et sont très satisfaisantes (Tableau 3 – 3). Les rendements de cette méthode ont été appréciés par l'utilisation d'eaux certifiées marines (CASS-4) et estuariennes (SLEW-3) et montrent des rendements compris entre 85% et 130% (Tableau 3 - 3). Pour distinguer les métaux labiles et les métaux fortement complexés, nous avons effectué un prétraitement de l'échantillon en le passant à la photolyse UV. Ceci permet de dégrader la matière organique avec laquelle une part des métaux se

complexe et permet d'obtenir la concentration totale en ETM. La différence entre la concentration totale et celle obtenue par un simple passage de l'échantillon sur la résine, permet de distinguer la fraction que nous appellerons la fraction complexée dissoute.

	V	Co	Cu	Ni	Cd	U
Blancs (ng/l)	1	3	50	250	2	1
Rendements CASS-4	95%	130%	85%	106%	103%	90%
Rendements SLEW-3	100%	130%	95%	110%	100%	80%

Tableau 3 - 3 : Blancs et rendements de l'extraction des métaux sur phase solide de deux eaux certifiées (DigiSep Bleu, SCP Science).

### 3.C.5.d Dosage des ETM par ICP-MS

Les ETM (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, U, Th, Mo, Sb) des solutions d'attaques totales, HCl et des fractions dissoutes (0,2  $\mu\text{m}$ , 0,02  $\mu\text{m}$ , résines) ont été analysées par ICP-MS. Cette technique permet une mesure quasi-simultanée des concentrations des différents isotopes de ces éléments. Durant mon travail de thèse, l'ICP-MS utilisé était le modèle Thermo de type X7.

Les échantillons liquides sont acidifiés ( $\text{HNO}_3$ , ultra-pur, 1%) afin d'optimiser l'ionisation des métaux. L'échantillon est amené au nébuliseur par une pompe péristaltique où il est nébulisé sous forme d'un brouillard de fines gouttelettes. L'aérosol est ensuite injecté dans une torche en quartz dans laquelle est maintenu un plasma d'argon (5000-8000°K) qui induit l'ionisation des éléments contenus dans la solution. Grâce à un vide élevé ( $10^{-6}$  Pa), les ions produits sont dirigés vers le spectromètre de masse. Les ions sont alors focalisés par une série de lentilles électroniques vers un quadripôle qui dévie les ions selon leur rapport masse sur charge. Finalement, les ions sont mesurés en utilisant un multiplicateur d'électrons et le nombre d'ions d'un isotope ayant traversé le spectromètre est compté. La mesure est la moyenne de 21 lectures sur 3 dosages successifs.

La sensibilité de l'appareil est ajustée à l'aide d'une solution d'isotopes couvrant une large gamme de masses. Cette solution permet aussi d'ajuster les réglages pour limiter le taux d'oxydes et la formation d'ions doublement chargé à des valeurs inférieures à 2%. Une calibration externe composée de 8 solutions standard permet la détermination des concentrations en ETM en convertissant les nombres de coups comptés pour chaque isotope en concentration. La dérive de l'appareil est contrôlée et corrigée en passant, tous les 5 échantillons, un point de gamme étalon comme un échantillon. De même, un blanc est passé

tous les 5 échantillons pour contrôler d'éventuelles pollutions et les effets mémoire et pour calculer les limites de détection (3 fois l'écart type des blancs, Tableau 3 - 4). La sensibilité de cette technique est adaptée à l'analyse des ETM des eaux naturelles. L'optimisation des masses analysées et des expérimentations ont permis de quantifier et de limiter les interférences causées par des clusters formés à partir des éléments de la matrice de l'échantillon et des gaz qui peuvent avoir des masses très proches de celles des isotopes analysés.

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Sb	Pb	Th	U
Masse atomique analysée	51	52 53	59	60 62	63 65	66 67 68	75	95 98	111 112	121 123	206 208	232	238
Limites de détection (3 $\sigma$ ), dissous (ng/l)	40	80	10	270	70	120	50	15	3	2	20	10	10
Limites de détection (3 $\sigma$ ), particulaire (ng/l)	30	100	20	80	70	270	50	15	6	8	50	20	10

Tableau 3 - 4: Limites de détection des ETM par dosage ICP-MS pour le modèle Thermo X7 pour les phases dissoutes et particulaires.

La justesse et la précision des mesures ont été évaluées en analysant plusieurs eaux certifiées de rivière (SLRS-4, LGC 6019). Bien que les concentrations en ETM de ces standards soient proches des limites de détection, tous les ETM mesurés montrent une justesse comprise entre 93% et 110% et une reproductibilité meilleure que 8% (excepté pour Zn et Pb ; Tableau 3 - 5).

SLRS-4	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Sb	Pb	U
valeur certifiée ng/l	320 ± 30	330 ± 20	33 ± 6	670 ± 80	1810 ± 80	930 ± 100	680 ± 60	210 ± 20	12 ± 2	230 ± 40	86 ± 7	50 ± 3
valeur mesurée	354	308	35	649	1760	963	731	209	12	263	66	48
justesse (%)	110	106	105	107	97	108	107	102	103	110	93	100
reproductibilité (%)	5	8	3	7	4	12	5	7	7	6	11	3

Tableau 3 - 5: Justesse et reproductibilité du dosage des ETM par ICP-MS (n = 127) estimées par l'analyse de l'eau certifiée de référence SLRS-4.

### 3.C.5.e Dosage par spectrométrie d'absorption atomique (AAS)

L'aluminium (seulement en phase particulaire), Fe et Mn (dissous et particulaire) ont été analysés par spectrométrie d'absorption atomique (AAS). Le principe est basé sur l'absorption de l'énergie lumineuse par les atomes. L'échantillon est nébulisé puis atomisé (dissociation thermique en atome libre) soit dans une flamme (FAAS) soit dans un four en graphite (GF-AAS). Une lampe à électrode creuse émet un rayonnement spécifique à l'élément analysé à travers la flamme ou le four. Les atomes concernés absorbent l'énergie émise pour se retrouver à un état excité. C'est la différence du signal transmis entre le faisceau qui a traversé la flamme et le faisceau de référence qui donnera l'absorbance de l'élément mesuré. Cette absorbance ( $A_\lambda$ ) est fonction de la concentration de l'élément mesuré dans la solution, selon la loi de Beer-Lambert :

$$A_\lambda = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda \times l \times C$$

Où  $I_0$  est l'intensité initiale de la source lumineuse (rayonnement de référence),  $I$  est l'intensité du rayonnement ayant traversé l'échantillon,  $\varepsilon_\lambda$  est le coefficient d'absorption molaire,  $l$  est la longueur du trajet optique dans la zone d'atomisation et  $C$  représente la concentration de l'élément mesuré dans l'échantillon.

Si le principe de base est le même pour les analyses par FAAS et GF-AAS, il existe de grandes différences au niveau de l'atomisation qui a des conséquences sur la sensibilité des deux techniques analytiques. Lors des analyses par FAAS, l'échantillon est nébulisé dans une flamme air/acétylène (2300°C), pour les mesures de Fe et Mn, ou dans une flamme air/protoxyde d'azote (2900°C) pour la mesure d'Al. Pour l'analyse par GF-AAS, une goutte de 20  $\mu$ l d'échantillon est déposée à l'intérieur d'un petit tube en graphite (four graphite) qui peut être chauffé électriquement. Un programme de montée en température est appliqué au four pour réaliser successivement différents processus : séchage de l'échantillon (évaporation du solvant), prétraitement thermique de la matrice de l'échantillon (évaporation des éléments dont les températures d'ébullition sont inférieures à celles de l'élément dosé) et dissociation thermique, un flux de gaz inerte (argon) traverse le four afin d'enlever les vapeurs de solvants et de matrice. Lors de l'étape d'atomisation (Fe : 2400°C ; Mn : 2200°C), le flux de gaz traversant le four peut être coupé (gas stop) ou réduit pour que les atomes libres restent dans le faisceau de radiation plusieurs dixièmes de secondes. Ceci permet de mesurer des concentrations en Fe et Mn ~1000 fois plus faibles que celles mesurées par FAAS.

Les analyses des solutions d'attaque de particules ont été réalisées avec un FAAS Perkin-Elmer 420 double faisceau. Les solutions en phases dissoutes ont été analysées avec un FG-AAS AAnalyst 600 (Perkin Elmer). Des solutions standards (AccuTrace™ Reference standard) de Fe, Mn et Al ont été diluées pour préparer des gammes d'étalonnage correspondant à la gamme de réponse linéaire de l'appareil et spécifique à l'élément. La dérive du signal d'absorbance au cours du temps a été calculée et corrigée en intercalant tous les 5 échantillons un étalon de milieu de gamme. De même, des blancs ont aussi été analysés comme des échantillons pour corriger des éventuels effets mémoires et pollutions et pour calculer les limites de détection. Les estimations de justesse et de reproductibilité (Tableau 3 - 6) ont été réalisées à partir d'attaques de sédiments certifiés (IAEA 405, LGC6187) pour FAAS et d'eaux naturelles certifiées (SLRS-4) pour FG-AAS. Les résultats obtenus soulignent la pertinence de cette technique pour l'analyse de Fe, Mn et Al des fractions particulières et dissoutes des eaux naturelles étudiées.

Technique	élément	longueur d'onde	limite de détection	justesse (%)	reproductibilité (%)
FAAS	Fe	248,3	20 µg/l	99%	2%
	Mn	279,5	10 µg/l	98%	1%
	Al	309,3	500 µg/l	98%	5%
FG-AAS	Fe	248,3	0,5 µg/l	93%	2%
	Mn	279,5	0,3 µg/l	112%	3%

Tableau 3 - 6: Longueurs d'onde des sources de rayonnement pour les dosages par FAAS et FG-AAS des éléments Fe, Mn et Al et limites de détection ( $3\sigma$ ), justesses et reproductibilité estimées pour les deux appareils de mesures (FAAS : Perkin Elmer 420 double faisceau ; FG-AAS : AAnalyst 600, Perkin Elmer).

## Conclusions

L'ensemble des campagnes ont été réalisées pour toutes les conditions hydrologiques rencontrées tout au long de l'année. Des mesures courantologiques ont été effectuées à l'embouchure de la Gironde pour des débits et des coefficients extrêmes. Un effort particulier a été fait pour échantillonner dans la Baie de Marennes Oléron lorsque les conditions sont propices à une influence des eaux Girondines. L'ensemble de ces échantillonnages permet de donner des résultats qui sont représentatifs des différentes conditions rencontrées dans ces milieux.

Le prélèvement, le conditionnement et l'analyse de tous les échantillons recueillis ont été effectués dans des conditions ultra-propres. Ces conditions sont adaptées à chaque type d'analyse et permettent de réduire au maximum les éventuelles pollutions extérieures à chaque étape du traitement des échantillons. Les données recueillies dans ce travail font appel à des techniques analytiques multiples et variées. Le contrôle qualité de l'analyse des ETM est systématiquement réalisé à partir de la mesure de blancs et de matériaux de référence internationaux certifiés (eaux et sédiments). Les limites de détection des techniques analytiques sont généralement faibles devant les valeurs naturelles rencontrées dans le système étudié. De plus, la reproductibilité et la justesse de chaque type d'analyse peuvent être considérées comme convenables. Ainsi, nous pouvons affirmer que l'ensemble des moyens mis en œuvre pour les différentes analyses réalisées conduit à des résultats fiables et satisfaisants.



---

## Chapitre 4 – Apports métalliques à l'entrée de l'estuaire de la Charente et du marais de la Seudre

---



## **Chapitre 4 – Apports métalliques à l'entrée de l'estuaire de la Charente et du marais de la Seudre**

---

### **Introduction**

La Baie de Marennes Oléron présente dans sa partie Sud des niveaux de concentrations en Cd dans ses huîtres qui sont proches de la norme de consommation fixée par la communauté européenne (5 mg/kg de poids sec). Plus récemment, Ifremer a également mis en évidence une augmentation globale des concentrations en Cu dans les huîtres de la Baie, notamment face à l'embouchure de la Charente. Dans le but de déterminer toutes les sources métalliques transférées dans la Baie de Marennes Oléron, il convient de déterminer quels sont les apports véhiculés par les deux bassins versants qui alimentent directement la Baie de Marennes Oléron, à savoir ceux de la Charente et de la Seudre. L'objectif de ce chapitre est de déterminer pour la première fois les niveaux de concentrations métalliques de ces deux cours d'eau, de les comparer directement au système pollué de la Garonne et d'estimer leurs apports annuels en particules, ETM dissous et particulaires dans leurs estuaires respectifs.

### **4.A Conditions hydrologiques et transport de particules en suspension**

#### **4.A.1 La Seudre**

Les débits relevés sur la Seudre sont très faibles avec des débits ne dépassant pas les 5 m<sup>3</sup>/s pour la période s'étalant de mai 2006 à décembre 2007 (Figure 4 - 1). Pour cette période le débit moyen est de 0,55 m<sup>3</sup>/s avec un pic de crue le 4 mars 2007 à 5 m<sup>3</sup>/s. Les concentrations en MES en fonction des conditions hydrologiques ne montrent aucune tendance avec l'évolution des débits même lors du pic de débit en mars 2007. En étiage ou en crue, la charge en particules dépasse rarement les 160 mg/l. Les concentrations en MES sont généralement comprises entre 1 et 80 mg/l. Ceci témoigne d'une faible érosion mécanique du bassin versant en raison d'un dénivelé très faible et de la nature du substrat (calcaire massifs), et témoigne également d'un bassin versant peu érosif et de petite taille qui ne peut pas véhiculer une grande quantité de particules même en crue.

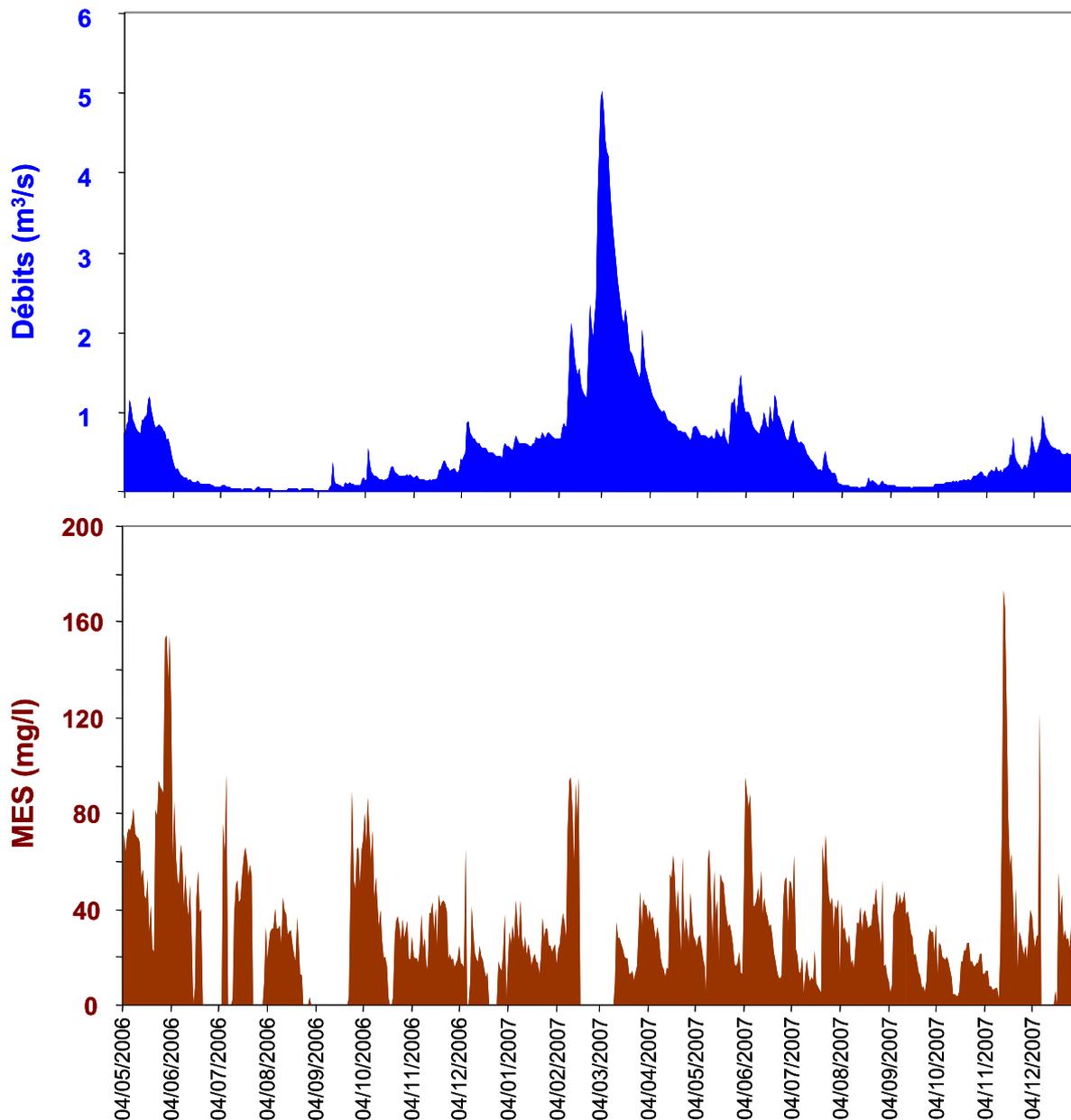


Figure 4 – 1 : Répartition des débits et des concentrations MES sur la Seudre pour la période de mai 2006 à décembre 2007.

#### 4.A.2 La Charente

En 2006-2007, les débits de la Charente sont compris entre 10 m<sup>3</sup>/s et 580 m<sup>3</sup>/s (Figure 4 - 2). Ces débits sont globalement inférieurs à 50 m<sup>3</sup>/s de mai à décembre et sont supérieurs à 50 m<sup>3</sup>/s de janvier à avril. En considérant qu'une crue est équivalente à 2,5 fois le débit moyen interannuel (Audry et al., 2004), trois pics de crue sont identifiés en 2006 (maximum de 175 m<sup>3</sup>/s, 380 m<sup>3</sup>/s et 273 m<sup>3</sup>/s le 25 février, le 10 mars et le 3 avril, respectivement) et deux pics en 2007 (un moyen de 282 m<sup>3</sup>/s le 16 février suivi d'un pic soutenu le 7 mars avec

584 m<sup>3</sup>/s ; Figure 4 - 2). La gamme de concentrations en particules est comparable à celle de la Seudre puisque ces concentrations en MES varient de quelques milligrammes par litre à 230 mg/l. Pour les conditions d'été, ces concentrations fluctuent autour de 25-30 mg/l et sont représentatives de 76% de l'année.

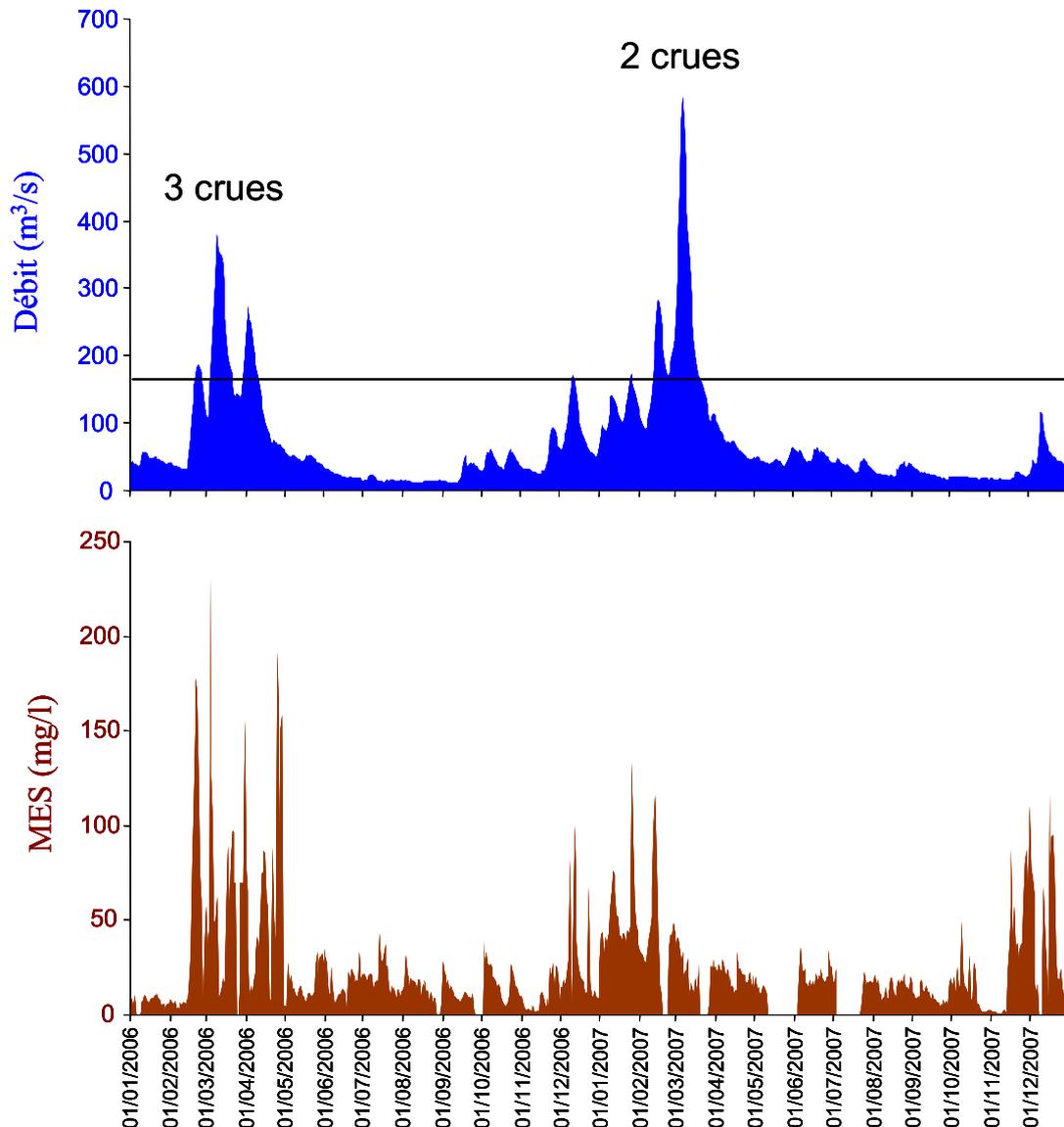


Figure 4 - 2 : Répartition des débits et des concentrations en MES sur la Charente pour l'année 2006 et 2007.

La comparaison des concentrations en MES prends l'évolution des MES en fonction du débit lors du premier pic de crue en février 2006, montre que le transport de particules de la Charente suit une hystérésis dans le sens horaire (Figure 4 - 3). Sur cette figure nous notons que 8 jours avant le pic de crue les MES sont très faibles (< 10 mg/l) pour un débit faible d'environ 30 m<sup>3</sup>/s. Ensuite, la montée de crue intervient avec une augmentation non linéaire

de la concentration en MES en fonction du débit. Cette augmentation lors d'une crue peut être modélisée par une équation de transport qui suit une équation polynomiale de second ordre ( $y = 6,3 \cdot 10^{-3} x^2 + 34,3 \cdot 10^{-3} x - 2,80$ ;  $R^2 = 0,998$ ). Pendant cette montée de crue, les concentrations en MES atteignent près de 180 mg/l, puis lorsque les débits arrivent à leur maximum (pic de crue : 186 m<sup>3</sup>/s), les concentrations en particules commencent à chuter. Les concentrations ne sont déjà plus que de 130 mg/l au pic de crue. Pendant la décrue, les concentrations diminuent (~40 mg/l) pour un débit d'environ 150 m<sup>3</sup>/s. Nous constatons donc que pour un même débit (150 m<sup>3</sup>/s) et donc une énergie similaire, les MES véhiculées ne sont pas du même ordre de grandeur entre la montée de crue et la décrue (Coynel, 2005). Ce résultat suggère que la source principale de MES est proche de l'endroit de prélèvement, c'est-à-dire plutôt sur la partie aval du bassin versant de la Charente. Ainsi, lorsque la Charente entre en crue, elle déborde rapidement au niveau des nombreuses plaines d'inondations situées sur la partie aval de son parcours. Lors de la montée de crue, la Charente mobilise les particules déposées dans ces plaines d'inondation. Au moment du pic de crue et de la décrue, les particules ont été véhiculées et la Charente n'arrive pas à éroder suffisamment pour faire augmenter la charge en particules.

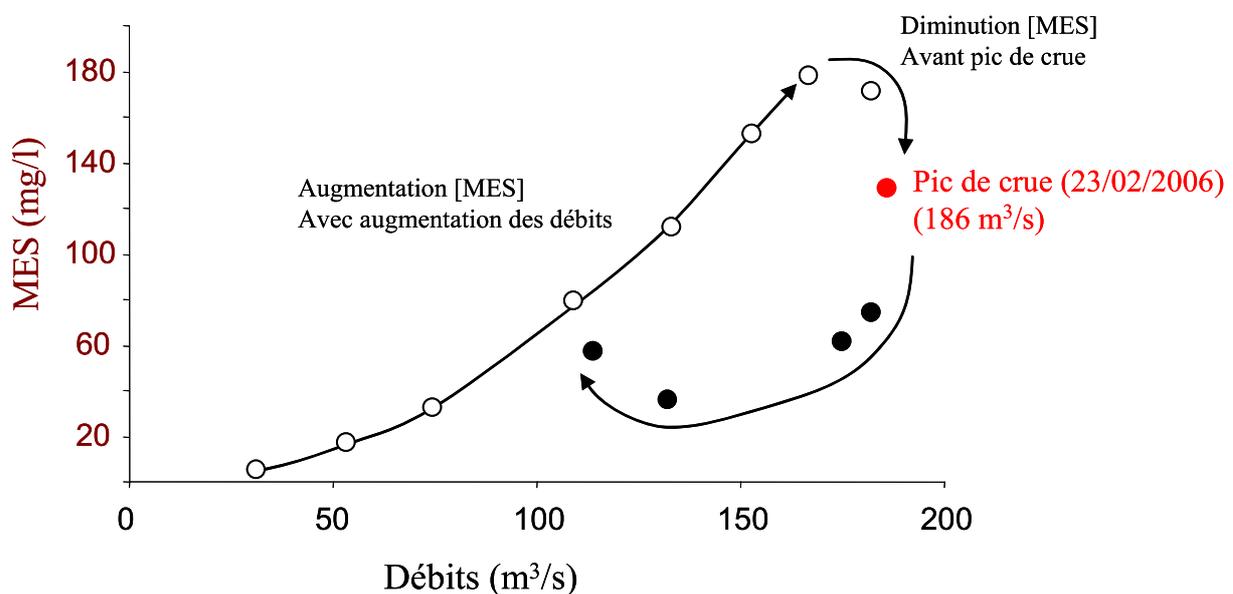


Figure 4 - 3 : Distribution des MES en fonction du débit sur la Charente lors du pic de crue du 23 février 2006.

En revanche si nous prenons une crue plus importante comme celle du 10 mars 2006 (380 m<sup>3</sup>/s), nous constatons de la même manière une augmentation de la concentration MES pendant la montée de crue puis une diminution dès lors que le pic de crue est atteint.

Toutefois, cinq jours après le pic de crue, une nouvelle augmentation des concentrations MES apparaît (Figure 4 - 4), suggérant un apport de particules décalé dans le temps qui serait issu de l'amont du bassin versant. Cette différence dépend également de la zone de pluie sur le bassin versant. Le transport de particules sur le bassin de la Charente se fait donc essentiellement lors des épisodes de crue qui se caractérisent par une érosion rapide des plaines d'inondations lors de la montée de ces crues. Pour des crues plus importantes, le passage des particules ayant pour origine l'érosion de la partie amont du bassin versant, seraient transportées lors de la décrue.

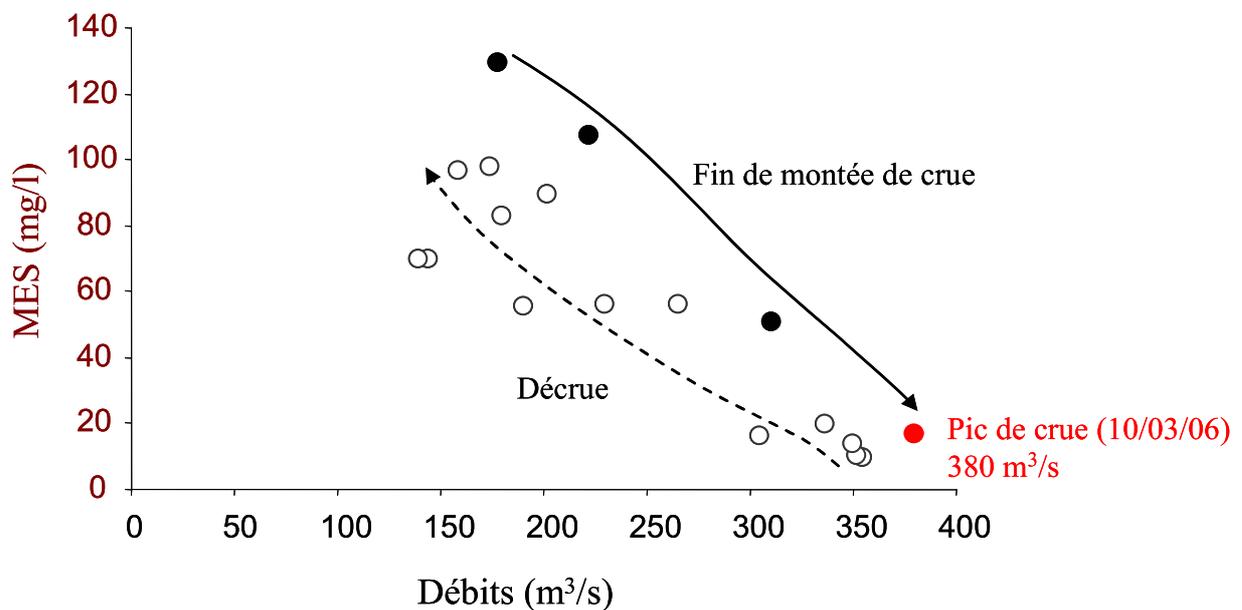


Figure 4 - 4 : Distribution des MES en fonction du débit lors du pic de crue du 10 mars 2006.

## 4.B Concentrations en ETM dissous et particulaire de la Seudre et de la Charente

### 4.B.1 Concentrations en ETM dissous

Les concentrations dissoutes en ETM de la Charente et la Seudre pour la période 2006-2007 sont reportées dans le Tableau 4 - 1. Les concentrations dissoutes en ETM des deux cours d'eau sont assez comparables en raison de formations géologiques similaires. Toutefois, les concentrations en V et Cr dissous sont sensiblement plus importantes sur la Seudre avec des concentrations moyennes de 1,82 µg/l et 1,25 µg/l, respectivement contre 1,19 µg/l et 0,87 µg/l pour la Charente. Inversement, les concentrations dissoutes en Cu, Zn et

Cd de la Charente sont supérieures à celles de la Seudre, avec des concentrations moyennes respectives de 1,21 µg/l, 2,48 µg/l et 0,024 µg/l soit près de 1,8, 1,5 et 3 fois supérieures aux concentrations moyennes dissoutes de la Seudre. La Charente présente des concentrations dissoutes comparables à d'autres systèmes français. En accord avec la présence de roches volcaniques dans le haut du bassin versant de la Charente, les concentrations en V, Cr, Co et Ni sont toutefois supérieures à d'autres systèmes présentés. Les concentrations en Cu sont inférieures à celles rencontrées sur la Seine ou la Loire, et similaires à celles relevées sur la Garonne avec 1,21 µg/l. Les concentrations en As sont très inférieures à celles de la Garonne mais sont du même ordre de grandeur que celle de la Seine avec 0,90 µg/l. Les concentrations en Cd sont nettement supérieures à celles de l'Adour et sont légèrement inférieures à celles de la Garonne ou la Seine.

		V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Sb	Pb	U
<b>Charente</b>	<b>Moyenne</b>	<b>1,19</b>	<b>0,87</b>	<b>0,22</b>	<b>1,11</b>	<b>1,21</b>	<b>2,48</b>	<b>0,90</b>	<b>0,20</b>	<b>0,024</b>	<b>0,14</b>	<b>0,19</b>	<b>0,60</b>
	Min	0,84	0,09	0,17	0,55	0,69	0,93	0,58	0,02	0,011	0,07	0,04	0,45
	Max	1,70	2,49	0,34	3,27	2,53	7,26	1,24	0,43	0,048	0,28	0,75	0,83
<b>Seudre</b>	<b>Moyenne</b>	<b>1,82</b>	<b>1,25</b>	<b>0,31</b>	<b>0,92</b>	<b>0,67</b>	<b>1,63</b>	<b>0,98</b>	<b>0,09</b>	<b>0,008</b>	<b>0,14</b>	<b>0,19</b>	<b>0,60</b>
	Min	1,19	<0,08	0,21	<0,27	0,26	0,14	0,57	0,05	<0,003	0,06	< 0,02	0,59
	Max	2,39	2,99	0,55	4,99	1,21	7,23	1,46	0,16	0,016	0,19	0,44	2,91
Garonne <sup>(1)</sup>		0,88	0,68	0,14	0,57	1,22	3,65	2,16	0,32	0,036	0,223	0,14	0,73
Dordogne <sup>(1)</sup>		0,62	0,42	0,09	0,45	1,01	4,22	1,08	0,17	0,031	-	0,14	0,23
Loire <sup>(2)</sup> Moyenne		-	-	-	-	3,96	-	-	-	0,030	-	0,10	-
Seine <sup>(3)</sup>		-	0,18	0,10	-	1,78	11,8	0,99	-	0,030	-	0,45	-
Adour <sup>(4)</sup>		-	1,11	0,16	-	1,08	2,08	1,09	-	0,009	-	0,11	0,45

Tableau 4 - 1 : Concentrations des ETM dissous (µg/l) sur la Charente et la Seudre pour la période 2006-2007 et comparaison avec d'autres rivières françaises (1 : Masson, 2007 ; 2 : Boutier et al., 1993 ; 3 : Idlafkih et al., 1995 ; 4 : Point, 2004). Les valeurs grisées correspondent aux valeurs inférieures à celles de la Charente.

#### 4.B.2 Concentrations en ETM particulaire

Excepté une faible superficie de terrains métamorphiques en haute Charente, la majeure partie de la surface du bassin versant de la Charente et de la Seudre est composée de terrains calcaires d'âges Jurassique et Crétacé (Figure 2 - 8). La comparaison des concentrations moyennes des ETM particulières de la Charente et de la Seudre, montre que la Charente présente des valeurs systématiquement supérieures, excepté pour As (Tableau 4 - 2). La lithologie des bassins versants ne peut donc pas expliquer cette différence, ainsi la Charente est probablement influencée par des pollutions diffuses anthropiques dont les sources sont issues de différents endroits du bassin versant. Toutefois, la Seudre et la

Charente présentent des concentrations en Cu, Zn et Cd qui sont comparables à celles reportées sur la Garonne (Tableau 4 - 2), dont les niveaux élevés témoignent d'une pollution anthropique. Par conséquent les niveaux en ETM particulières mesurés en Charente et Seudre peuvent être considérés comme élevés, notamment pour Cu, Pb et Mo. De façon plus inquiétante, la Charente présente des concentrations moyennes en Cd (4,89 mg/kg) et en Zn (634 mg/kg) qui sont similaires à celles reportées sur la Garonne, qui présente une pollution industrielle chronique en Cd et en Zn particulaire.

		V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ag	Cd	Sb	Pb	U
<b>Charente</b>	<b>Moyenne</b>	<b>43,5</b>	<b>123</b>	<b>8,16</b>	<b>84,9</b>	<b>109</b>	<b>634</b>	<b>11,1</b>	<b>6,95</b>	<b>0,92</b>	<b>4,89</b>	<b>2,51</b>	<b>107</b>	<b>1,64</b>
	Min	15,0	36,3	2,62	26,5	30,0	227	3,88	1,24	0,29	1,21	0,96	43,2	0,50
	Max	110	445	11,6	284	315	1408	24,4	54,0	3,06	9,86	7,10	317	2,12
<b>Seudre</b>	<b>Moyenne</b>	<b>33,6</b>	<b>59,1</b>	<b>5,6</b>	<b>54,8</b>	<b>84,8</b>	<b>563</b>	<b>13,5</b>	<b>4,56</b>	<b>0,40</b>	<b>4,03</b>	<b>2,17</b>	<b>74,1</b>	<b>1,54</b>
	Min	15,9	15,7	2,70	17,6	27,9	241	5,50	1,25	0,10	0,94	0,76	31,3	0,50
	Max	64,2	227	8,79	163	321	1130	33,1	19,7	0,98	13,7	7,59	171	2,47
Garonne <sup>(1)</sup>		108	117	16,0	88,0	85	689	28	3,00	-	5,60	3,8	89,0	2,50
Dordogne <sup>(1)</sup>		92	117	19,0	113	151	869	37	4,40	-	4,10	-	103	3,00
Loire <sup>(2)</sup>	Moyenne	-	-	-	-	56,7	275	-	-	-	1,52	-	61,8	-
Seine <sup>(3)</sup>		-	182	0,59	-	170	623	7,5	-	-	4,92	-	185	-
Adour <sup>(4)</sup>		-	78,0	17,1	-	37,8	208	21,7	-	-	0,72	-	58,0	3,30

Tableau 4 - 2 : Concentrations des ETM particulières (mg/kg) sur la Charente et la Seudre pour la période 2006-2007 et comparaison avec d'autres rivières françaises (1 : Masson, 2007 ; 2 : Boutier et al., 1993 ; 3 : Idlafkih et al., 1995 ; 4 : Point, 2004). Les valeurs grisées correspondent aux valeurs inférieures à celles de la Charente.

#### 4.C Variabilité des concentrations dissoutes et particulières

Pour la Seudre aucune tendance sur l'évolution des concentrations métalliques dissoutes ou particulières ne peut être mise en évidence, en raison d'un fonctionnement hydrologique très faible, le rapprochant plus d'un « canal » que d'un cours d'eau. Pour la Charente et contrairement à la Garonne (Masson et al, sous presse), aucune variation des ETM dissous sensibles aux conditions redox (e.g. As) ne semble liée à l'alternance des saisons. Les eaux de la nappe adjacente à la Charente sont probablement bien oxygénées tout au long de l'année, limitant les processus de réduction des phases porteuses particulières, responsables de la libération d'ETM dissous. Cette hypothèse est en accord avec la présence de nombreux karsts (Larocque et al., 1998 ; Le Moine et al., 2008 ; Tournepiche, 1998 ) drainant des eaux oxygénées dans le bassin versant de la Charente.

Aucune corrélation ne peut être établie entre la variabilité des concentrations en ETM dissous et des différents paramètres (température, conductivité, charge en particules, Fe et Mn

dissous). En revanche, quelques métaux comme Zn, Cd, Pb, Cu ou Mo montrent une décroissance des concentrations dissoutes en fonction du débit de la Charente (Figure 4 - 5). Lorsque le niveau des eaux augmente, ces concentrations sont alors diluées par les eaux pluviales du bassin versant amont.

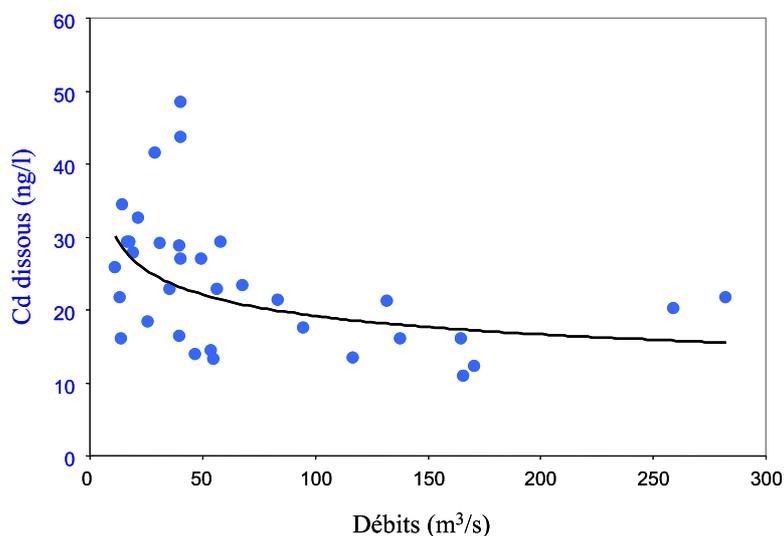


Figure 4 - 5 : Relation entre les concentrations en ETM dissous et le débit sur la Charente pour la période 2006-2007. Exemple du Cd.

Systématiquement pour tous les ETM, les concentrations métalliques particulières présentent des niveaux très variables pour des concentrations en particules inférieures à 10 mg/l, et des concentrations stables lorsque la charge en particules est supérieure à 10 mg/l (Figure 4 - 6). Ainsi, les concentrations métalliques particulières mesurées pour des charges inférieures à 10 mg/l supposent que la majeure partie des particules est représentée par du matériel organique fixant des ETM dissous. Pour des concentrations supérieures à 10 mg/l, les concentrations sont beaucoup plus influencées par les particules érodées au bassin versant et se stabilisent autour d'une valeur typique du bassin versant de la Charente autour de 4,3 mg/kg pour Cd (Figure 4 - 6).

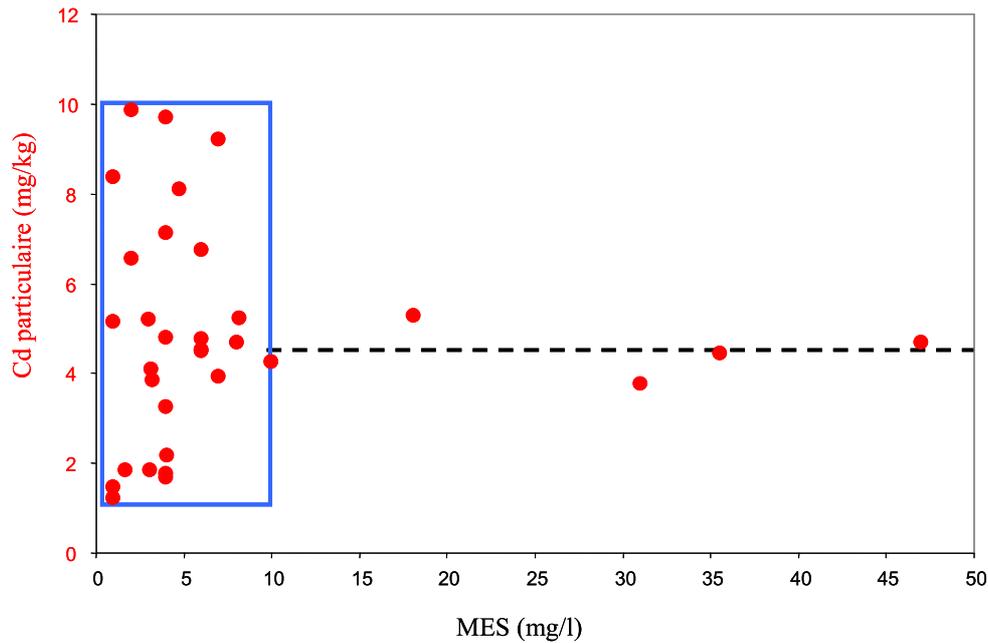


Figure 4 - 6 : Distribution des concentrations métalliques particulaires en fonction de la charge en particules sur la Charente pour la période 2006-2007. Exemple du Cd.

Une valeur « type du bassin versant de la Charente » a été proposée pour chaque élément trace métallique (Tableau 4 - 3). Ces valeurs ne peuvent pas être considérées comme typique du bruit de fond géochimique du système puisque ces valeurs sont supérieures aux bruits de fond géochimiques de systèmes tels que le bassin versant de Decazeville (Coynel, 2005) ou Lot-Garonne (Audry, 2003). Sachant que seuls quelques gîtes minéraux riches en Zn, Pb et Ag sont présents sur les têtes de bassin métamorphiques, à l'extrémité Est du bassin versant (BRGM, 1984), les apports miniers du bassin versant doivent représenter une faible part des apports anthropiques. Ce résultat suggère que la part anthropique est certainement importante sur le bassin versant de la Charente.

mg/kg	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Sb	Pb	U
Teneurs particules Charente	49,9	105	9,63	62,1	57,9	390	10,1	2,88	4,28	1,65	81,1	1,71
Croûte continentale <sup>(1)</sup>	53	35	11,6	18,6	14,3	52	2	1,4	0,1	0,3	17	2,5
Bruit de fond géochimique du bassin Lot-Garonne <sup>(2)</sup>	57	54	8,6	19	17	81	-	-	0,56	-	31	2
Bruit de fond géochimique du bassin de Decazeville <sup>(3)</sup>	-	-	-	45,1	31,9	188	41,7	0,65	1,1	5,6	58,3	-

Tableau 4 - 3 : Concentrations métalliques typiques du bassin versant de la Charente (1 : Wedepohl, 1995 ; 2 : Audry, 2003 ; 3 : Coynel, 2005)

#### 4.C.1 Partition des éléments traces métalliques sur la Charente

La répartition entre les phases dissoutes et particulaires des ETM joue un rôle majeur dans le comportement et le devenir dans les différents systèmes aquatiques (Honeyman et Santschi, 1988 ; Benoît, 1995). Une approche simplifiée de cette partition consiste à utiliser le coefficient de partition ( $K_d$ ) qui est défini comme le rapport entre la concentration particulaire et la concentration dissoute du métal considéré :

$$K_d = [M]_{\text{part}} / [M]_{\text{diss}}$$

Avec  $[M]_{\text{part}}$  en mg/kg et  $[M]_{\text{diss}}$  en mg/L. Le  $K_d$  est alors exprimé en l/kg. Plusieurs études ont montré que le  $K_d$  diminuait avec l'augmentation de la concentration en MES aussi bien dans les environnements marins que fluviaux (Honeyman et Santschi, 1988 ; Benoit, 1995 ; Benoit et Rozan, 1999, Point, 2004). Cette diminution du  $K_d$  est appelée l'effet de la concentration en particules (PCE : Particle Concentration Effect ; O'Connor et Conolly, 1980). Benoit et Rozan (1999) ont montré que la PCE pouvait être attribuée à deux causes principales :

- une contribution des métaux fixés aux colloïdes inclus dans la fraction dissoute en raison des filtrations conventionnelles à 0,45  $\mu\text{m}$  et de l'augmentation des colloïdes avec l'augmentation de la charge en particules
- une contribution, lors des événements de crue, de particules plus grossières dont les surfaces sont pauvres en sites de complexation

La distribution du  $K_d$  en fonction de la charge en particules sur la Charente ne montre en aucun cas une diminution du  $K_d$  en fonction des MES, mais plutôt une tendance à l'augmentation pour la plupart des ETM (Figure 4 - 7) excepté pour U qui montre une tendance à la décroissance. Nous notons ainsi une augmentation du  $K_d$  pour les très faibles concentrations en particules ( $< 10 \text{ mg/l}$ ), pour atteindre un plateau qui se stabilise, malgré l'augmentation de la concentration MES. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer ce comportement non conventionnel du  $K_d$  :

- cette augmentation est en lien directe avec ce que nous avons vu précédemment, à savoir une diminution des concentrations métalliques dissoutes lors que le débit augmente, ce qui a pour effet de faire augmenter le  $K_d$ .

- le plateau du  $K_d$  est atteint pour des concentrations MES d'environ 10 mg/l, c'est-à-dire la concentration à laquelle les effets probables de la matière organique particulaire se font moins ressentir sur la concentration métallique particulaire
- les particules de la Charente ont la particularité de présenter un grain médian faible d'environ 7  $\mu\text{m}$  contre 12  $\mu\text{m}$  pour des particules de la Garonne. Les particules ont donc un grand nombre de sites de sorption qui empêchent la baisse de la teneur métallique lorsque la charge en MES augmente.

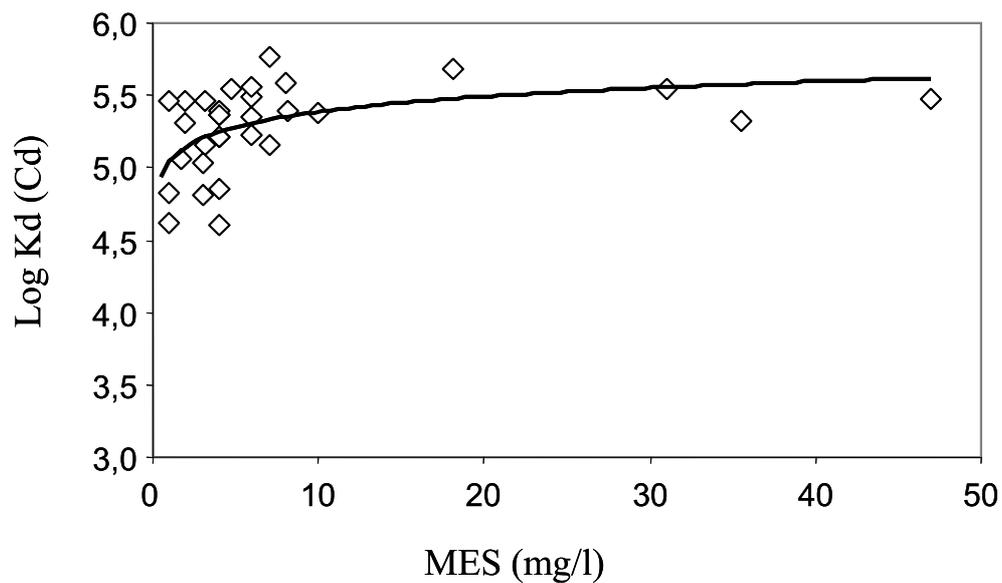


Figure 4 - 7 : Distribution du  $K_d$  en fonction de la charge en particules. Exemple de Cd.

La représentation du  $K_d$  moyen pour chaque élément trace métallique permet de définir une séquence d'affinité des ETM envers les particules sur le fleuve Charente (Figure 4 - 8). Ainsi, les métaux ayant le plus d'affinité envers la phase particulaire sur la Charente suivent la séquence :  $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{V} > \text{Mo} > \text{Sb} > \text{As} > \text{U}$ . Cette séquence est très proche de celle de la Garonne ou l'Adour.

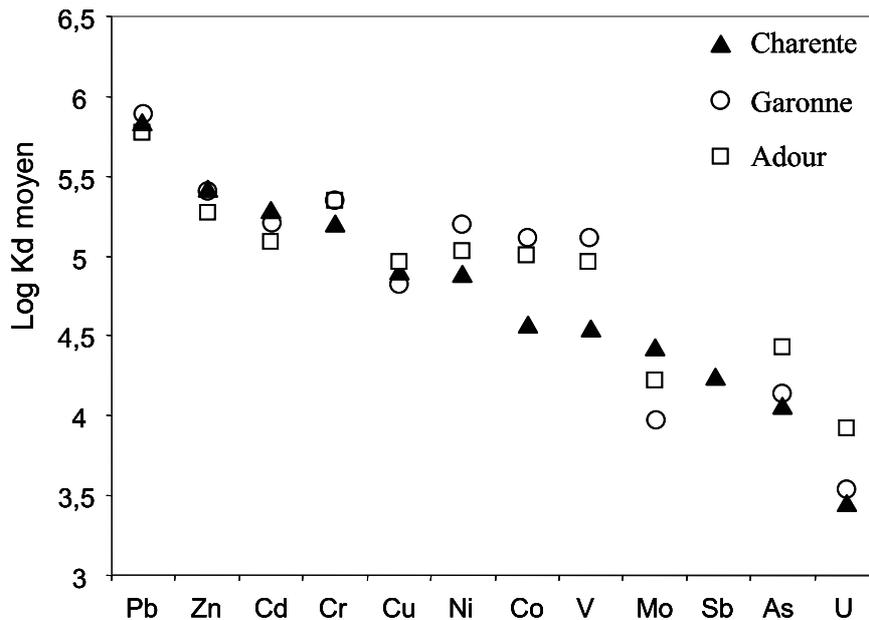


Figure 4 - 8 : Moyennes des logarithmes décimaux des coefficients de partition ( $K_d$ ) des ETM de la Charente, de la Garonne (Masson, 2007) et de l'Adour (Point, 2004).

#### 4.C.2 Pourcentage des ETM contenus dans la fraction colloïdale (0,2 $\mu\text{m}$ -0,02 $\mu\text{m}$ )

Pour le pôle fluvial nous avons défini de façon arbitraire une seconde filtration de taille inférieure (0,02  $\mu\text{m}$ ) à celle utilisée couramment (0,2  $\mu\text{m}$ ) pour fractionner le dissous du particulaire. Cette différence de fractionnement qui n'est qu'une discrimination en fonction de la taille des molécules permet de séparer une partie de la fraction colloïdale. Excepté pour Cu, Cr, Cd et Zn, la Charente ne présente pas de différences significatives entre les concentrations dissoutes inférieures à 0,2  $\mu\text{m}$  et les concentrations dissoutes inférieures à 0,02  $\mu\text{m}$ . Ceci suggère que la fraction colloïdale est très faible ou bien qu'elle est représentée par des molécules dont la taille est inférieure à 0,02  $\mu\text{m}$ . Pour Cu, Cr, Cd et Zn, la fraction colloïdale (0,02-0,2  $\mu\text{m}$ ) est cependant non négligeable. Elle représente en moyenne 11%, 27%, 36% et 41%, respectivement. Globalement, la contribution de la phase colloïdale est plus importante lorsque la charge en particules est faible (Figure 4 - 9). Lorsque la charge en particules augmente, la contribution de la phase vraie dissoute augmente pour atteindre environ 80%. Ainsi, pour les faibles concentrations en MES (< 10 mg/l), nous avons une très forte composante colloïdale, qui témoigne probablement de la forte complexation des ETM avec des composés organiques (Muller, 1996 ; Well et al., 1998 ; Lemaire et al., 2006 ; Doig et Liber, 2007). Ces complexes organiques sont certainement libérés dans la phase dissoute par

les organismes phytoplanctoniques (exsudats, polysaccharides ; Bhaskar et Bhosle, 2005). Lorsque les concentrations en MES augmentent lors de l'augmentation des débits, la fraction complexée est alors diluée par des apports en ETM essentiellement compris dans la phase « vrai dissoute ».

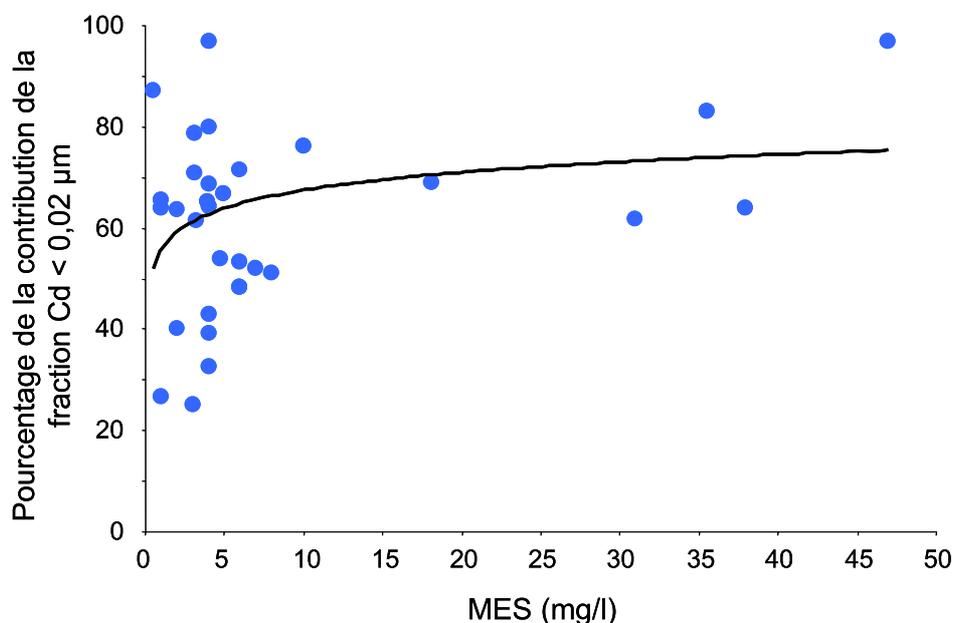


Figure 4 - 9 : Contribution de la fraction « vrai dissoute » inférieure à  $0,02 \mu\text{m}$  à la fraction  $< 0,2 \mu\text{m}$  pour Cd en fonction de la charge en particules.

## 4.D Flux des ETM entrant dans l'estuaire de la Charente et le marais de la Seudre (2006-2007)

### 4.D.1 Flux métalliques de la Seudre et de la Charente

Les flux métalliques de la Seudre pour la période 2006-2007 sont reportés sur la Figure 4 - 10. Ces résultats montrent des flux très faibles par rapport à ceux de la Gironde, de l'ordre de quelques kilogrammes. Les flux dissous métalliques sont inférieurs à 50 kg quelque soit l'élément considéré. Pour Cd et Cu par exemple, les flux dissous moyens pour ces deux années sont de seulement 0,2 et 16 kg, respectivement. Les flux métalliques particulaires sont également très faibles en raison des faibles flux de MES variant de 378 tonnes en 2006 à 977 tonnes en 2007. A titre d'exemple, les flux particulaires moyens en Cd et Cu sont de 1,7 kg et 50 kg.

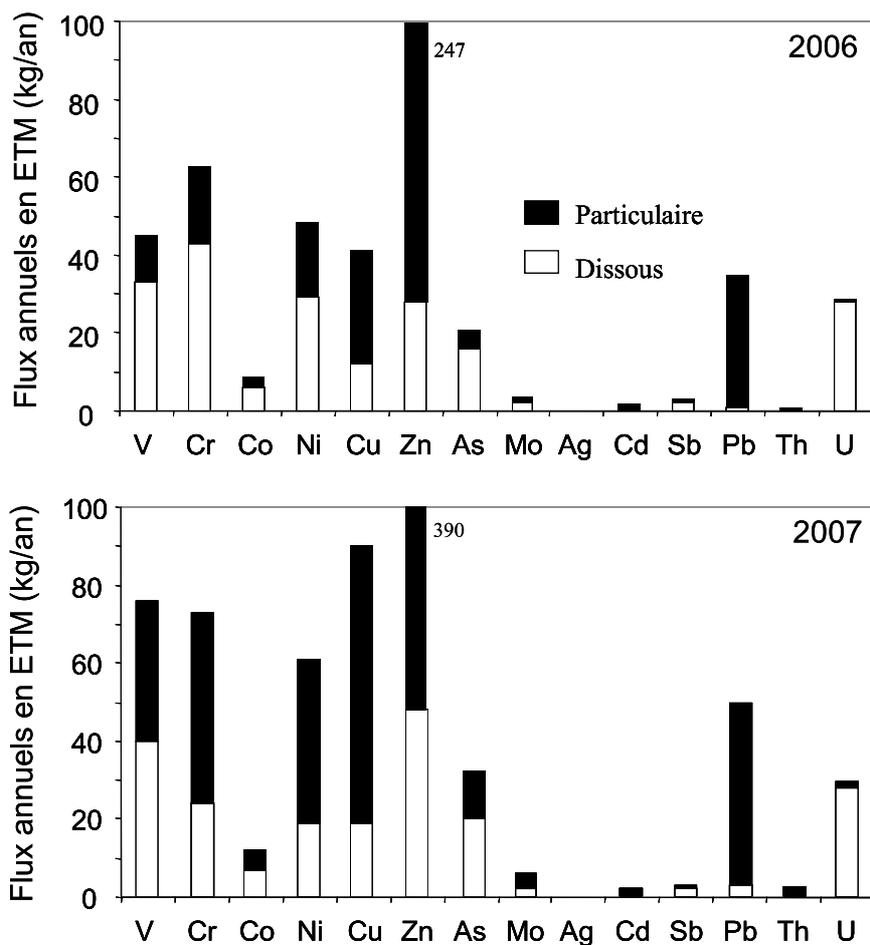


Figure 4 - 10 : Flux annuels en ETM sur la Seudre pour les années 2006 et 2007.

Pour la Charente, les flux en ETM ne sont pas du même ordre de grandeur en raison d'un bassin versant beaucoup plus imposant. En effet, les flux en ETM dissous sur la Charente peuvent varier de 42 kg/an pour Cd à plus de 4 t/an pour Zn (Figure 4 - 11). Les flux en ETM particulaires sont nettement plus importants que sur la Seudre avec des flux variant de 0,08 t/an pour Ag à 40 t/an pour Zn, avec des flux de particules compris entre 83 000 tonnes en 2006 et 69 000 tonnes en 2007. Pour Cd les flux moyens sont de 0,045 t/an pour le dissous et de 0,35 t/an pour le particulaire. Pour Cu, les flux moyens sont de 2,67 t/an pour le dissous et de 7,55 t/an pour le particulaire.

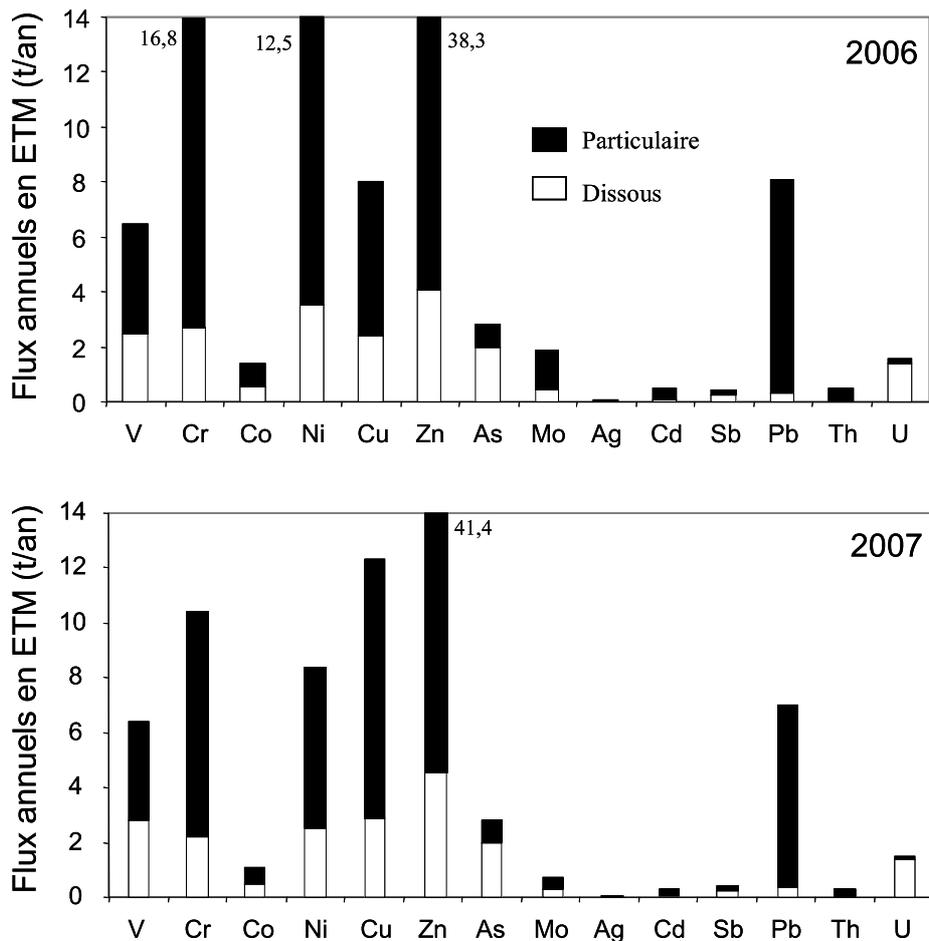


Figure 4 - 11 : Flux annuels en ETM sur la Charente pour les années 2006 et 2007.

#### 4.D.2 Flux spécifiques

Le Tableau 4 – 4 reporte les flux spécifiques en ETM totaux de la Charente et de la Seudre pour la période 2006-2007. La première constatation concerne les flux spécifiques de la Seudre qui sont extrêmement faibles puisqu'ils sont 3 à 15 fois inférieurs (U et Mo respectivement) à ceux de la Charente. Les flux spécifiques de la Charente sont significatifs. Pour la plupart des ETM, ils sont supérieurs à ceux de la Garonne. Ainsi, les flux spécifiques en Cd de la Charente sont supérieurs à ceux de la Garonne avec 54 g/an/km<sup>2</sup> contre 39 g/an/km<sup>2</sup>. Les flux spécifiques en Cu sont également supérieurs sur la Charente (1370 g/an/km<sup>2</sup>) en comparaison avec la Garonne (900 g/an/km<sup>2</sup>). La comparaison avec d'autres systèmes français montre que la Charente présente des flux spécifiques également supérieurs à ceux de la Seine (Cr, Co et Cd) et de l'Adour (Zn et Cd) ou similaires à ceux de la Loire (Cd).

kg/an/km <sup>2</sup>	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ag	Cd	Sb	Pb	Th	U
Charente (2006-2007)	<b>0,87</b>	<b>2,02</b>	<b>0,167</b>	<b>1,64</b>	<b>1,37</b>	<b>5,95</b>	<b>0,38</b>	<b>0,17</b>	<b>0,009</b>	<b>0,054</b>	<b>0,056</b>	<b>1,02</b>	<b>0,053</b>	<b>0,20</b>
Seudre (2006-2007)	0,15	0,17	0,026	0,137	0,16	0,89	0,07	0,01	0,001	0,005	0,008	0,11	0,005	0,072
Garonne (2006-2007)	1,50	-	0,205	0,78	0,91	5,75	0,34	0,08	-	0,039	-	0,94	-	0,14
Seine <sup>(1)</sup>	-	1,07	0,110	-	1,47	5,99	0,20	-	-	0,030	-	1,43	-	-
Loire <sup>(2)</sup>	-	-	-	-	4,27	10,02	-	-	-	0,058	-	2,74	-	-
Adour <sup>(3)</sup>	-	2,50	0,590	-	1,55	3,75	1,45	-	0,021	0,022	-	8,38	-	0,38

Tableau 4 - 4 : Moyennes des flux spécifiques en ETM totaux de la Charente et la Seudre pour la période 2006-2007. Comparaison avec d'autres systèmes français. (1 : Idlafkih et al., 1995 ; 2 : Boutier et al., 1993 ; 3 : Point, 2004). Les données grisées sont les flux spécifiques inférieurs à ceux de la Charente.

#### 4.D.3 Contribution des flux particuliers aux flux métalliques totaux

En Charente, les contributions des flux d'ETM particulières sont similaires et montrent des contributions de l'ordre de 90% pour Zn, Cd et Pb suggérant leur forte affinité pour la phase particulaire en milieu fluvial (Figure 4 – 12). Ces résultats rejoignent les premiers résultats obtenus par l'équipe sur la Charente en 1999 (Schäfer et al., données non publiées), ceux de la Garonne (Masson, 2007) et de l'Adour (Point, 2004) par exemple. Des éléments comme U et As présentent des flux annuels qui se font essentiellement sous forme dissoute représentant respectivement 90% et 70% des flux totaux.

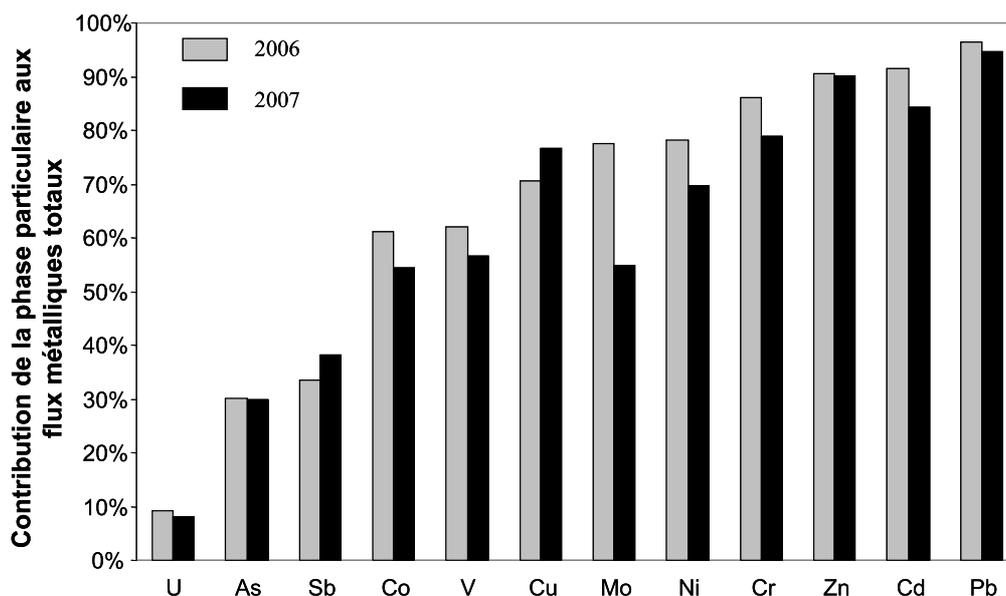


Figure 4 - 12 : Contribution de la phase particulaire aux flux totaux d'ETM sur la Charente en 2006 et 2007.

## **4.E Impact d'un barrage intra-estuarien sur la dynamique des matières en suspension de la Charente**

L'estuaire fluvial de la Charente est caractérisé par la présence d'un barrage éclusé. En effet, au niveau du méandre de St Savinien un bief a été réalisé pour faciliter la navigation en raison d'un haut fond. Au centre de ce by-pass se trouve un barrage éclusé (cf. Figure 3 - 12). La position de ce barrage au sein de cet estuaire associé à une ouverture de l'écluse (lors de coefficients supérieurs à 70) a eu pour effet de piéger une quantité très importante de sédiments en amont du barrage. Dans le but de déterminer l'historique des apports du bassin versant de la Charente, deux carottes ont été réalisées derrière ce barrage. Dans ce qui suit, la carotte longue (5 m) est localisée en amont du bief de St Savinien et est identifiée selon « CL ». La carotte courte (2,3 m) est localisée dans le bras naturel de la Charente et est identifiée selon « CC ».

### **4.E.1 Granulométrie et teneur en eau**

La distribution de la porosité et de la granulométrie le long des deux carottes montre de grandes similitudes (Figure 4 – 13). Ceci témoigne d'un apport de particules très similaires entre le bras naturel et de la Charente et la partie en amont du bief de St Savinien. La porosité reste très importante sur les 20 premiers centimètres des carottes (>80%), suggérant que nous sommes en présence de crème de vase, susceptible d'être remobilisée avec des courants importants et lors de dragages. Plus en profondeur la porosité reste très constante (60%) sans variations notables. La distribution granulométrique présente également une grande homogénéité sur toute la longueur des carottes avec un grain médian peu variable d'environ 7  $\mu\text{m}$ . Plus précisément, les sédiments sont constitués à plus de 90% par des sédiments inférieurs à 63  $\mu\text{m}$ , dont 20% par des argiles (<4  $\mu\text{m}$ ) et 70% par des silts (compris entre 4  $\mu\text{m}$  et 63  $\mu\text{m}$ ).

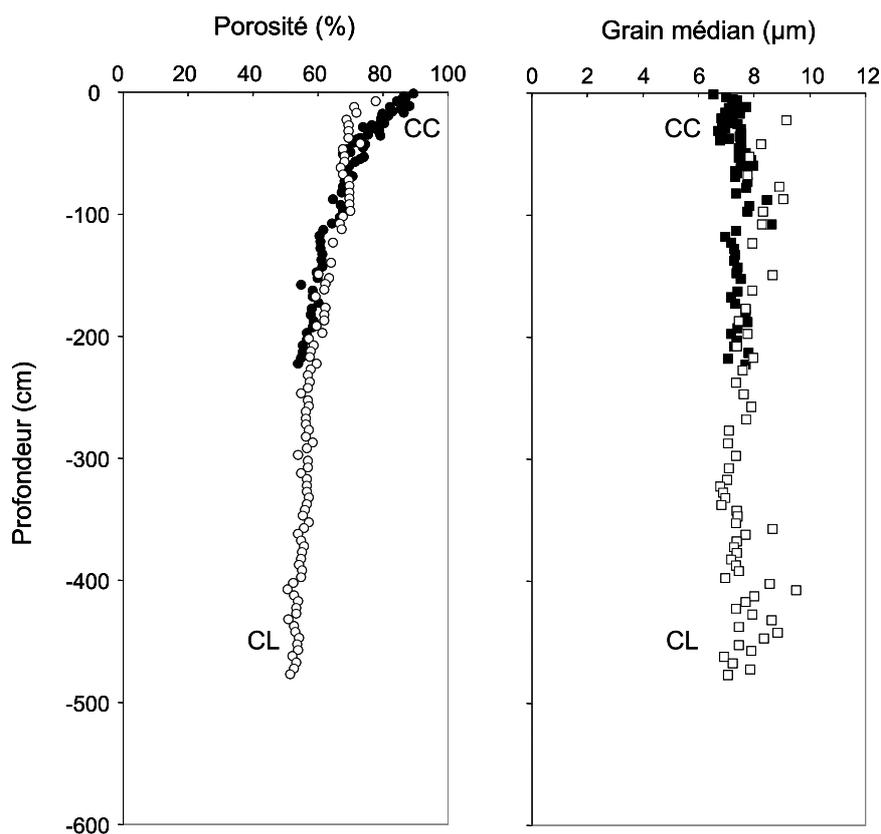


Figure 4 - 13 : Distribution verticale de la porosité et du grain médian le long des carottes courtes (CC) et longues (CL) réalisées en amont du barrage de St Savinien.

#### 4.E.2 Activité des radionucléides : détermination des taux moyens de sédimentation

La datation de la sédimentation des particules a été effectuée par la mesure de l'activité en  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{210}\text{Pb}$  sur les deux carottes. L'utilisation de  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{210}\text{Pb}$  permet de dater les pollutions anthropiques depuis l'ère industrielle (Fuller et al., 1999). En effet, ces radionucléides sont particulièrement adaptés à l'analyse des sédiments récents, compte tenu de leur faible temps de demi-vie (30,2 pour  $^{137}\text{Cs}$  et 22,3 ans pour  $^{210}\text{Pb}$ ). Le  $^{137}\text{Cs}$  est un radionucléide artificiel issu des essais nucléaires atmosphériques survenus entre 1952 et 1972, dont 90% des émissions ont eu lieu en 1963 et 1964 (Ritchie et Mc Henry, 1990 ; Callender et Robbins, 1993). L'accident nucléaire de la centrale de Tchernobyl en 1986 a également été enregistré en Europe (Grousset et al., 1998 ; Jouanneau et al., 1999b ; Smith et al., 2000 ; Audry et al., 2004). Le  $^{137}\text{Cs}$  a contaminé les sols en se fixant sur les particules minérales qui par érosion se sont déposées dans le lit des rivières. Leur adsorption quasiment irréversible sur l'illite en fait un marqueur des processus d'érosion et de sédimentation (Francis et Brinkley,

1976 ; Ritchie et Mc Henry, 1990 ; Poinssot et al., 1999). Le  $^{210}\text{Pb}$  est principalement utilisé sur les marges continentales comme marqueur des processus sédimentaires (Van Geen, 1997 ; Palanques et al., 1998).

La Figure 4 - 14 reporte les activités en  $^{137}\text{Cs}$  des deux carottes prélevées en amont du barrage de St Savinien. Les activités sont similaires et constantes pour les deux carottes, avec des niveaux moyens de 8 mBq/g pour la carotte du bras naturel et 13 mBq/g pour la carotte située en amont du bief. Ces niveaux sont très homogènes et ne présentent aucun pic susceptible de traduire un impact des essais nucléaires des 60 ou de l'accident de Tchernobyl en 1986. Ces événements ont pu être reporté sur les carottes réalisées en amont du barrage de Cajarc sur le Lot et dont les activités atteignaient près de 65 mBq/g (Audry et al., 2004). Cette constatation de l'absence de pic de  $^{137}\text{Cs}$  suggère plusieurs hypothèses sur la séquence de dépôts des sédiments :

- il existe des lacunes sédimentaires qui correspondraient aux périodes de dépôts en particules riches en  $^{137}\text{Cs}$
- la séquence de dépôt échantillonnée s'est déposée après 1986 et donc après l'accident de Tchernobyl, avec des taux de sédimentation très élevés
- $^{137}\text{Cs}$  a été désorbé des particules lors d'un contact avec des eaux légèrement salées puisque plusieurs auteurs témoignent de la désorption de Cs en milieu estuarien (Martin et Salvadori, 1974 ; Martin et Thomas, 1990 ; Turner, 1996 ; Martin et Thomas, 1990) et qui serait en relation avec la complexation de Cs avec des ions potassium (Sioud, 1994). Ce phénomène aurait pu avoir lieu en période d'étiage, lorsque la salinité et la ZTM remontent dans la partie fluviale de l'estuaire

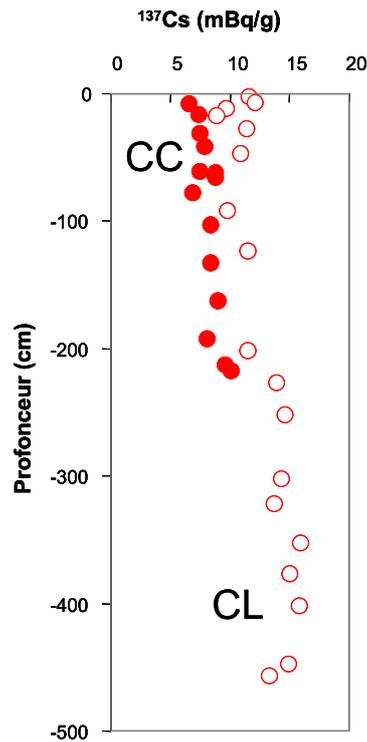


Figure 4 - 14 : Distribution de l'activité de  $^{137}\text{Cs}$  sur la série sédimentaire des deux carottes (CC et CL) prélevées en amont du barrage de St Savinien.

Pour déterminer les taux de sédimentation, nous avons donc utilisé une méthode indirecte en utilisant  $^{210}\text{Pb}$ . Le  $^{210}\text{Pb}$  est issu de la désintégration dans le sédiment du  $^{226}\text{Ra}$  et du  $^{222}\text{Rn}$  dans l'eau et l'atmosphère. Le  $^{210}\text{Pb}$  formé s'associe avec les particules et sédimente avec elles. La différence entre le  $^{210}\text{Pb}$  et le  $^{226}\text{Ra}$  constitue ce que nous appelons le  $^{210}\text{Pb}$  en excès ( $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ) et qui est utilisé pour la datation. Le  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  se désintègre dans le sédiment avec une cinétique du type :

$$dA/dt = -\lambda A$$

où A représente l'activité de  $^{210}\text{Pb}$ ,  $\lambda$  représente la constante de désintégration et t, le temps écoulé. La demi-vie du plomb ( $T_{1/2}$ ) est de 22,3 ans et elle est liée à la constante de désintégration et suit la relation suivante :

$$\text{Ln}2 = \lambda \cdot T_{1/2}$$

Ainsi, la courbe représentative de  $\text{Ln}A$  (logarithme népérien de l'activité) en fonction de la profondeur est une droite dont la pente P est égale à :

$$P = -\text{Ln}2 / (T_{1/2} \cdot K)$$

avec K qui représente le taux de sédimentation, égal à :

$$K = -\text{Ln}2 / (P \cdot T_{1/2})$$

Les résultats de la distribution des activités en  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  pour les deux carottes sont reportés dans la Figure 4 - 15. Les activités reportées pour les deux carottes sont similaires, de l'ordre de 95 mBq/g en surface et atteignent environ 60 mBq/g en profondeur. Les activités sont relativement homogènes sur le premier mètre de la CC et CL, suggérant que sur cette épaisseur le sédiment a été remanié et qu'elle correspond à une couche de mélange. Au-delà de cette « couche de mélange », les activités décroissent avec la profondeur.

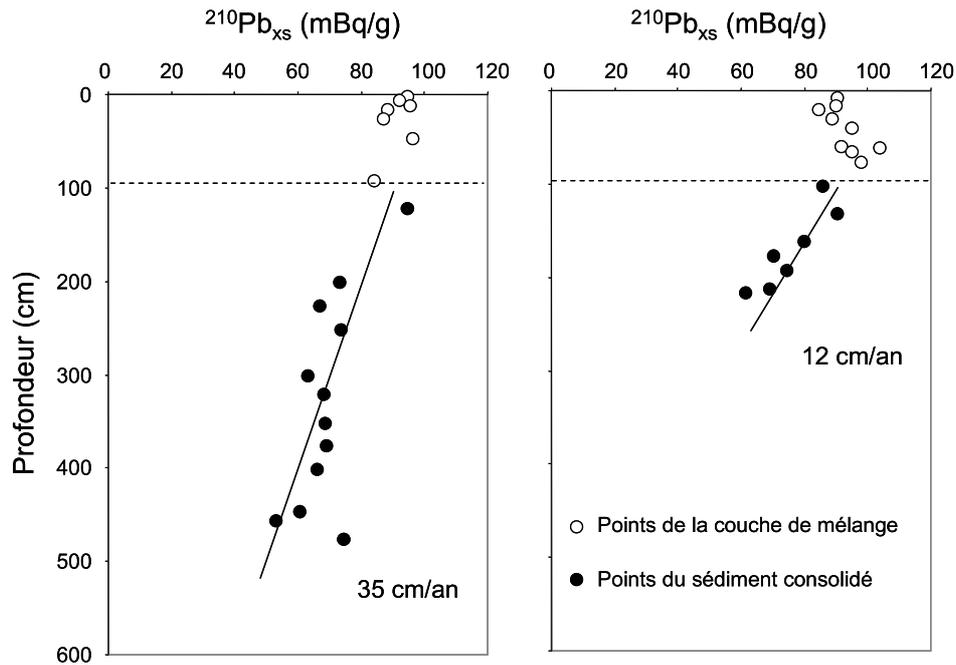


Figure 4 - 15 : Distribution de l'activité en  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  sur les deux carottes de St Savinien.

En appliquant une régression de type exponentielle aux sédiments consolidés, nous obtenons une pente qui est égale au taux de sédimentation. Ces taux de sédimentation sont de l'ordre de 35 cm/an pour la CL et de 12 cm/an pour la CC. Cette différence de taux de sédimentation est en relation avec la localisation de la CC qui est située dans le bras naturel du fleuve Charente, caractérisé par un haut-fond alors que la CL est située dans une petite dépression en amont du barrage, favorisant la sédimentation des particules. Ces taux de sédimentation suggèrent que les bases des carottes sont datées aux alentours des années 1992-1994. Sachant que les carottes ont été effectuées de façon à atteindre le lit de la rivière et que le barrage a été mis en place en 1957, qu'est devenu le sédiment accumulé entre 1957 et 1992 ? Une crue exceptionnelle a pu éroder le sédiment déposé sur cette période. Cette hypothèse est appuyée par l'historique des débits du fleuve qui montre que les dernières crues centennales ont eu lieu en 1982 et 1994. Cette constatation serait en relation avec le fait que

nous ayons des carottes dont leurs bases seraient datées de 1992-1994. Nous pouvons donc supposer que les sédiments accumulés depuis la mise en place de l'ouvrage ont été érodés et déplacés dans le gradient de salinité de l'estuaire de la Charente et en direction de la Baie de Marennes Oléron, lors des crues centennales. Depuis, les sédiments se sont accumulés avec des taux de sédimentation très élevés puisqu'ils sont environ 25 fois supérieurs ceux reportés sur les lacs (Hakanson et Jansson, 1983) et 6 à 10 fois supérieurs aux taux de sédimentation relevés derrière les barrages en milieu continental (Müller et al., 2000 ; Arnasson et Fletcher, 2003 ; Audry et al., 2004). Comment expliquer des taux de sédimentation aussi importants ?

#### **4.E.3 Origine des particules et dynamique de leur piégeage**

La distribution des ETM particulières des deux carottes prélevées en amont du barrage de St Savinien montre des concentrations similaires (Figure 4 - 16). Ces concentrations ont la particularité d'être extrêmement homogènes sur toute la séquence sédimentaire pour tous les ETM avec l'exemple de Zn et Pb (Figure 4 - 16). Seul Cd présente des concentrations qui sont plus importantes dans la moitié la plus profonde des deux carottes (0,85 mg/kg contre 0,39 mg/kg dans la grande carotte). La faible variabilité des concentrations pour tous les ETM, témoigne d'un processus hydro-sédimentaire permettant un fort mélange des particules avant leur dépôt définitif. Les moyennes des concentrations en ETM montrent des concentrations très inférieures à celles reportées tout au long de l'année sur la partie amont de la Charente. A titre d'exemple, les concentrations moyennes en Zn et Pb relevées sur les carottes sont de 188 mg/kg et 59 mg/kg, respectivement, alors que les moyennes des concentrations relevées sur les particules de la Charente amont sont de 634 mg/kg et 107 mg/kg. Ces concentrations sont toutefois supérieures aux indices TEC (Treshold Effects Concentration ; i.e. concentration en dessous de laquelle aucun effet sur les organismes n'est attendu ; McDonald et al., 2000).

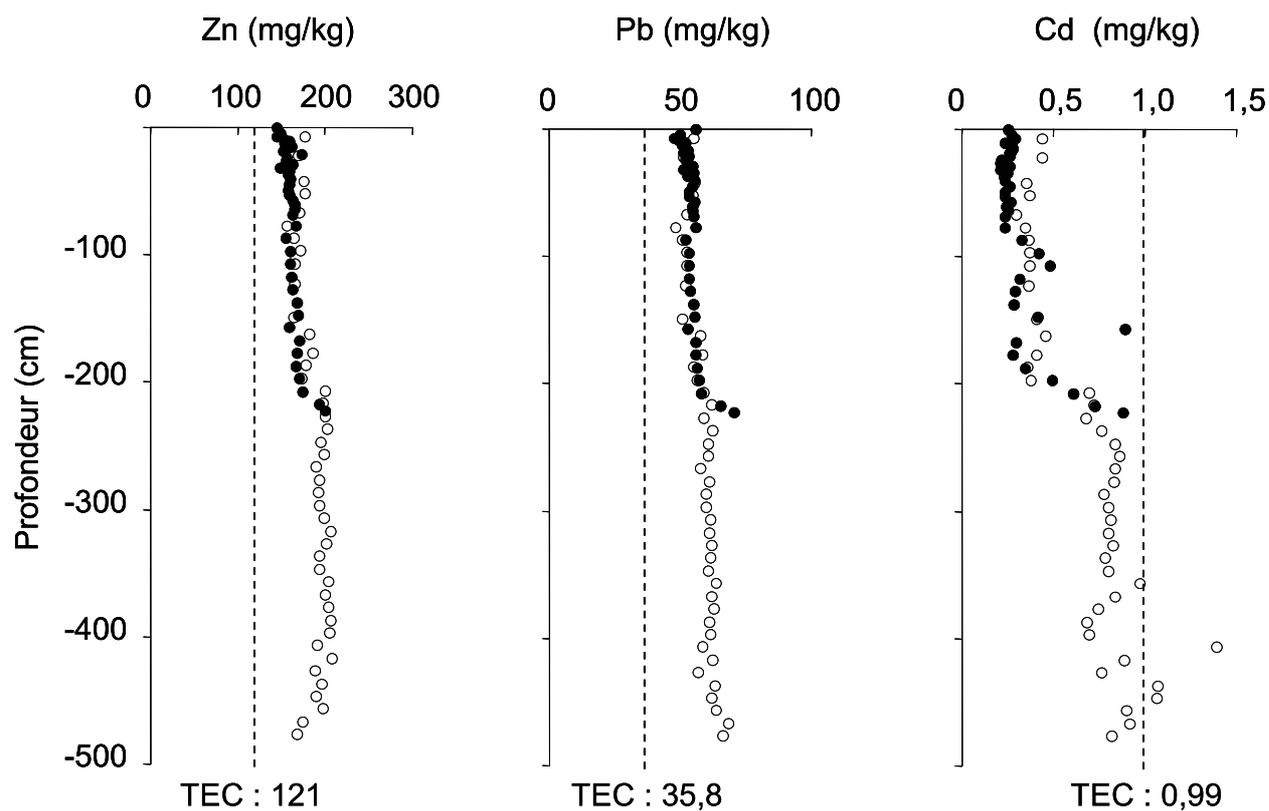


Figure 4 - 16 : Distribution verticale des concentrations métalliques dans la grande carotte (blanc) et petite carotte (noir) de St Savinien. Exemple de Zn, Pb et Cd.

L'analyse des concentrations métalliques particulières en Zn et Pb mesurées le long du gradient de salinité de l'estuaire de la Charente met en évidence des concentrations moyennes très proches de celles obtenues pour les carottes (Figure 4 - 17). Les concentrations moyennes relevées sur l'estuaire sont de 160 mg/kg et de 43 mg/kg. Les concentrations en ETM des sédiments situés derrière le barrage de St Savinien sont majoritairement constituées de particules ayant circulé dans l'estuaire.

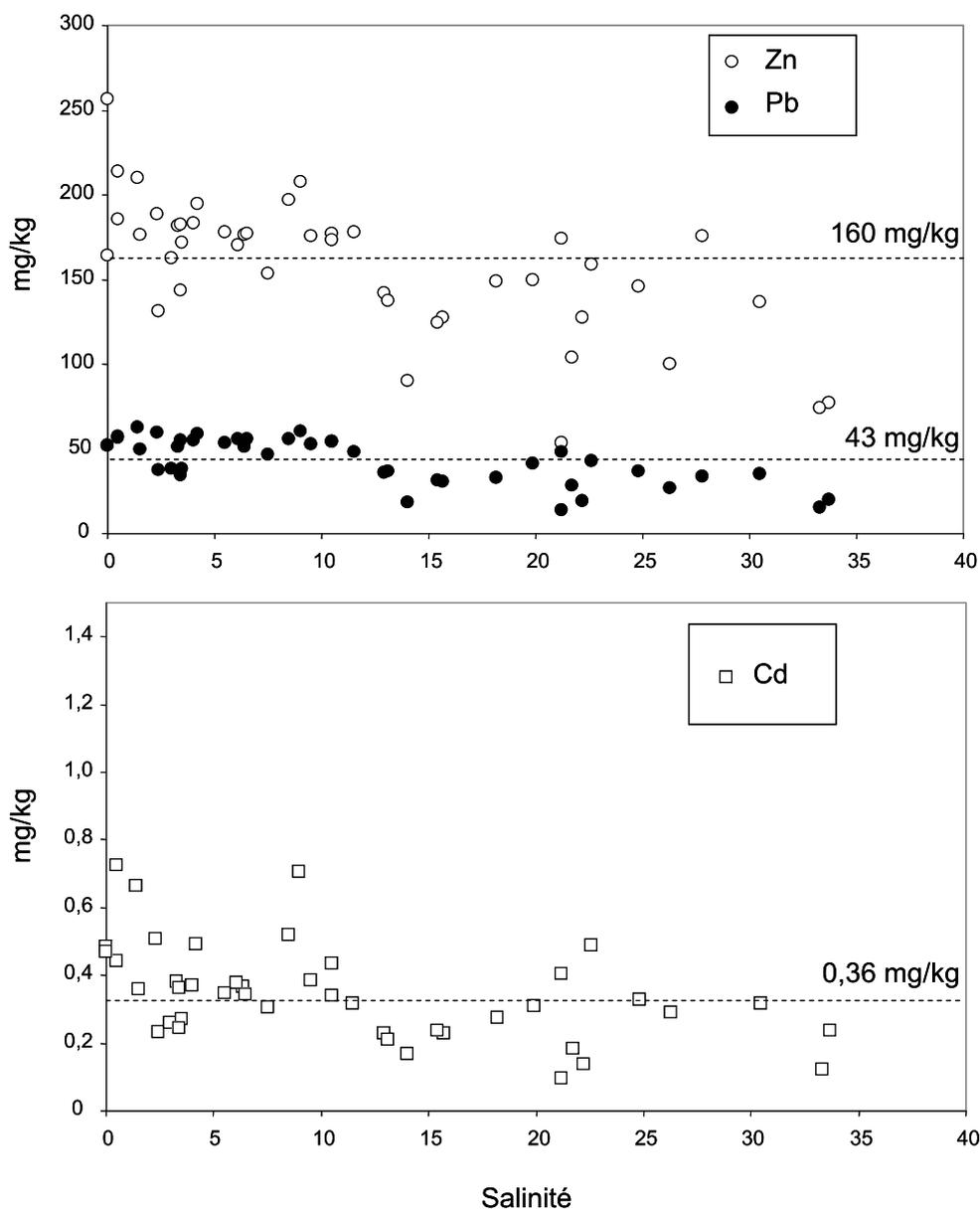


Figure 4 - 17 : Distribution de la concentration métallique particulaire en Zn, Pb et Cd le long du gradient de salinité de l'estuaire de la Charente lors de la mission CHAMET 1 (Novembre 2006).

L'utilisation du rapport Zn/Cd en fonction de la concentration en Cd permet de préciser sur l'ensemble de la colonne sédimentaire les proportions des particules issues de l'amont du bassin versant (Figure 4 - 18). Cette distribution suit une relation de type exponentielle ( $y = 199x^{-0,84}$ ;  $R^2 = 0,98$ ) avec des rapports Zn/Cd maximum de 750 pour les concentrations en Cd les plus faibles (0,21 mg/kg) et un rapport minimum de 140 pour les concentrations les plus importantes en Cd (1,40 mg/kg). Ce rapport de 140 est parfaitement

similaire au rapport Zn/Cd de 143 déterminé sur les particules issues de la Charente amont en 2006-2007.

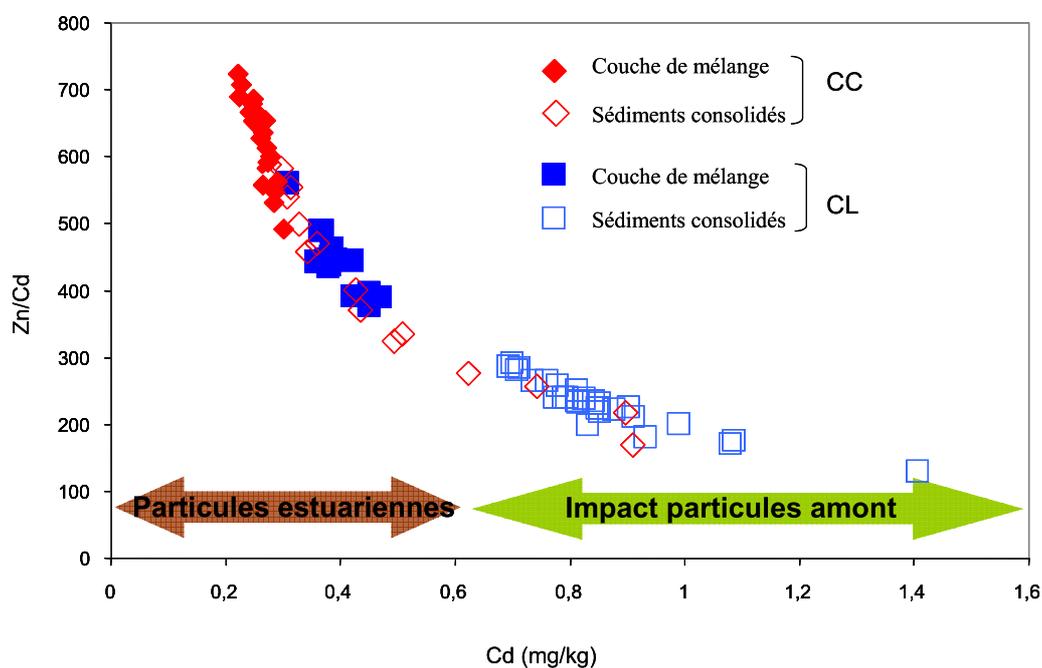


Figure 4 - 18 : Rapport Zn/Cd en fonction de la concentration en Cd pour les deux carottes prélevées en amont du barrage de St Savinien.

Cette distribution permet de distinguer les couches de mélange du sédiment consolidé. Pour les deux carottes les concentrations en Cd sont très faibles (0,21 à 0,45 mg/kg) pour les couches de mélange et typiques des concentrations rencontrées dans l'estuaire de la Charente (0,36 mg/kg ; Figure 4 – 17) alors qu'elles sont beaucoup plus importantes (>0,6 mg/kg) pour le sédiment consolidé, notamment pour la CL, témoignant d'une influence de particules amont.

Ces résultats suggèrent que les sédiments déposés en amont du barrage ont une origine essentiellement estuarienne, notamment pour les sédiments de la couche de mélange. Plus en profondeur, les niveaux plus importants en Cd témoignent d'une influence plus importante des apports amont par rapport aux dépôts issus de l'estuaire. Les forts taux de sédimentation sont à mettre en relation avec le mode de gestion du barrage puisque lors des coefficients supérieurs à 70, le barrage est ouvert pour laisser l'onde de marée se propager. Or, en période d'étiage prononcé le bouchon vaseux de la Charente peut remonter et se retrouver au niveau de St Savinien. Ainsi, à l'ouverture du barrage lors du flot les MES appauvries en ETM par

les processus de chlorocomplexation, pénètrent en amont du barrage et décantent, engendrant de forts taux de sédimentation (Figure 4 - 19). Les niveaux de concentrations plus élevés en Cd dans les parties basses des carottes suggèrent deux hypothèses : les apports en Cd à cette époque étaient probablement plus importants en raison d'apports en particules plus chargées (en relation avec les effluents engendrés par des villes comme Angoulême) ou bien depuis quelques années le bouchon vaseux remonte plus souvent qu'auparavant (en raison d'une hydrologie moins contrastées) engendrant une dilution du signal des particules amont.

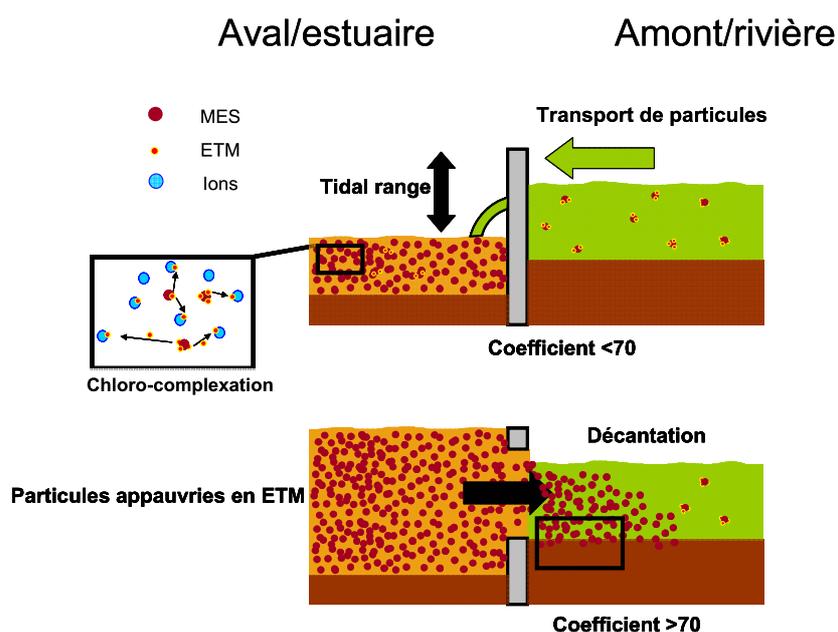


Figure 4 - 19 : Schéma conceptuel du dépôt des sédiments en amont du barrage de St Savinien.

En supposant que les teneurs moyennes en ETM des sédiments de St Savinien sont le résultat d'un mélange de particules estuariennes appauvries en métaux et de particules apportées de l'amont du bassin nous pouvons grossièrement estimer quel est la part des sédiments qui est d'origine continentale et estuarienne. En considérant les données moyennes en Zn et Cd relevées sur la partie amont de la Charente (634 et 4,89 mg/kg), les teneurs moyennes sur l'estuaire (160 et 0,36 mg/kg), les concentrations moyennes relevées sur les carottes de St Savinien, et en utilisant une équation bilan de type  $[Carotte] = \%[Amont] + \%[Estuaire]$ , nous obtenons une contribution des particules amont de seulement 6 à 7%. Ce résultat signifie que près de 93% des sédiments déposés à St Savinien ont été en contact avec

des eaux salines, qui les ont appauvries en ETM par désorption et stabilisation par complexation avec les ions chlorures.

## Conclusions

Le suivi haute résolution réalisé pendant deux ans a permis de documenter pour la première fois les niveaux de concentrations et les flux en ETM dissous et particulaire de la Charente et de la Seudre, les deux systèmes qui alimentent directement la Baie de Marennes Oléron en eau douce.

Les résultats obtenus pour la Seudre montrent que les concentrations métalliques rencontrées sont assez faibles que ce soit pour la phase dissoute ou particulaire. Les flux d'eau de la Seudre étant très faible (débits inférieurs à  $5 \text{ m}^3/\text{s}$  en crue), les flux métalliques de la Seudre peuvent être considérés comme négligeables, puisqu'à titre d'exemple ils sont inférieurs à  $2 \text{ kg/an}$  pour Cd et à  $65 \text{ kg/an}$  pour Cu.

Pour le fleuve Charente, les constatations sont différentes, puisque les niveaux de concentrations en Cd et Cu, que ce soit sous forme dissoute (Cd =  $24 \text{ ng/l}$ , Cu =  $1200 \text{ ng/l}$ ) ou particulaire (Cd =  $4,9 \text{ mg/kg}$ ; Cu =  $109 \text{ mg/kg}$ ), sont équivalents ou supérieurs à ceux reportés pour la Garonne (Cd =  $36 \text{ ng/l}$ ,  $5,6 \text{ mg/kg}$ ; Cu =  $1220 \text{ ng/l}$ ,  $85 \text{ mg/kg}$ ). Les concentrations dissoutes sur la Charente semblent être diluées lorsque les débits augmentent alors que les concentrations particulières semblent être très variables en période d'étiage. Cette variabilité des concentrations particulières serait probablement à mettre en relation avec le rôle joué par la matière organique (e.g biomasse phytoplanctonique; Kuwabara et al., 1989; Windom et al., 1989; Balls, 1990). L'assimilation biologique augmenterait la concentration en ETM des particules (organiques) et prendrait le pas sur les concentrations plus faibles des particules (minérales) lorsque la charge en MES est faible (Zwolsman et al., 1999).

Les flux particuliers en Cd et Cu de la Charente représentent 90% et 70% des flux totaux qui sont en moyenne de  $400 \text{ kg/an}$  et  $10 \text{ tonnes/an}$ , respectivement, correspondant à des flux spécifiques en Cd et Cu supérieurs de 1,4 et 1,5 fois à ceux de la Garonne. Les apports en ETM de la Charente à la Baie de Marennes Oléron doivent donc être considérés comme non négligeables.

L'étude des sédiments piégés derrière le barrage intra-estuarien de St Savinien sur la Charente a permis de déterminer les taux de sédimentation et de définir le mode de sédimentation qui est à mettre en relation avec le mode de gestion de l'ouvrage. L'analyse de

la composition géochimique des sédiments a démontré que les sédiments étaient à ~95% d'origine estuarienne et qu'ils pouvaient être remobilisés lors de crues majeures et véhiculés dans la partie aval de l'estuaire et donc vers la Baie de Marennes Oléron. Les sédiments piégés derrière ce barrage présentent néanmoins des concentrations moyennes en Cd particulaires de 0,7 mg/kg constituant une source potentielle de Cd mobilisables. En effet, les concentrations résiduelles en Cd particulaire dans la baie étant de 0,2 mg/kg, cela représente un potentiel de relarguage de 0,5 mg/kg. Avec un volume de sédiments piégés d'environ 2 300 000 m<sup>3</sup> (Hydratec), une teneur en eau moyenne de 60% et une densité de 1,8 g/cm<sup>3</sup>, ces sédiments représentent une source potentielle de Cd mobilisable de ~830 kg, soit 4 années de flux nets en Cd dissous de la Charente. Ces résultats inédits montrent que l'enlèvement des sédiments piégés dans le barrage de St Savinien nécessitera des précautions pour éviter de déplacer vers l'aval la charge de Cd mobilisable dans le gradient de salinité estuarien.

---

Chapitre 5 – Comportement des métaux  
dans les estuaires de la Gironde et de la  
Charente – Quantification des flux  
métalliques nets dissous exportés dans la  
zone littorale

---



# **Chapitre 5. Comportement des métaux dans les estuaires de la Gironde et de la Charente - Quantification des flux métalliques nets dissous exportés dans la zone littorale**

---

## **Introduction**

En zone estuarienne, les flux nets métalliques dissous exportés par un estuaire sont généralement déterminés en utilisant la méthode de Boyle et al., (1974). Dans ce chapitre, cette méthode sera employée pour déterminer les flux dissous nets de Cd, V, U, Cu, Ni et Co exportés en zone littorale par la Gironde et dans la Baie de Marennes Oléron par la Charente. Une modélisation empirique sera proposée pour accéder aux valeurs des flux nets dissous de certains métaux en fonction des débits hydriques alimentant l'estuaire. Les résultats obtenus ont fait l'objet d'un article dont les principaux résultats sont résumés dans ce qui suit. Le but sera d'établir un bilan en métaux dissous potentiellement transférables au système de la Baie de Marennes Oléron.

## **5.A Spéciation des ETM dissous dans la Gironde : rôle des complexes organiques**

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus après passage sur résines chélatante des échantillons de la Gironde, obtenus lors de Gimercad 4 (Octobre 2007). Les espèces métalliques retenues par les groupes fonctionnels de la résine sont essentiellement les formes labiles ou faiblement complexées (Lund et al, 1986). Or en milieu estuarien et littoral les métaux tels que Cu, Co, Ni se retrouvent fortement complexés par des complexes organiques dissous (Santschi et al., 1997 ; Achterberg et Van Den Berg, 1994 ; Vachet et Callaway, 2003). Au contact de la résine, les espèces métalliques sont en interaction avec leurs ligands et les sites de la résine. Les métaux fortement complexés (ligands organiques) mettent alors plus de temps à se dissocier que des ETM complexés à des ligands plus faibles (ligands inorganiques). Ainsi, les espèces métalliques retenues en priorité sont celles présentant une forte affinité avec les groupements réactifs de la résine, car ces espèces métalliques sont faiblement complexées (fraction labile). Cette spécificité analytique a été

exploitée ici pour accéder à la proportion des métaux complexés avec des ligands stables. Pour cela un prétraitement de l'échantillon est nécessaire. L'emploi d'oxydants forts ( $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$ ) n'est pas retenu en raison des contaminations que cela pourrait engendrer par l'ajout de ces réactifs. Ainsi, l'utilisation de la photolyse UV représente une méthode alternative et couramment employée pour minéraliser les complexes organiques (Achterberg et Van Den Berg, 1994 ; Yokoi et al., 1995 ; Yokoi et al., 1999 ; Achterberg et al., 2001). La photolyse UV permet de dégrader la matière organique dissoute et de libérer les métaux associés. De cette manière, il est possible de discriminer après passage sur résine chélatante, les métaux totaux dissous (ETM labiles + ETM complexés) des métaux labiles (sans passage à la photolyse UV). La différence entre les deux permet d'obtenir la fraction métallique associée aux complexes organiques.

La Figure 5 - 1 représente les profils longitudinaux des concentrations dissoutes totale et labiles de V, Co, Ni, Cu, Cd et U en fonction du gradient de salinité. Les profils représentés par les points noirs reportent les concentrations totales en ETM issues d'un passage successif à la photolyse UV et sur résine chélatante. Les profils symbolisés par les points blancs représentent les concentrations des ETM labiles issues seulement d'un passage sur résine. A partir de ces profils deux groupes de métaux sont identifiés en fonction de leur spéciation le long du gradient de salinité.

V, Cd et U constituent le premier groupe caractérisé par des concentrations totales et labiles comparables quelque soient la salinité. Cette constatation signifie que la part de ces métaux fixés à des complexes organiques est très faible, témoignant de la forte biodisponibilité de ces métaux pour la biota si nous partons du principe que la fraction labile et/ou les ions libres sont les principales espèces biodisponibles (Campbell et al., 2002 ; Wilkinson et Buffle, 2004 ; Buffle et Tercier-Waeber, 2005). Co, Cu, et Ni forment le second groupe pour lequel la fraction complexée représente une fraction importante (>20%) de la concentration dissoute totale.

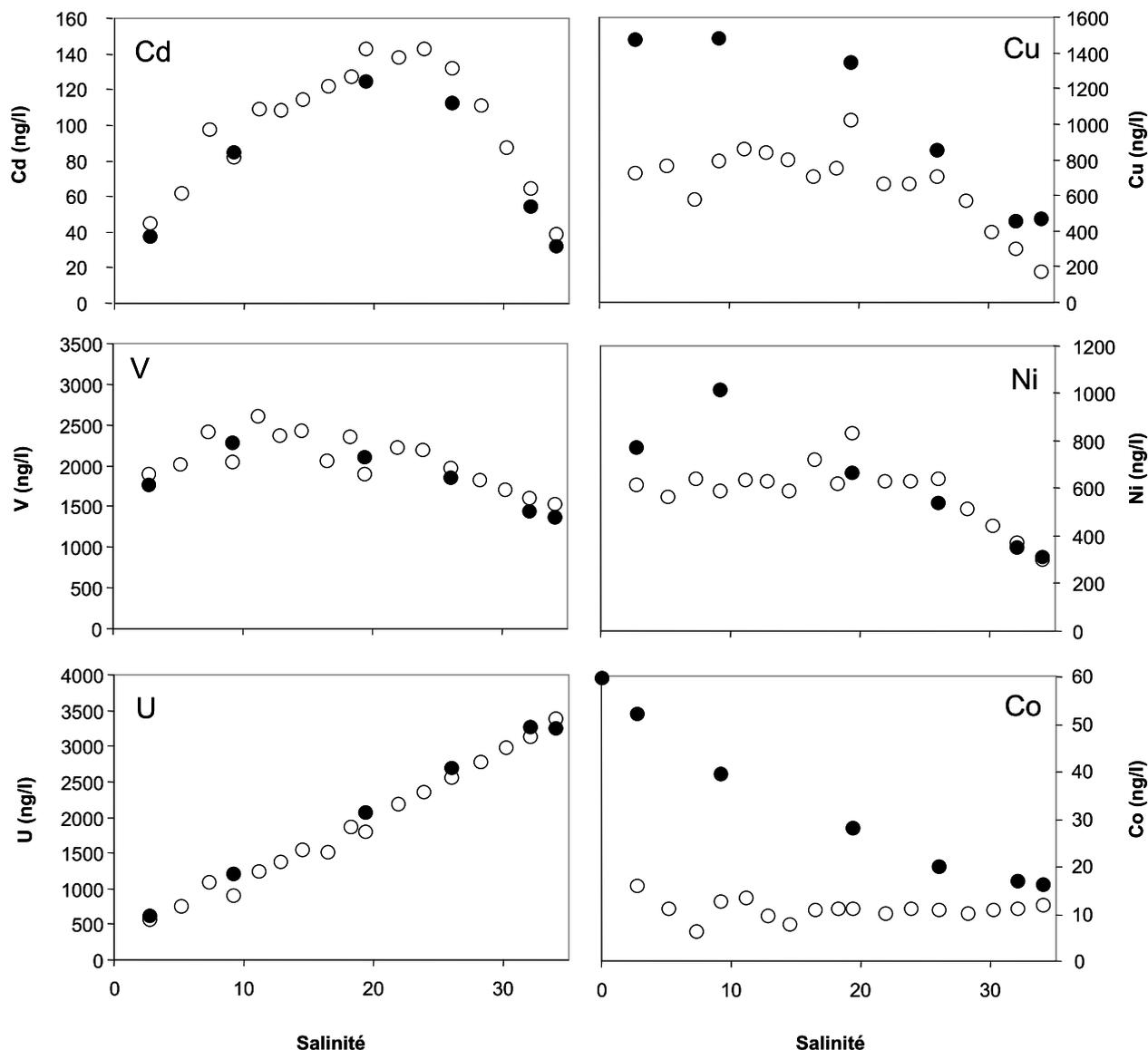


Figure 5 - 1 : Distribution des concentrations dissoutes totales (●) et labiles (○) des ETM dans l'estuaire de la Gironde lors de la campagne Gimercad 4 (Octobre 2007).

### 5.A.1 Métaux faiblement complexés : Cd, V et U

Le pourcentage en Cd dissous fixé à des complexes organiques est très faible tout le long du gradient de salinité avec des contributions quasi-nulles (Figure 5 - 2). Ce résultat confirme les travaux effectués sur différents estuaires (Chiffoleau et al., 1994 ; Owens et al., 1997) qui ont montré que Cd se complexe de façon très stable avec les ions chlorures dans les milieux estuariens et littoraux (Comans et Van Dijk, 1988 ; Dai et al., 1995). Cependant, certains estuaires comme l'Adour (Point, 2004), la Loire (Waeles et al., 2004) ou le Scheldt (Baeyens et al., 1998) montrent des contributions bien moins importantes de la fraction Cd labile, en raison de fortes teneurs en matière organique dissoute. Ces résultats, suggèrent que

l'addition de Cd dans l'estuaire de la Gironde résulte majoritairement de la formation de complexes inorganiques ( $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdCl}_2$ ) après désorption des particules.

Vanadium semble être faiblement complexé avec des ligands organiques. La proportion de la fraction complexée représente au maximum 11% du V dissous pour des salinités de 10 à 20 (Figure 5 - 2). Toutefois, dans cette gamme de salinité l'augmentation de la fraction non labile (11%) serait liée à l'addition de V dissous total (37%). Plusieurs auteurs reportent que l'augmentation en V dissous serait le résultat de la dégradation de la matière organique (Shiller et Mao, 1999 ; Audry et al., 2006a). Ainsi, le phénomène d'addition de V dans l'estuaire de la Gironde serait en liaison avec d'une part, les processus de dégradation de la matière organique et d'autre part avec des phénomènes de désorption.

Dans le cas de U, la fraction dissoute fortement complexée est faible et montre toutefois une augmentation dans les faibles salinités pour atteindre une contribution de 24% à environ 10 de salinité (Figure 5 - 2). Cette salinité correspond à un maximum de turbidité lors de ce transect. Sachant que pour ce transect nous notons une parfaite droite de mélange entre les concentrations dissoutes totales en U du pôle continental (380 ng/l) et du pôle marin (3400 ng/l), ce résultat suggère qu'il existe à ce niveau une redistribution de U dissous labile vers la phase dissoute complexée. Peu d'études traitent de la spéciation de U dans les estuaires, cependant plusieurs travaux ont montré la forte affinité de U avec la matière organique dissoute en milieu continental (Unsworth et al., 2005 ; Lemaire et al., 2006). Il semblerait que U se retrouve lié à des complexes organiques dissous pour les faibles salinités à l'embouchure de l'estuaire de l'Adour (Point, 2004) ainsi qu'au niveau des eaux côtières (Mann et Wong, 1993).

En Gironde, la redistribution de U dissous labile vers la phase colloïdale serait probablement à mettre en relation avec la floculation de Fe (Kraepiel et al., 1997) et des colloïdes organiques au niveau des faibles salinités et du maximum de turbidité (Swarzenski et al., 1995 ; Andersson et al., 2001). Cette floculation de Fe est due à sa stabilisation sous forme colloïdale par les acides humiques (Boyle et al., 1977 ; Hunter, 1983). La floculation est permise par la neutralisation des charges des colloïdes par les cations marins (Sholkovitz, 1976 ; Figueres et al., 1978 ; Ouddane et al., 1997). Toutefois, il semblerait dans notre cas que ce processus soit amplifié au niveau du maximum de turbidité. C'est dans cette zone de l'estuaire que la dégradation de la MO est la plus forte, engendrant une augmentation temporaire de la MO dissoute et donc des colloïdes.

### 5.A.2 Métaux fortement complexés : Cu, Co, et Ni

Nous notons que pour cette campagne, le comportement de Co dissous total est quasi conservatif voir légèrement soustractif (Figure 5 - 1) et s'oppose aux résultats d'autres études. En effet, les études qui ont été effectuées sur différents estuaires montrent généralement un comportement additif au début du gradient de salinité (Chiffoleau et al., 1994 ; Camusso et al., 1997 ; Wen et al., 1999 ; Martino et al., 2002 ; Tovar Sanchez et al., 2004). Cette addition est expliquée dans la plupart des cas par une désorption de Co particulaire (Martino et al., 2002 ; Tovar Sanchez et al., 2004) alors que Chiffoleau et al. (1994) suggèrent une probable influence de l'eau interstitielle des sédiments de fond. Les concentrations en Co total dissous (Figure 5 - 1) diminuent de manière quasi-linéaire du pôle fluvial (60 ng/l) au pôle marin (16 ng/l). Par contre, les concentrations en Co dissous labiles restent relativement homogènes et stables dans le gradient de salinité (~11 ng/l). Ainsi, la part de Co fortement complexé montre une contribution maximale d'environ 70% au début du gradient de salinité puis diminue jusqu'à 30% pour le pôle marin (Figure 5 - 2). Ces résultats sont en accord avec les quelques études qui ont montré la forte affinité de Co avec la matière organique en milieu estuarien et littoral (Zhang et al., 1990 ; Ellwood et Van Den Berg, 2001 ; Saito et Moffett, 2001 ; Eyrolle et Charmasson, 2004). Il a toutefois été montré qu'en milieu contaminé (estuaire Huelva en Espagne ; pH très acide), Co pouvait se trouver sous une forme essentiellement labile, représentant environ 88% du Co dissous total (Braungardt et al., 2007).

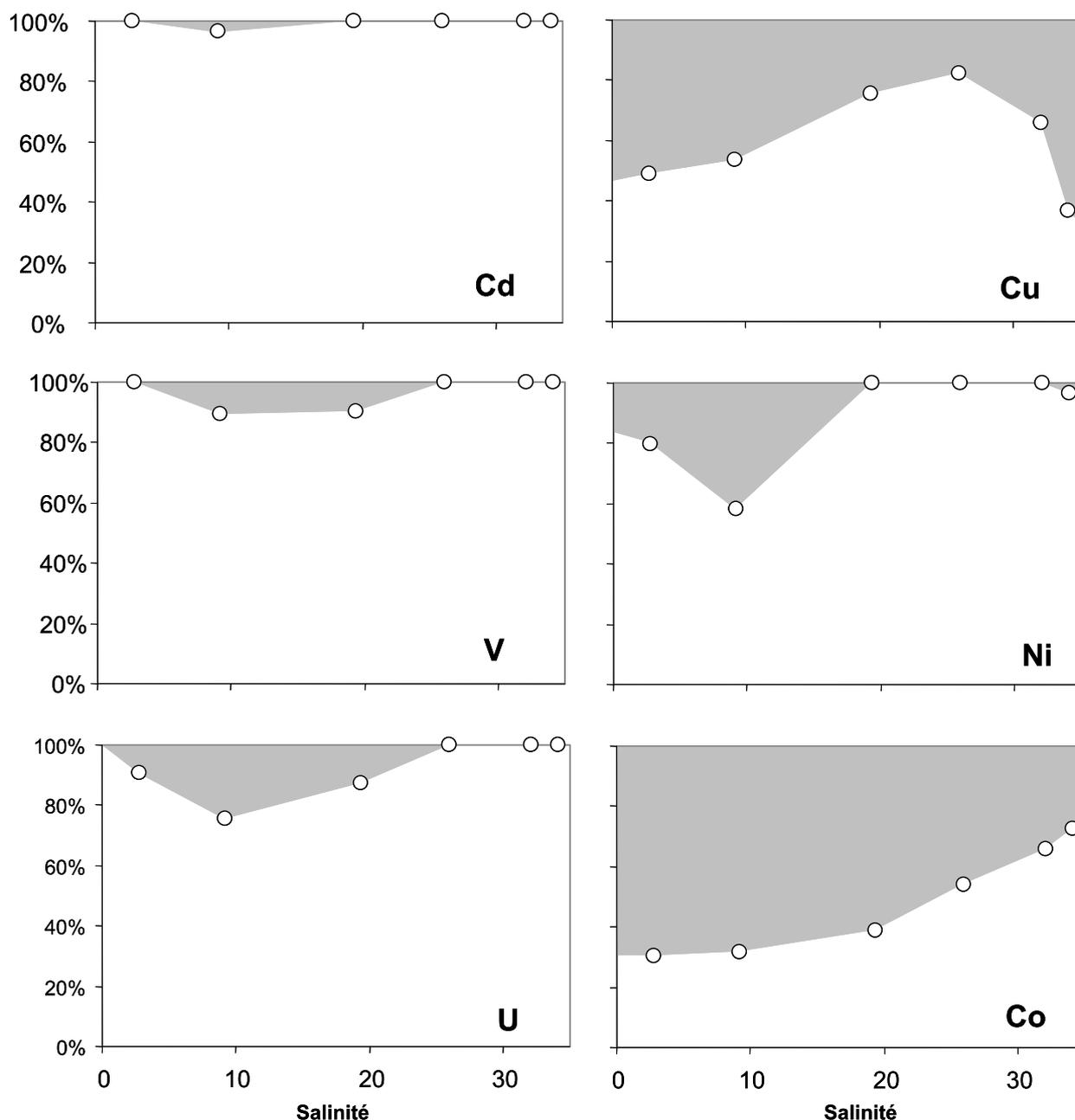


Figure 5 – 2 : Pourcentages relatifs de la fraction labile (blanc) et complexée (gris) des ETM dissous en fonction du gradient de salinité lors de la campagne Gimercad 4 (Octobre 2007).

Pour cette campagne, Co présente une simple dilution entre les eaux continentales fortement complexées (70%) et les eaux côtières faiblement complexées (30%). La forte turbidité qui caractérise l'estuaire de la Gironde (>1 g/l) pourrait être responsable d'une diminution/inhibition de ce probable effet de désorption noté pour la plupart des estuaires et/ou engendrer des phénomènes d'adsorption de la phase dissoute vers la phase particulaire. En effet, une plus forte turbidité augmente les interactions entre les particules et diminuent les interactions potentielles entre la phase particulaire et la phase dissoute (e.g. Di Toro et al.,

1986 ; Benoit et Rozan, 1999 ; Tang et al., 2002 ; Turner et al., 2003 ; Zhou et al., 2003). Pour cette campagne, le niveau des concentrations en MES engendrerait une compétition entre processus de désorption et d'adsorption ayant comme résultat un comportement quasi conservatif de Co total dans ces conditions de turbidité.

Nous notons également une forte contribution de la fraction fortement complexée dans la distribution de Cu dissous total en fonction du gradient de salinité. Lors de cette campagne, les concentrations totales de Cu dissous pour le pôle continental sont de ~1500 ng/l (Figure 5 - 1) avec une contribution de près de 50% de la phase complexée (Figure 5 - 2). Lemaire et al. (2006) ont reporté une contribution similaire (~40%) de Cu dissous complexé (complexes Cu/MO dissoute hydrophobe, extraite par C18 Sep-Pak) sur la Garonne amont. Pour le pôle marin, les concentrations sont moindres et sont de l'ordre de 500 ng/l avec une contribution de la phase organique complexée dissoute légèrement plus importante (~60%). Cette forte contribution de la phase complexée est en accord avec toutes les études préalablement réalisées sur différents estuaires et qui ont montré la forte stabilité des complexes dissous de Cu, formés avec des ligands organiques (Coale et Bruland, 1988 ; Apte et al., 1990 ; Gonzalez-Davila et al., 1995 ; Sedlak et al. 1997 ; Bruland et al., 2000). En effet, la matière organique dissoute joue un rôle très important sur la partition de Cu dissous et particulière (Bording, 1991 ; Dai et Martin, 1995 ; Santschi et al., 1997 ; Breslin et Alder-Ivanbrook, 1998 ; Wen et al, 1999). Cuivre dissous total semble présenter un comportement additif également noté par Kraepiel et al., (1997). Lors de cette addition, la contribution de la phase complexée dissoute de Cu passe de 50% (salinités 0-10) à seulement 20% (salinité 20-25). Cette forte contribution de Cu complexé dans les faibles salinités rejoint les résultats de Masson (2007) qui note une addition de Cu dans l'estuaire fluvial de la Gironde dont l'origine est la dégradation de la matière organique dans la zone maximale de turbidité. Ces travaux avaient également montré que cette addition se faisait essentiellement dans la fraction « vrai dissoute » mais qu'elle s'accompagnait également d'une augmentation de la fraction extraite par C18 étayant l'hypothèse d'une complexation par la matière organique. Ainsi le processus d'addition de Cu semble se réaliser vers la phase labile pour les faibles concentrations en MES (<200 mg/l) et plutôt vers la phase complexée organique dès que les turbidités sont élevées (Figure 5 - 3).

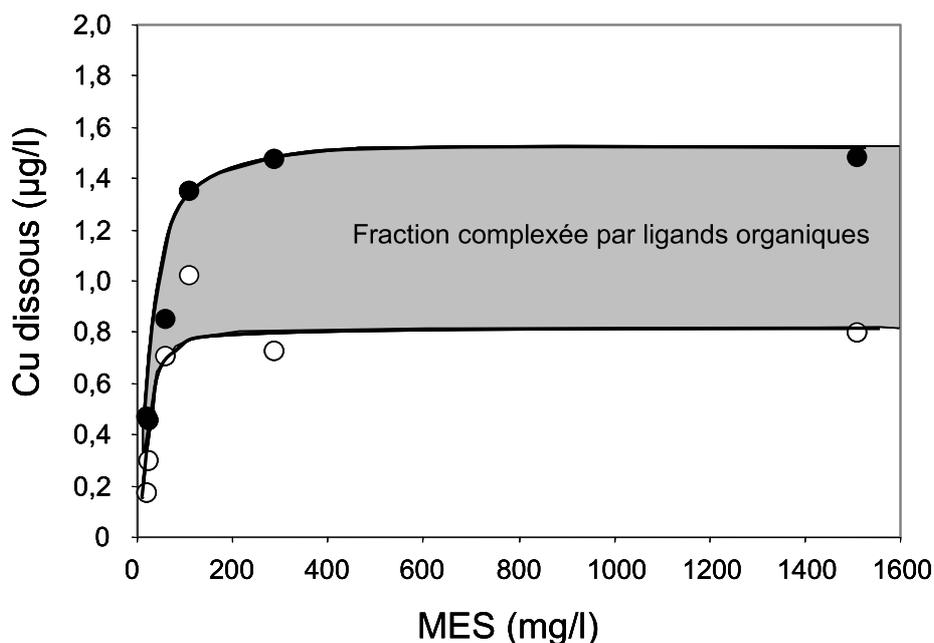


Figure 5 - 3: Distribution des concentrations dissoutes totales (noirs) et labiles (blanc) de Cu en fonction de la charge en particules.

Pour finir, nous notons que la fraction de Cu complexé augmente en fin de profil pour les plus fortes salinités avec une contribution d'environ 60% (Figure 5 - 2). Cette augmentation semble témoigner de l'adsorption/complexation par les molécules organiques produites par les organismes phytoplanctoniques (exsudats planctoniques, dégradation microbienne des organismes planctoniques...). Dans les fortes salinités, les ligands d'origine biologique influencent de manière importante la spéciation et la complexation de Cu (Sharp et al., 1982 ; Coale et Bruland, 1990).

Nickel dissous total présente un comportement additif avec des concentrations d'environ 700 ng/l pour le pôle continental et 500 ng/l pour le pôle marin (Figure 5 - 1). Nickel dissous labile reste assez stable (~600 ng/l) entre 0 et 25 de salinité puis diminue jusqu'au pôle marin. La contribution de la phase complexée est assez importante au début du gradient de salinité (~40%). Pour les fortes salinités du transect, Ni est représenté essentiellement par la fraction labile. Cette constatation suggère que l'essentiel du processus d'addition de Ni est à mettre en relation avec le maximum de turbidité. Cette addition serait le résultat soit d'une désorption des particules soit une dégradation dans le bouchon vaseux de la matière organique mais aucune de ces deux hypothèses ne peut être mise en avant. Plusieurs études traitent de la spéciation de Ni en milieu estuarien (e.g.; Turner et al., 1998 ; Wen et al., 1999 ; Herzl et al., 2003 ; Martino et al., 2004 ; Turner et Martino, 2006 ; Braungardt et al.,

2007 ; Point et al., 2007 ). En fonction des estuaires considérés, les fractions labiles et non labiles de Ni sont très variables. Mais Ni apparaît comme un élément dont la spéciation est très fortement influencée par les complexes organiques dissous (Van Den Berg et al., 1991 ; Donat et al., 1994).

## **5.B Estimation des flux nets annuels en cadmium dissous : application à l'estuaire de la Gironde (article #1)**

### **5.B.1 Résumé des principaux résultats**

L'estimation précise des flux nets métalliques dissous exportés par les estuaires, nécessite de connaître le comportement de l'élément considéré dans ce système. Les ETM ont un comportement conservatif ou un comportement non-conservatif le long du gradient de salinité (e.g. Owens et al., 1997 ; Chiffoleau et al., 1999). Plusieurs observations sur différents systèmes (estuaires, baies) montrent que Cd a un comportement non-conservatif en fonction du gradient de salinité. Ce comportement fait apparaître un profil typique de Cd dissous en forme de cloche (addition). Pour accéder aux flux nets en Cd dissous exportés par l'estuaire, la méthode de Boyle et al. (1974) est couramment employée (Laslett et Balls, 1995 ; Chiffoleau et al., 1994 et 1999 ; Michel et al., 2000 ; Boutier et al., 2000). Cette méthode consiste à déterminer une concentration théorique à la salinité zéro ( $Cd_D^0$ ) pour le jour où le prélèvement a été effectué. Cette concentration théorique à la salinité zéro est obtenue à partir des concentrations en Cd dissous dans la zone des fortes salinités ( $S > 20$ ). En effet, dans cette zone, la distribution de Cd dissous est généralement quasi-linéaire et correspond à la droite de dilution avec l'eau de mer. L'extrapolation de cette droite de dilution permet de déterminer la concentration théorique à salinité zéro ( $Cd_D^0$ ) afin de s'affranchir du comportement non conservatif de Cd dissous (Figure 5 - 4). Ainsi, à partir de cette concentration théorique nous obtenons un flux net dissous journalier qui est égal à :

$$F_{net} = [Cd_D^0] \times Q_j$$

Avec  $Q_j$  qui représente le débit de l'estuaire le jour des prélèvements ( $m^3/jour$ ) et  $Cd_D^0$  la concentration théorique (ng/l) déterminée par la méthode de Boyle et al. (1974).

Ce résultat donne une valeur correcte du flux net journalier en Cd dissous. Toutefois pour accéder à une estimation correcte des flux nets annuels en Cd dissous plusieurs méthodes méritent d'être testées. Une première méthode consisterait à utiliser les différentes concentrations théoriques ( $Cd_D^0$ ) obtenues pour une année et d'assumer que ces

concentrations sont constantes entre deux points de mesure. Le flux net annuel serait alors égal à la somme des flux nets journaliers en Cd dissous calculés comme le produit de la concentration théorique du jour par le flux liquide mensuel. L'utilisation de cette méthode requiert d'une part, que les prélèvements le long du gradient de salinité soient réalisés au moins une fois par mois et d'autre part que la variabilité de la concentration théorique ( $Cd_D^0$ ) soit négligeable devant la variabilité journalière du débit.

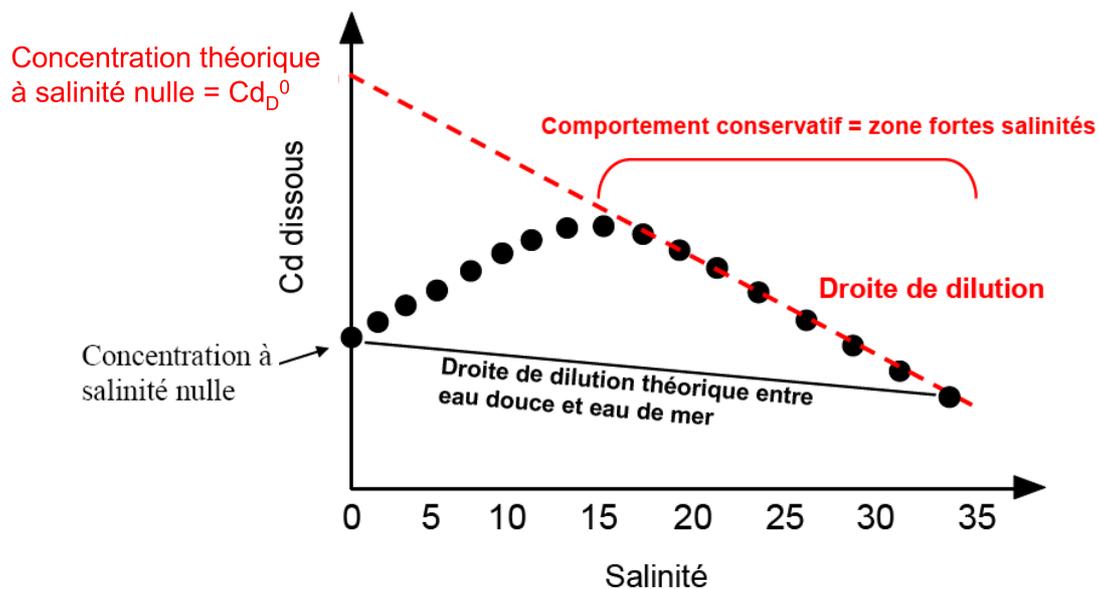


Figure 5 - 4 : Méthode de Boyle et al. (1974) pour calculer la concentration théorique à salinité zéro.

La seconde méthode consiste à modéliser la variabilité de la concentration théorique ( $Cd_D^0$ ) en fonction du débit journalier correspondant. Pour valider ce modèle, il est nécessaire d'acquérir une banque de données importante et représentative des concentrations théoriques ( $Cd_D^0$ ) en fonction des débits. Pour cela, le débit de l'estuaire doit être le facteur contrôlant la variabilité de cette concentration théorique.

Cette étude a permis d'intégrer une banque de données unique issue de 15 campagnes à la mer. Quinze distributions de concentrations de Cd dissous en fonction du gradient de salinité ont été obtenues, pour des débits contrastés et des saisons différentes sur une période de 7 ans (2001-2007). Le premier objectif de cet article est de documenter la variabilité à court et long terme de la distribution de Cd dissous et de la concentration théorique dans un estuaire macrotidal présentant une pollution chronique en Cd. Le second objectif est de proposer un modèle permettant d'estimer de façon fiable les flux nets annuels en Cd dissous exportés dans la zone littorale. Pour finir, ce travail permet d'apprécier la probable décontamination de la Gironde dans un contexte de dépollution progressive de la zone source

de Decazeville. Le modèle proposé est un premier pas vers la construction d'un outil de gestion.

Les différentes campagnes montrent que la distribution type de Cd dissous en fonction du gradient de salinité est systématiquement en forme de cloche. Cette distribution typique correspond, dans sa partie ascendante, à la complexation de Cd particulaire avec les ions chlorures (Comans et Van Dijk, 1988) qui augmentent avec la salinité et dans sa partie descendante, à une dilution par l'eau de mer. Cette distribution est commune à toutes les missions quelques soient les débits et montre également une grande similitude entre des prélèvements effectués en surface ou en profondeur témoignant de l'homogénéité de la colonne d'eau.

L'obtention de 15 concentrations théoriques ( $Cd_D^0$ ) a permis de mettre en évidence une grande variabilité de ces concentrations pour les débits inférieurs à  $500 \text{ m}^3/\text{s}$  avec des concentrations théoriques variant de  $247 \text{ ng/l}$  à  $490 \text{ ng/l}$  et des concentrations  $Cd_D^0$  stables ( $206 \pm 21 \text{ ng/l}$ ) pour des débits supérieurs à  $500 \text{ m}^3/\text{s}$  (Figure 5 - 5). Les fortes variabilités pour des débits inférieurs à  $500 \text{ m}^3/\text{s}$ , témoignent certainement de l'impact engendré par la remobilisation tidale ou anthropique (dragage) des sédiments contaminés. La désorption de Cd fixé sur les particules du sédiment a un impact notable sur la distribution de Cd dissous dans l'estuaire de la Gironde et par conséquent sur les concentrations théoriques  $Cd_D^0$  en raison des faibles débits. Les concentrations théoriques  $Cd_D^0$  sont proches de celles obtenues lors des travaux de Kraepiel et al. (1997) réalisés en 1994 et de Michel et al. (2000) réalisés en 1997 et 1998. Toutefois, les travaux de Jouanneau et al. (1990) datant de 1984 et de Boutier et al. (2000) datant de 1991 montrent concentrations très au-dessus des  $Cd_D^0$  obtenues actuellement pour des débits similaires, témoignant d'un système encore plus contaminé par les apports amont dans la fin des années 80.

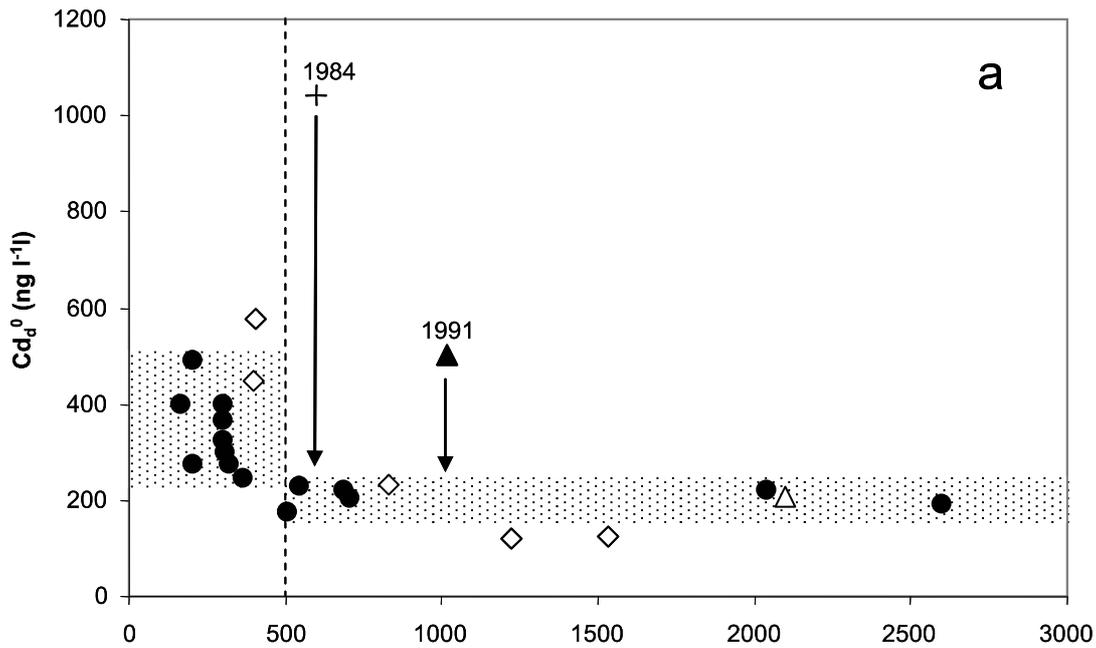


Figure 5 – 5 : Concentrations théoriques en Cd dissous ( $Cd_D^0$ ) en fonction du débit de l'estuaire de la Gironde. Les cercles noirs correspondent aux données analysées par le présent travail, la croix noire à Jouanneau et al. (1990), le triangle blanc à Kraepiel et al. (1997), les diamants blancs aux données de Michel et al. (2000) et le triangle noir à Boutier et al. (2000).

Sachant que les débits inférieurs à  $500 \text{ m}^3/\text{s}$  représentent près de 14 à 28% des débits annuels pour la période 2001-2007, il semblait primordial de proposer un modèle de calcul des flux nets annuels tenant compte de la variabilité des concentrations théoriques pour les débits inférieurs à  $500 \text{ m}^3/\text{s}$  et des concentrations constantes pour les débits supérieurs à  $500 \text{ m}^3/\text{s}$ . Ainsi, les flux nets annuels en Cd dissous sont calculés comme suit :

$${}^{\text{Min}}F_{\text{NET}} = (Cd_D^0 > 500 * \sum Qi_{(Qi > 500)}) + ({}^{\text{Min}}Cd_D^0 < 500 * \sum Qi_{(Qi < 500)})$$

$${}^{\text{Max}}F_{\text{NET}} = (Cd_D^0 > 500 * \sum Qi_{(Qi > 500)}) + ({}^{\text{Max}}Cd_D^0 < 500 * \sum Qi_{(Qi < 500)})$$

Avec  $Cd_D^0 > 500$  égal à  $206 \text{ ng/l}$ ,  ${}^{\text{Min}}Cd_D^0 < 500$  égal à  $247 \text{ ng/l}$  et  ${}^{\text{Max}}Cd_D^0 > 500$  égal à  $490 \text{ ng/l}$ .

Ainsi, les flux nets annuels dissous en Cd dissous fluctuent entre 3,8 à 5 t pour 2005 et 6,1 à 7,3 t pour 2004. La comparaison avec les flux bruts de la Garonne et de la Dordogne montre que les flux nets sont toujours supérieurs aux flux bruts, excepté pour l'année 2003 (Figure 5 - 6) caractérisée par une crue majeure ayant remobilisé un stock important de sédiments contaminés de la rivière Lot (Coynel et al., 2007). Excepté pour 2003, la Figure 5 – 6 montre une décontamination constante et progressive du stock de Cd de la Gironde de  $\sim 1,6 \pm 0,4 \text{ t/an}$ .

Les sédiments vaseux de la Gironde représentent une surface d'environ  $400 \text{ km}^2$  (Kapsimalis et al., 2004) et présentent une concentration en Cd particulaire de  $\sim 0,57 \text{ mg/kg}$ .

En admettant que les sédiments potentiellement remobilisables par les activités de dragage et les courants de marée sont limités aux premiers 10-20 cm et que  $\sim 0,35$  mg/kg peuvent potentiellement être désorbés dans le gradient de salinité, cela représente environ un potentiel relargable de  $\sim 2.4$ - $4.8$  t de Cd dissous. Cependant, l'érosion du sédiment plus profond avec des teneurs plus importantes en Cd particulaire (Robert et al., 2004), ne peut être exclu. Ainsi, sans changement global du fonctionnement de l'estuaire, le recyclage du Cd sédimentaire ainsi que les divers apports de sources diffuses suffiront à maintenir le bilan actuel de la Gironde pour la prochaine décennie.

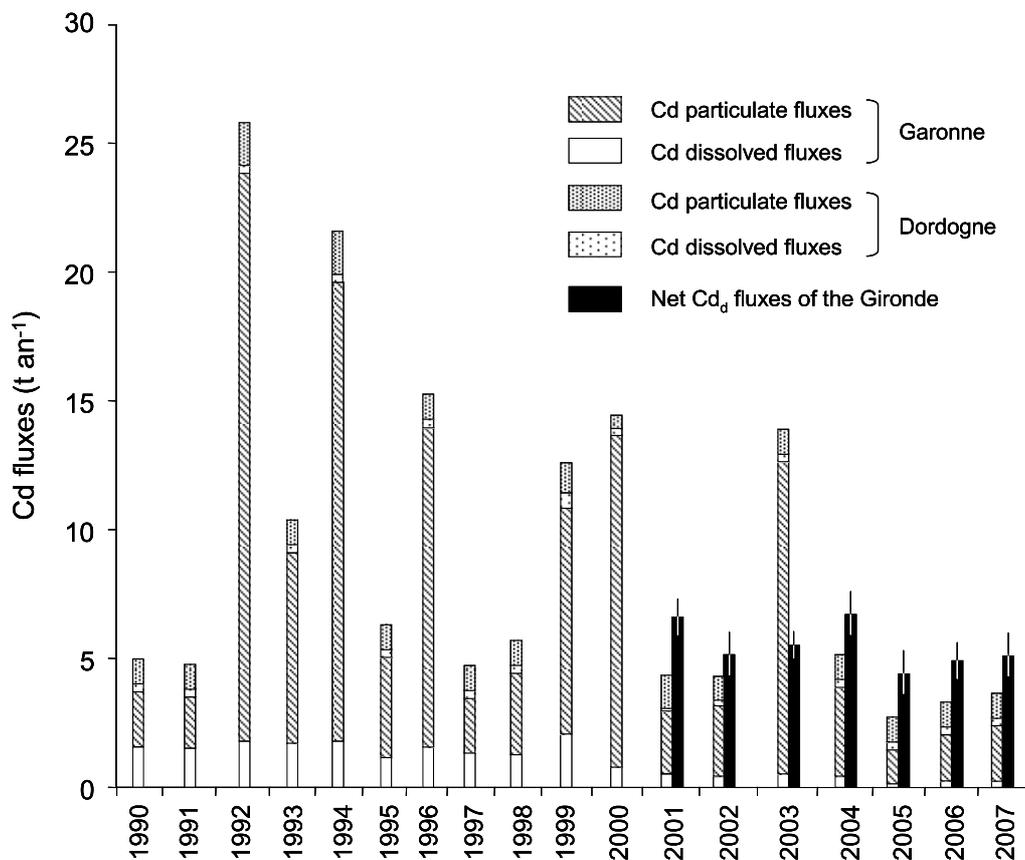
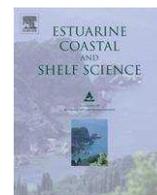
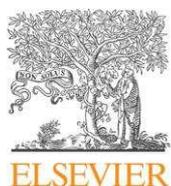


Figure 5 - 6 : Flux dissous et particulaires de Cd dans la Garonne et la Dordogne pour la période 1990-2007 (1990-1999: Schäfer et al., 2002; 2000-2002: Masson et al. 2006; 2003-2007: communication personnelle) et flux nets annuel de Cd dissous de la Gironde pour la période 2001-2007.

### 5.B.2 Article #1 : Improving net fluxes estimates for dissolved cadmium export at the annual timescale : application to the Gironde estuary



## Improving estuarine net flux estimates for dissolved cadmium export at the annual timescale: Application to the Gironde Estuary

Aymeric Dabrin, Jörg Schäfer\*, Gérard Blanc, Emilie Strady, Matthieu Masson, Cécile Bossy, Sabine Castelle, Naïg Girardot, Alexandra Coynel

Université de Bordeaux, UMR 5805, EPOC, 33405 Talence, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 28 April 2009

Accepted 16 July 2009

Available online 23 July 2009

#### Keywords:

cadmium

Gironde Estuary

long term monitoring

annual dissolved net flux

### ABSTRACT

Dissolved Cd ( $Cd_D$ ) concentrations along the salinity gradient were measured in surface water of the Gironde Estuary during 15 cruises (2001–2007), covering a wide range of contrasting situations in terms of hydrology, turbidity and season. During all situations dissolved Cd concentrations displayed maximum values in the mid-salinity range, reflecting Cd addition by chloride-induced desorption and complexation. The daily net  $Cd_D$  fluxes from the Gironde Estuary to the coastal ocean were estimated using Boyle's method. Extrapolating  $Cd_D$  concentrations in the high salinity range to the freshwater end member using a theoretical dilution line produced 15 theoretical Cd concentrations ( $Cd_D^0$ ), each representative of one distinct situation. The obtained  $Cd_D^0$  concentrations were relatively similar ( $\sim 201 \pm 28 \text{ ng L}^{-1}$ ) when freshwater discharge  $Q$  was  $>500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ( $508 \leq Q \leq 2600 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), but were highly variable ( $340 \pm 80 \text{ ng L}^{-1}$ ;  $247\text{--}490 \text{ ng L}^{-1}$ ) for low discharge situations ( $169 \leq Q \leq 368 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ). The respective daily  $Cd_D$  net fluxes were  $5\text{--}39 \text{ kg day}^{-1}$ , mainly depending on freshwater discharge. As this observation invalidates the existing method of estimating annual  $Cd_D$  net fluxes, we proposed an empirical model, using representative  $Cd_D^0$  values and daily freshwater discharges for the 2001–2007 period. Subsequent integration produced reliable  $Cd_D$  net flux estimates for the Gironde Estuary at the annual timescale that ranged between  $3.8\text{--}5.0 \text{ t a}^{-1}$  in 2005 and  $6.0\text{--}7.2 \text{ t a}^{-1}$  in 2004, depending on freshwater discharge. Comparing  $Cd_D$  net fluxes with the incoming  $Cd_D$  fluxes suggested that the annual net  $Cd_D$  addition in the Gironde Estuary ranged from  $3.5$  to  $6.7 \text{ t a}^{-1}$ , without any clear temporal trend during the past seven years. The annual  $Cd_D$  net fluxes did not show a clearly decreasing trend in spite of an overall decrease by a factor  $\sim 6$  in Cd gross fluxes during the past decade. Furthermore, in six years out of seven (except 2003), the annual  $Cd_D$  net fluxes even exceeded river borne total (dissolved + particulate) gross Cd fluxes into the estuary. These observations were attributed to progressive Cd desorption from both suspended particles and bottom sediment during various sedimentation–resuspension cycles induced by tidal currents and/or continuous dredging (navigation channel) and diverse intra-estuarine sources (wet deposition, urban sources, and agriculture). Provided that gross fluxes remain stable over time, dissolved Cd exportation from the Gironde Estuary to the coastal ocean may remain at the present level for the coming decade and the estuarine sedimentary Cd stock is forecast to decrease slowly.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Hydrological, sedimentological and biogeochemical processes in estuarine systems strongly modify the quantity and the quality of river borne matter transported from the continent to the coastal ocean. Despite the need for reliable annual net flux data, estuarine net flux estimates are only available for the large minority of the global estuaries and cover very few, mostly dissolved, elements.

These estimates are usually valid for one particular day or distinct hydrological situation and, thus, extrapolation from the daily to the annual timescale suffers from many uncertainties due to hydrological variations and complex estuarine processes.

The Gironde Estuary (southwest France) is affected by historic metallic (e.g. Cd, Zn, Hg; Audry et al., 2004a; Schäfer et al., 2006) contamination due to former Zn ore treatment in the industrial basin of Decazeville, that was stopped after a major pollution accident in 1986 (Jouanneau et al., 1999). Despite decreasing Cd inputs due to ongoing remediation efforts since the early 1990s, the Lot-Garonne River system still contributes up to 80% to the annual Cd gross fluxes into the Gironde Estuary (Schäfer et al., 2002b; Audry et al., 2004a).

\* Corresponding author.

E-mail address: [j.schaefer@epoc.u-bordeaux1.fr](mailto:j.schaefer@epoc.u-bordeaux1.fr) (J. Schäfer).

Moreover, important Cd stocks in the Lot River reservoir sediments ( $\sim 200$  t, Lapaquellerie et al., 1995) may be mobilized by flood events and/or dredging activities (e.g. Blanc et al., 1999; Audry et al., 2004b; Coynel et al., 2007). Numerous studies evidenced non-conservative behaviour of Cd along the salinity gradients in estuaries, bays or deltas (Boyle et al., 1982; Elbaz-Poulichet et al., 1987; Windom et al., 1988; Shiller and Boyle, 1991; Boutier et al., 1993; Chiffoleau et al., 1994; Wen et al., 1999; Tang et al., 2002). Typical profiles show a mid-salinity maximum in dissolved Cd ( $Cd_D$ ) reflecting the balance between chloride-induced desorption/complexation processes and dilution by seawater (e.g. Comans and van Dijk, 1988; Elbaz-Poulichet et al., 1996). Chloride induced-desorption is probably the major phenomenon that govern Cd behaviour in estuaries. However, several studies (e.g. Florence, 1989; Baeyens et al., 1997; Waeles et al., 2005) have shown that organic ligands contribute also to keep Cd in solution in the high-salinity part of the estuaries. Dissolved Cd addition is particularly efficient in macrotidal estuaries due to relatively long particle residence times (Dyer, 1994). Several studies have reported  $Cd_D$  addition along the salinity gradient of the Gironde Estuary, suggesting that  $\sim 90\%$  of the Cd gross fluxes are dissolved due to estuarine biogeochemical processes, thus increasing Cd availability to aquatic organisms (e.g. Jouanneau et al., 1990; Kraepiel et al., 1997; Boutier et al., 2000; Michel et al., 2000; Audry et al., 2007a,b; Lekhi et al., 2008). Although Cd concentrations in oysters from the Gironde Estuary have decreased from  $\sim 100 \mu\text{g g}^{-1}$  (dry weight) in the early 1980s to  $10\text{--}26 \mu\text{g g}^{-1}$  d.w. in 2006 (Claisse et al., 1992; RNO, French National Mussel Watch Program, 2006), they still are  $\sim 25$  times the average level measured along the entire French Atlantic and Mediterranean coasts (Boutier et al., 1989) and clearly exceed the current European consumption safety level for Cd in marine bivalves ( $5 \mu\text{g g}^{-1}$ , dry weight; CE No. 466/2001). As a consequence, oyster (bivalve) recovery and production are forbidden in the Gironde Estuary, i.e. this case of compromised/affected ecosystem health goes along with social and economic effects. Furthermore, part of the water and particles exported from the Gironde Estuary to the coastal ocean reach the Marennes-Oléron Bay, i.e. one of Europe's most important oyster production zones, where Cd concentrations in oysters are clearly higher than in other bays along the French coast (Heral et al., 1982; Boutier et al., 2000; IFREMER, 2002). Therefore, precise estimates of annual dissolved Cd export from the Gironde Estuary to the coastal zone are essential to assess Cd sources and inputs into the Marennes-Oléron Bay. Reliable  $Cd_D$  net flux estimates need concentration data in the estuarine high-salinity range, where  $Cd_D$  values follow a theoretical mixing line. Extrapolation of this dilution line to  $S=0$ , produces a theoretical freshwater  $Cd_D$  concentration ( $Cd_D^0$ ), that may be multiplied by the daily freshwater discharge ( $Q_f$ ) to estimate daily  $Cd_D$  net flux (Boyle et al., 1974). Integration of 365 discrete daily  $Cd_D$  net fluxes would then provide precise annual flux estimates, but this "ideal" strategy also would be far too expensive and time-consuming. Accordingly, the existing estimates of  $Cd_D$  net fluxes in the Gironde Estuary and other estuaries are based on few measurement campaigns, each providing one daily ("snapshot") dataset, i.e. one  $Cd_D^0$  value. Therefore, extrapolation of these daily  $Cd_D$  net flux estimates to the annual timescale may imply important uncertainty. Elbaz-Poulichet et al. (1987) estimated an annual net  $Cd_D$  flux of  $14 \text{ t a}^{-1}$  ( $37 \text{ kg day}^{-1}$ ) based on one measurement campaign in October 1982. Boutier et al. (2000) estimated annual  $Cd_D$  net fluxes in 1991 to  $11 \text{ t a}^{-1}$  ( $44 \text{ kg day}^{-1}$ ), based on one  $Cd_D^0$  value, i.e. one measurement campaign. During five sampling campaigns in the hydrological year 1997–1998, Michel et al. (2000) obtained similar daily  $Cd_D$  net fluxes for contrasting seasons/discharges and concluded that daily  $Cd_D$  net fluxes ( $\sim 17 \text{ kg day}^{-1}$ ) out of the Gironde Estuary would be constant throughout the year. Since the early nineties, Cd gross fluxes into the Gironde estuary have

decreased probably due to ongoing remediation in the watershed and apparently changing hydrological conditions (Schäfer et al., 2002a,b; Masson et al., 2006) suggesting profound changes in the Cd budget of the Gironde Estuary. There is, however, at present no estimate of recent annual  $Cd_D$  net fluxes in the Gironde Estuary taking into account potential interannual and seasonal variations.

This work is based on a unique data set of dissolved Cd distributions along the Gironde Estuary salinity gradient, obtained from 15 measurement campaigns over 7 years (2001–2007) covering contrasting hydrological situations (e.g. freshwater discharges, tidal coefficients) and seasons. The aim of this study is to provide recent data on  $Cd_D$  net fluxes and to evaluate the variability and long-term evolution of  $Cd_D$  export from the Gironde Estuary to the coastal ocean. Based on the relationship between  $Cd_D$  distribution along the salinity gradient and freshwater discharge we propose an improved method of extrapolating daily  $Cd_D$  net fluxes to the annual timescale. Additionally, we compare recent  $Cd_D$  addition and net fluxes to historic data to assess the response of the estuarine Cd budget to generally decreasing gross inputs.

## 2. Study area

The physical, geochemical and hydrological characteristics of the Gironde Estuary ( $\sim 170$  km length,  $\sim 80\,000$  km<sup>2</sup> watershed surface area; Fig. 1) have been well defined in several studies (Elbaz-Poulichet et al., 1984; Li et al., 1994; Sottolichio and Castaing, 1999; Schäfer et al., 2002b). The Gironde Estuary has a mean annual freshwater discharge of  $\sim 1000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  with typical water and particle residence times of  $\sim 20\text{--}90$  days and  $\sim 1\text{--}2$  years, respectively (Jouanneau and Latouche, 1981). During the tidal cycle, ocean water fluxes at the estuary mouth are 30–40 times higher than fluvial inputs (Allen et al., 1977). Asymmetrical progression of the tidal wave toward the upstream estuary induces a pronounced maximum turbidity zone (MTZ), where concentrations of suspended particulate matter (SPM) exceed  $1 \text{ g L}^{-1}$  in surface water and several hundreds of  $\text{g L}^{-1}$  in bottom water. This MTZ is typically located in the low salinity region and migrates up and down estuary with seasonal river flow variations (Sottolichio and Castaing, 1999). Sediment resuspension generally occurs during erosion periods at mid-ebb and mid-flood while tidal slacks are sedimentation periods. As a consequence of sedimentation, the navigation channel ( $\sim 18 \text{ km}^2$ ) of the estuary is continuously dredged by the Bordeaux Autonomous Harbour (P.A.B.). The dredged sediments are either dispersed in the water column on-site or transported downstream within the estuary and deposited in distinct zones, where they are dispersed and/or resuspended by tidal currents (Audry et al., 2007a,b).

## 3. Material and methods

### 3.1. Sampling

Samples were collected during 15 cruises within the Gironde Estuary between March 2001 and November 2007 along the salinity gradient onboard the RV "Côtes de la Manche" (INSU). These sampling campaigns cover a wide range of freshwater discharges (Table 1), which were calculated as the sum of the daily flows of the Garonne and Dordogne Rivers (Fig. 2). Sampling of surface and bottom water in the estuarine salinity gradient was performed with acid-cleaned Niskin Bottles, thoroughly rinsed with estuarine water from the site. The samples were immediately filtered through cellulose acetate syringe filters (Sartorius®,  $0.2 \mu\text{m}$  porosity). Aliquots for trace metals measurements were transferred into 125 mL acid-cleaned polypropylene bottles, acidified (pH 1;  $\text{HNO}_3$  Baker ultrapure) and stored in the dark at  $4^\circ\text{C}$ .

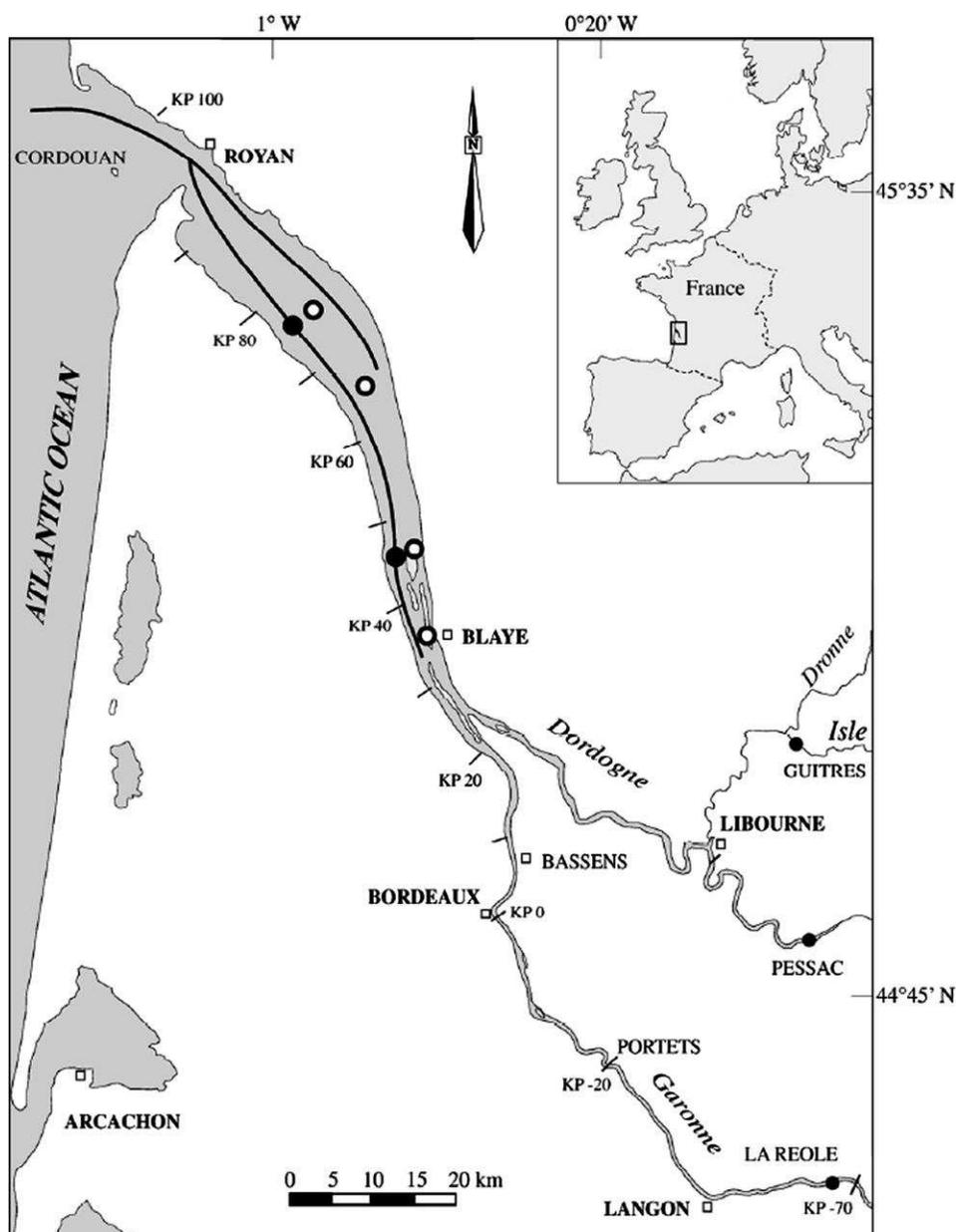


Fig. 1. Map of the Gironde Estuary. Kilometric Points (KP) = distance (km) from the city of Bordeaux.

### 3.2. Sample analyses

Determination of SPM concentrations was performed by filtration using dry pre-weighed filters (Durieux glass-fibre, 0.7  $\mu\text{m}$  porosity) as described elsewhere (e.g. Audry et al., 2004a; Masson et al., 2006). The filters were dried to constant weight (50 °C) and re-weighed. Analyses of dissolved metals were performed after matrix separation and preconcentration by liquid–solid extraction, to avoid interferences induced by major cations during instrumental analysis. In this work, we used commercially available cartridges (DigiSEP Blue<sup>®</sup>; SCP Science) with amino-diacetate as the functional group that has strong affinities to several divalent transition metal cations (e.g. Cd, Cu, Co, etc.). The samples (50 mL) with pH adjusted to  $5.3 \pm 0.1$  were passed (flowrate 2 mL min<sup>-1</sup>) through the acid-cleaned and conditioned column (0.1 M ammonium acetate buffer; pH 5.3). Then the cartridges were rinsed with 5 mL of buffer solution and trace metals were eluted with nitric acid (2 M, SCP-Science plasmapurePlus). Dissolved Cd concentrations were measured using

ICP–MS (X7, Thermo) with external calibration. Column blanks were performed by passing 50 mL Milli-Q water under identical conditions, parallel to the samples and certified reference materials. Methodological blanks obtained for Cd were generally lower than 2 ng L<sup>-1</sup> and were systematically subtracted from results obtained for the other samples. Detection limit (3.3 times the standard deviation of blank values;  $n = 56$ ) was 6 ng L<sup>-1</sup>. Reproducibility and accuracy of the method were assessed by analyzing certified reference seawater (CASS-4; Cd:  $26 \pm 3$  ng L<sup>-1</sup>) and estuarine water (SLEW-3; Cd:  $48 \pm 4$  ng L<sup>-1</sup>). For both reference materials, reproducibility was generally better than 3% (rsd;  $n = 25$ ) and accuracy was respectively 99% and 98% of the certified values.

### 3.3. Cd<sub>f</sub> determination

The commonly applied method for estimating dissolved metal net fluxes (Boyle et al., 1974) is based on the dissolved element distribution in the high salinity zone. According to Boyle et al.

**Table 1**  
Names, dates, area of sampling (KP values) and mean discharges of the 15 cruises. Salinity range used for establishment of the apparent dilution line, number of points used for each regression, equations of the dilution lines, and the resulting theoretical Cd<sub>0</sub> concentrations (ng L<sup>-1</sup>, bold numbers) at S = 0 and daily Cd net flux estimates (kg day<sup>-1</sup>). All the relationships are statistically significant at the 95% confidence level.

Cruise		Discharge (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	PK range	Salinity range	Linear regression	n	R <sup>2</sup>	Daily flux (kg day <sup>-1</sup> )
<i>Flood events</i>								
Gimet 2	March 2001	2040	0–100	15–29	[Cd] = -6.4 (±3.4)[S] + <b>222</b> (±79)	8	0.79	39 (±14)
Gimercad 3	March 2007	2600	0–85	12–26	[Cd] = -3.8 (±2.9)[S] + <b>160</b> (±56)	4	0.77	36 (±13)
<i>Intermediate freshwater discharge</i>								
Gimet 3	June 2001	546	0–100	17–32	[Cd] = -6.4 (±2.7)[S] + <b>230</b> (±65)	6	0.92	11 (±3.1)
Girox 1	February 2002	508	0–100	18–32	[Cd] = -4.5 (±0.7)[S] + <b>176</b> (±19)	9	0.97	8 (±0.8)
Reagir 3	May 2005	687	0–100	15–30	[Cd] = -5.7 (±0.5)[S] + <b>219</b> (±11)	6	0.99	13 (±0.7)
Gimercad 1	May 2006	705	0–100	19–30	[Cd] = -5.0 (±1.4)[S] + <b>202</b> (±37)	6	0.96	12 (±2.3)
<i>Low freshwater discharge</i>								
Girox 2	September 2002	368	0–100	23–31	[Cd] = -4.8 (±1.1)[S] + <b>247</b> (±31)	7	0.96	8 (±1.0)
Girox 4	September 2003	207	0–100	27–33	[Cd] = -13.0 (±1.2)[S] + <b>490</b> (±38)	6	0.99	9 (±0.7)
Reagir 1	July 2004	310	0–100	20–34	[Cd] = -7.6 (±1.6)[S] + <b>296</b> (±44)	9	0.96	8 (±1.2)
Reagir 2	October 2004	304	0–100	21–31	[Cd] = -8.5 (±3.2)[S] + <b>324</b> (±88)	6	0.93	9 (±2.3)
Metogir 1	July 2005	304	0–100	25–34	[Cd] = -10.2 (±1.5)[S] + <b>367</b> (±46)	7	0.99	10 (±1.2)
Reagir 4	November 2005	319	0–90	17–31	[Cd] = -6.3 (±5.3)[S] + <b>264</b> (±120)	6	0.93	7 (±3.3)
Gimercad 2	September 2006	169	0–100	23–33	[Cd] = -10.4 (±1.8)[S] + <b>399</b> (±53)	10	0.95	6 (±0.8)
Gimercad 4	October 2007	305	0–100	24–34	[Cd] = -10.4 (±2.3)[S] + <b>400</b> (±69)	6	0.98	11 (±1.8)
Gimercad 5	November 2007	209	0–100	23–30	[Cd] = -7.2 (±3.4)[S] + <b>273</b> (±105)	4	0.98	5 (±1.9)

(1974, 1982), the instant net flux ( $F_t$ ) of a dissolved element X across an isohaline S at a time t is:

$$F_t = Q_t \left( [X] - [S] \frac{d[X]}{d[S]} \right)$$

where [S] is salinity, [X] the concentration of the element of interest, and  $Q_t$  the freshwater discharge at time t. If the relation between the dissolved element concentration and the salinity is linear (conservative behaviour),  $d[X]/d[S]$  is constant and equal to the slope of the segment representing this relation in the concentration-salinity diagram. In this case, for any salinity [S] belonging to the linearity range,  $[X]_S - [S] * (d[X]_S/d[S])$  is constant and equal to the intercept  $[X]_0$  of the straight line extrapolated from this segment, and the net instant flux of the element through any isohaline in the linearity range is:

$$F_t = Q_t [X]_0$$

As perfect linearity is rarely observed in any salinity range, a linear regression technique is applied to obtain the most probable

intercept, which is then used to estimate the net instant flux of any dissolved element. The salinity range used for this calculation should be representative of the geographic zone selected and should include the isohaline through which the flux estimation is to be made. The salinity range was determined in order to maximize the correlation coefficient. Daily net flux ( $F_{NET}$ ) can be estimated as:

$$F_{NET} = Q_{fw} [X]_0$$

where  $Q_{fw}$  is the daily river discharge.

## 4. Results

### 4.1. Hydrologic conditions

The fifteen cruises are representative of a 7-years period covering contrasting hydrologic conditions and different seasons (Fig. 2, Table 1). Except for 2003, two campaigns per year were performed. Freshwater discharges during the different sampling cruises ranged from 169 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (September 2006) to 2600 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (March 2007).

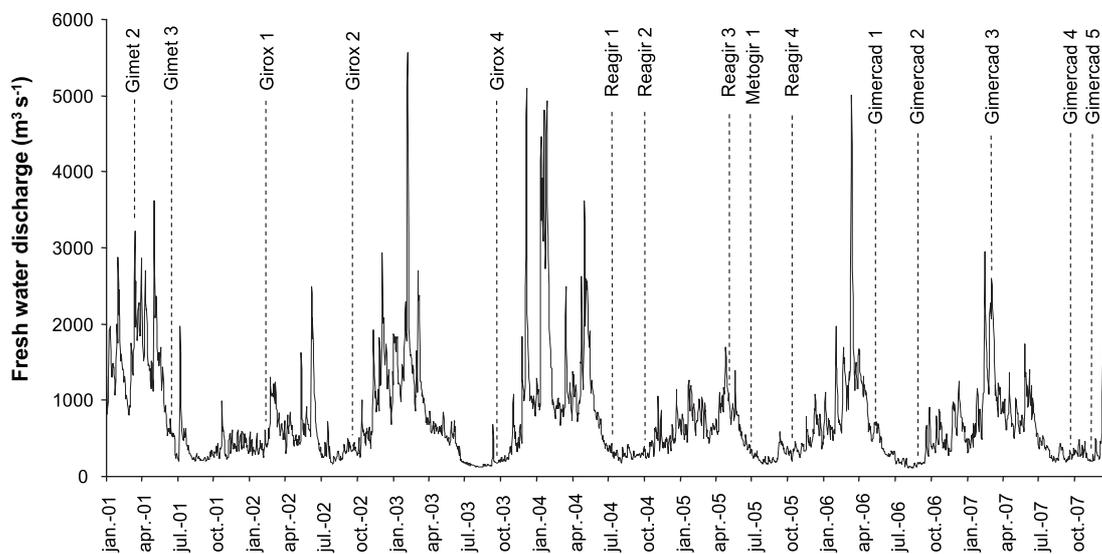


Fig. 2. Freshwater discharges of the Gironde Estuary during the 2001–2007 period.

Based on freshwater discharge data, the studied hydrological situations may be classified as follows: (a) low freshwater discharge during summer and autumn ( $<500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; September 2002, September 2003, July 2004, October 2004, July 2005, November 2005, October 2007 and November 2007), (b) intermediate discharge during the winter/spring period ( $500\text{--}700 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; June 2001, February 2002, May 2005 and June 2006) and (c) the flood events ( $>2000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; March 2001, March 2007). Although the sampled periods cover a very wide range of discharge situations in the Gironde Estuary, the discharge range from 750 to  $2000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  has not been sampled. During the 2001–2007 period, hydrological situations with freshwater discharges comprised between 750 and  $2000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  only occurred during  $\sim 25\%$  of the time. Accordingly, the sampled periods represent hydrological situations covering  $\sim 75\%$  of the time during 2001–2007.

#### 4.2. Dissolved Cd distribution along the salinity gradient

The  $\text{Cd}_D$  concentrations of the first 2 cruises (Gimet 2, Gimet 3) have already been presented in an earlier study with a different focus (Audry et al., 2007a,b) and are presented here together with original data obtained during 13 additional cruises to increase the representativity of the present work. Dissolved Cd ( $\text{Cd}_D$ ) concentrations in surface waters along the salinity gradient displayed a similar distribution during all 15 cruises (Fig. 3). In the freshwater reaches,  $\text{Cd}_D$  concentrations were generally close to  $20 \text{ ng L}^{-1}$  (Fig. 3; Audry et al., 2007a,b). In the low-salinity range ( $S < 15$ ), dissolved Cd concentrations increased with salinity reaching maximum values of  $98 \text{ ng L}^{-1}$  (November 2007) to  $166 \text{ ng L}^{-1}$  (September 2003) in the mid-salinity range ( $S \sim 15\text{--}20$ ). In contrast, in the high-salinity range ( $S > 20$ ),  $\text{Cd}_D$  behaved conservatively, i.e. showed a linear decrease with salinity (Fig. 3). The dissolved Cd concentrations obtained for bottom water profiles fit with the concentrations in surface waters, except during the flood event (March 2007) when bottom water concentrations were higher and more variable.

## 5. Discussion

### 5.1. Cadmium chlorocomplexation and variations of the maximum $\text{Cd}_D$ values

The  $\text{Cd}_D$  concentrations observed for the 15 profiles ( $8\text{--}166 \text{ ng L}^{-1}$ ; Fig. 3) were in the same range as those measured during the previous decade (Kraepiel et al., 1997; Boutier et al., 2000; Michel et al., 2000). The maximum values were higher than those reported for heavily industrialised/urbanised estuaries, such as the Seine (Chiffolleau et al., 1999), the Loire (Waeles et al., 2004) and the Scheldt Estuaries (Zwolsman et al., 1997), but they were clearly lower than those of in the Rio Tinto, which is severely impacted by acid-mine drainage (Braungardt et al., 2003) or in the Mersey Estuary, which drains a heavily populated and highly industrialised area (Martino et al., 2002).

The observed dissolved Cd distributions of all the campaigns showed typical non-conservative behaviour of Cd as observed in other macrotidal estuaries, e.g. the Tay (Owens and Balls, 1997), the Charente (Boutier et al., 2000), the Loire (Boutier et al., 1993; Waeles et al., 2004), the Scheldt (Zwolsman et al., 1997) and the Seine Estuaries (Chiffolleau et al., 1994, 1999). The commonly observed dissolved Cd addition in the low salinity range ( $S < 15$ ) has been attributed to chloride-induced desorption of particle-bound Cd and formation of stable dissolved chlorocomplexes (e.g. Elbaz-Poulichet et al., 1987; Comans and van Dijk, 1988; Turner et al., 1993; Turner, 1996). The apparently conservative behaviour in the mid- to high-salinity range ( $\sim$ linear decrease in  $\text{Cd}_D$

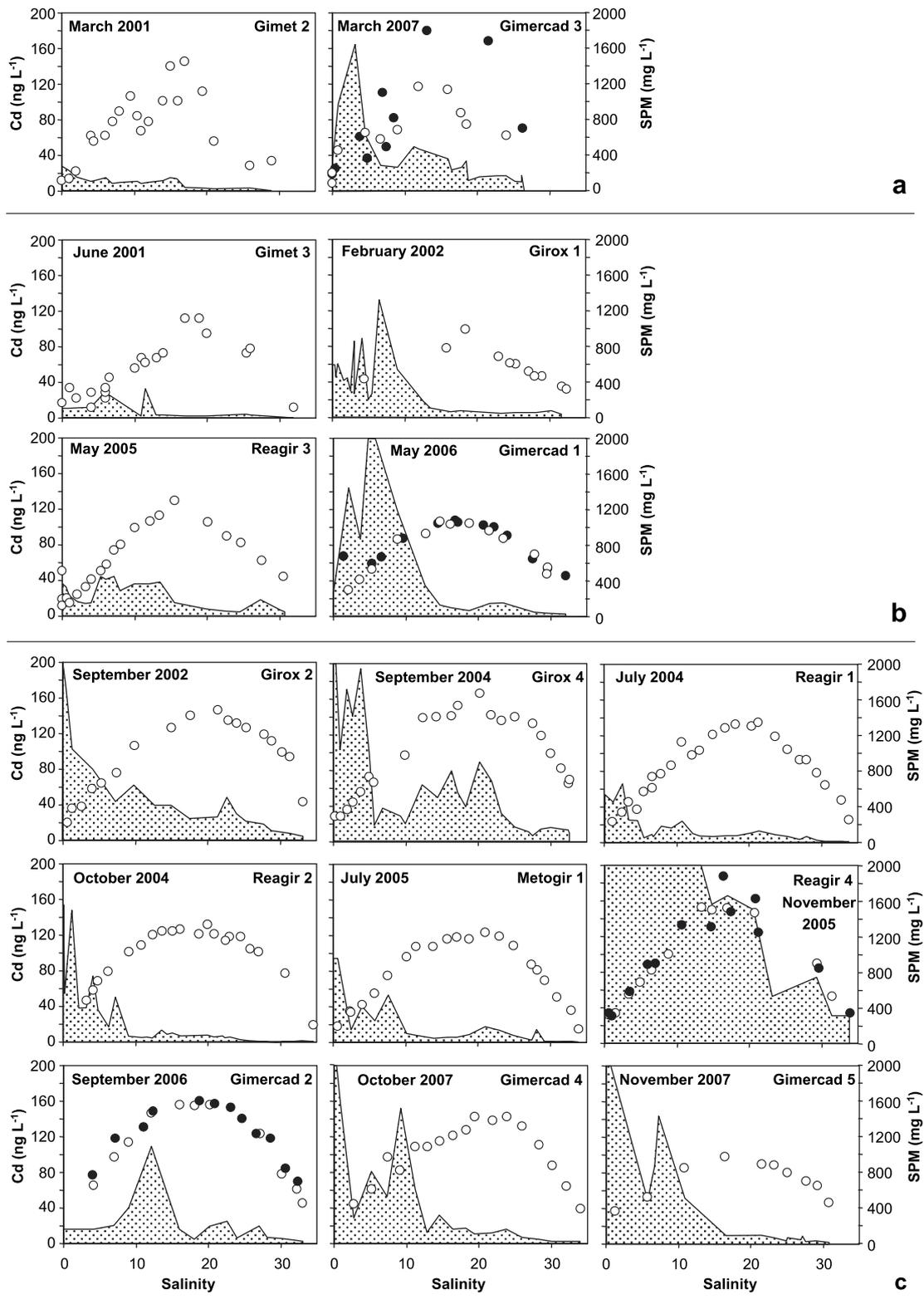
concentrations with increasing salinity) may be attributed to dilution of mid-salinity high  $\text{Cd}_D$  waters by oceanic, low  $\text{Cd}_D$  water. This, in turn, suggests that the suspended particles in the high salinity range are depleted in easily desorbable Cd.

Like the low- to intermediate discharge situations, both flood situations (March 2001 and March 2007) showed a clear increase in the low-salinity range, but the mid-salinity maximum was much less defined, i.e. the data were more scattered than during low discharge situations (Fig. 3). This may suggest that floods modify the typical  $\text{Cd}_D$  distribution along the salinity gradient, eventually due to (a) local resuspension of bottom sediment (Sottilichio and Castaing, 1999) enriched in dissolved and particulate Cd (Audry et al., 2006) and/or (b) very short water residence times ( $\sim 20$  days, Jouanneau and Latouche, 1981) with incomplete mixing of “fresh” Cd-rich and “old” Cd-depleted particles. In fact, fluvial inputs of dissolved and particulate Cd by the Garonne, Dordogne and Isle Rivers are at maximum during floods (Schäfer et al., 2002b; Masson et al., 2006). The particle fluxes from the watershed to the estuary during major flood events (e.g.  $\sim 0.8\text{--}1 \text{ Mt}$  in 6 days in February 2003; Coynel et al., 2007) may be equivalent to 20–25% of the particle mass in the MTZ ( $4\text{--}5 \text{ Mt}$ ; Jouanneau et al., 1990). This may modify the composition of the estuarine particle pool, especially for reactive carrier phases and associated elements that undergo profound changes in the estuarine geochemical gradients, inducing local heterogeneities in particle composition and reactivity. This hypothesis may be supported by the similarity between  $\text{Cd}_D$  concentrations in surface and bottom water profiles during low- and intermediate discharge (Fig. 3), suggesting that the water column was well-mixed under these hydrologic conditions. In contrast, during the floods, clear  $\text{Cd}_D$  concentration differences between surface and bottom water were observed and attributed to (a) the impact of sediment remobilisation including porewater release into the water column and/or (b) incomplete mixing and variable residence times of different water masses and particles.

Although freshwater discharges during the different cruises varied by a factor 16, maximum  $\text{Cd}_D$  concentrations in the mid-salinity range of each profile showed only little variability, ranging from  $98 \text{ ng L}^{-1}$  to  $166 \text{ ng L}^{-1}$  (Fig. 3). Interestingly, there was no systematic difference in the maximum  $\text{Cd}_D$  for the different types of hydrological situations. This observation is not what would have been expected, presuming dilution of dissolved Cd in the estuary by freshwater inputs during floods. In fact, one would have expected maximum  $\text{Cd}_D$  mid-salinity levels during low water discharge, when long residence times of water (up to 3 months), and particles ( $>2$  years) should account for most efficient Cd desorption (Jouanneau and Latouche, 1981). Furthermore, neither the position nor the SPM concentration level in the MTZ seem to control maximum  $\text{Cd}_D$  concentrations in the Gironde Estuary (Fig. 3).

### 5.2. Temporal variations in the theoretic $\text{Cd}_D$ concentrations at zero salinity

The theoretic  $\text{Cd}_D$  concentrations at zero salinity ( $\text{Cd}_D^0$ ) obtained from applying Boyle's method to the different longitudinal profiles are reported in Table 1. During the flood events,  $\text{Cd}_D^0$  concentrations were  $222 \text{ ng L}^{-1}$  in March 2001 ( $2040 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) and  $160 \text{ ng L}^{-1}$  in March 2007 ( $2600 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ). This is in good agreement with  $\text{Cd}_D^0$  ( $206 \text{ ng L}^{-1}$ ) obtained from previously reported data on dissolved Cd concentrations in the Gironde Estuary during a comparable hydrologic situation in 1994 ( $Q = 2100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; Kraepiel et al., 1997). For intermediate freshwater discharge conditions (2001–2007 period),  $\text{Cd}_D^0$  concentrations ranged from  $176 \text{ ng L}^{-1}$  (February 2002;  $Q = 508 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) to  $230 \text{ ng L}^{-1}$  (June 2001;  $Q = 546 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), i.e. were rather similar to those observed during floods.



**Fig. 3.** Distribution of dissolved Cd and suspended particulate matter along the salinity gradient for (a) flood events, (b) intermediate discharge and (c) low discharge. Dotted areas represent surface water SPM concentrations, open circles represent  $Cd_D$  concentrations in surface water and full circles represent  $Cd_D$  in bottom water. Note that the  $Cd_D$  values for the Gimet 2 and 3 cruises (March and June 2001) are from Audry et al. (2007a).

In contrast, clearly higher  $Cd_D^0$  values may be deduced from older data measured during intermediate freshwater discharge in 1984 ( $Cd_D^0 = 1000 \text{ ng L}^{-1}$ ,  $Q = 600 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; Jouanneau et al., 1990) and in 1991 ( $Cd_D^0 = 504 \text{ ng L}^{-1}$ ,  $Q = 1010 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; Boutier et al., 2000). These

results are consistent with strongly reduced emissions after the stop of the ore treatment activity (1987) and gradually decreasing particulate Cd concentrations of SPM in the fluvial-estuarine system, which is further supported by sedimentary records in Lot River

reservoir lakes (e.g. Audry et al., 2004b) and in the flood-tidal dock at Bordeaux (Grousset et al., 1999).

During low freshwater discharge ( $Q < 500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ),  $\text{Cd}_D^0$  concentrations varied by a factor  $\sim 2$  and ranged from  $247 \text{ ng L}^{-1}$  (September 2002;  $Q = 368 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) to  $490 \text{ ng L}^{-1}$  (September 2003;  $Q = 207 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; Table 1; Fig. 4a). To our knowledge, this is the most complete (9 campaigns) data set on  $\text{Cd}_D^0$  values covering most low freshwater discharge situations in the same estuary during consecutive years (2002–2007). This dataset is the first to show the great variability of the  $\text{Cd}_D^0$  concentration during low freshwater discharge ( $Q < 500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; Fig. 4a). The observed variations probably reflect the balance of desorption efficiency, residence time of water and particles in the estuary and mixing of fresh- and seawater. Such non-steady state conditions may eventually result from several factors. First, variations in the input of freshwater particles (rich in desorbable Cd) or urban particles from Bordeaux may enhance addition, especially during low discharge, when particle residence time in the estuary is long (Sottolichio and Castaing, 1999). Second, variable  $\text{Cd}_D$  release may be due to sediment and/or fluid mud resuspension by tidal currents and/or dredging (Robert et al., 2004; Audry et al., 2007a,b). Third,  $\text{O}_2$ -depletion in the bottom of the water column during low freshwater discharge (Abril et al., 1999) could eventually induce removal processes, e.g. by sulphide precipitation, as reported for the Scheldt Estuary (Zwolsman et al., 1997) temporarily and locally limiting Cd addition. However, the well-mixed Gironde Estuary generally displays relatively high oxygen concentrations in most of the water column

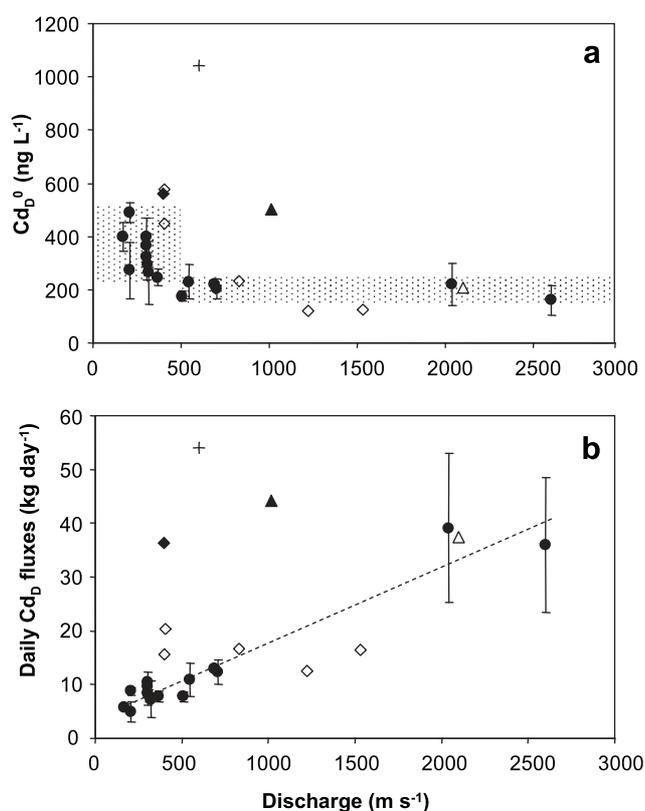
(too high for sulphide precipitation), despite seasonal hypoxic conditions in the fluid mud layer during pronounced low discharge conditions, (IFREMER, 1994; Abril et al., 1999). This is consistent with sulphide oxidation in the bottom of the water column induced by resuspension of anoxic sediments (Audry et al., 2007b).

Plotting  $\text{Cd}_D^0$  concentrations over daily water discharge separates the recent (2001–2007) data into two major domains (Fig. 4a). The first relates to the low discharge period ( $Q < 500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) for which  $\text{Cd}_D^0$  values were very variable ( $247\text{--}490 \text{ ng L}^{-1}$ ). The second domain ( $Q > 500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) regroups the flood events and intermediate freshwater discharge periods for which  $\text{Cd}_D^0$  values were less variable ( $201 \pm 28 \text{ ng L}^{-1}$ ).

Plotting daily  $\text{Cd}_D$  net fluxes over daily water discharge shows how much  $\text{Cd}_D$  net fluxes are controlled by discharge (Fig. 4b). These results are clearly different from those of Michel et al. (2000) reporting rather constant daily  $\text{Cd}_D$  net fluxes in the Gironde Estuary whatever the freshwater discharge. This fundamental difference may eventually be attributed to different observation periods. The results of Michel et al. (2000) are based on one relatively dry hydrological year (1997/1998) following a succession of very wet years with numerous intense floods (1992, 1994, 1996; Schäfer et al., 2002b). Assuming that (a) a major part of the MTZ had been expelled out of the estuary in 1996 and the preceding wet years and (b) the MTZ may not have been well installed/renewed in 1997/1998 due to low discharge, one cannot exclude that at that time the desorbable Cd stock in estuarine suspended particles was too low to buffer discharge-induced variations, e.g. due to dilution. Accordingly, this observation period may be considered as probably not representative of present day (2001–2007) conditions that correspond to a series of dry to average years with few isolated intense floods (Masson et al., 2007), which is not favourable to particle expulsion out of the estuary. Although the existing dataset does not allow a definitive conclusion on this point, it is evident that the hypothesis of constant daily  $\text{Cd}_D$  net fluxes cannot be applied to obtain reliable flux estimates at the annual timescale.

### 5.3. Daily $\text{Cd}_D$ net fluxes

During 2001–2007, daily  $\text{Cd}_D$  net fluxes, classically estimated from the product of  $\text{Cd}_D^0$  and the respective daily freshwater discharge, ranged from  $5 \text{ kg}$  to  $39 \text{ kg}$  (Fig. 4b). These values are of the same order as net  $\text{Cd}_D$  net fluxes reported for the Seine ( $11 \text{ kg day}^{-1}$ ; Chiffolleau et al., 1999), one of the most metal contaminated estuaries in the world (Meybeck et al., 2004) and the Loire Estuaries ( $14 \text{ kg day}^{-1}$ ; Waeles et al., 2004). Comparing the recent daily  $\text{Cd}_D$  net flux estimates for the Gironde Estuary to those obtained in 1982 ( $37 \text{ kg day}^{-1}$  for  $400 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; Elbaz-Poulichet et al., 1987), 1984 ( $54 \text{ kg day}^{-1}$  for  $Q = 600 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; Jouanneau et al., 1990) and 1992 ( $44 \text{ kg day}^{-1}$  for  $Q = 1000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; Boutier et al., 2000) shows that daily  $\text{Cd}_D$  net fluxes have decreased by a factor 3–5 during the past two decades. This probably reflects stepwise reduction of emissions in the Decazeville watershed and is in good agreement with progressive decontamination of the system discussed above. Although during the nineties alternation of dry and wet hydrological years induced some variability of particulate Cd inputs into the Gironde Estuary ( $2.5\text{--}23.0 \text{ t a}^{-1}$  with a mean of  $12.4 \text{ t a}^{-1}$ ; 1991–1999 period; Schäfer et al., 2002b), frequency of these variations was similar to the particle residence time in the estuary (1–2 years; Castaing and Jouanneau, 1979), which may have “smoothed”  $\text{Cd}_D$  addition resulting in more or less constant  $\text{Cd}_D$  net fluxes. In contrast, since 2000 dissolved Cd fluxes from the source to the estuary have decreased due to remediation (Audry et al., 2004b) and particulate Cd transport in the fluvial-estuarine system clearly changed due to increasingly frequent and long low discharge periods. For example, succession of 2–3 dry years



**Fig. 4.** Theoretic  $\text{Cd}_D^0$  concentrations (a) and daily  $\text{Cd}_D$  flux (b) over the whole range of discharges observed. Full circles correspond to the data of this study (2001–2007), full diamond corresponds to 1982 data (Elbaz-Poulichet et al., 1987), the cross corresponds to 1984 data (Jouanneau et al., 1990), full triangle corresponds to 1991 data (Boutier et al., 2000), open triangle corresponds to 1994 data (Kraepiel et al., 1997), and open diamonds correspond to 1997–1998 data (Michel et al., 2000). The linear correlation refers only to the data of this study (2001–2007).

followed by extreme flood events resulted in erosion and destabilisation of ancient Lot River sediment, enhanced by flood management (e.g. dam opening; Coynel et al., 2007). These processes contributed to temporarily very high Cd transport into the estuary followed by relatively long periods with very low  $Cd_D$  fluxes (Schäfer et al., 2002b; Coynel et al., 2007; Masson et al., 2007). Extremely long low discharge periods without renewal/expulsion of MTZ particles (e.g. July 2004–November 2006; Fig. 2) one might expect the estuarine SPM in the MTZ to become depleted in desorbable Cd, resulting in decreasing addition and temporarily reduced net fluxes. Replenishment and/or exchange of estuarine SPM during the following flood would then restore the estuarine stock in desorbable Cd. Accordingly, the point of time of a sampling campaign with respect to depletion/replenishment periods may eventually explain the observed variability of  $Cd_D^0$  values during the studied low discharge situations.

#### 5.4. Annual $Cd_D$ net flux estimation

The major part (up to 95%, unpublished data) of particulate Cd ( $Cd_P$ ) exposed to the estuarine salinity gradient is transferred to the dissolved phase before/while exported to the coastal ocean (Kraepiel et al., 1997). In fact, typical annual average  $Cd_P$  concentrations (weighted by SPM fluxes) at the entry of the Gironde Estuary during the 1990–2005 period were 4–4.5 mg kg<sup>-1</sup> (after Schäfer et al., 2002b; Masson et al., 2006), whereas typical particulate Cd concentration in MTZ particles are ~0.4–0.5 mg kg<sup>-1</sup> (Kraepiel et al., 1997; Audry et al., 2007a). Assuming that  $Cd_D$  may easily enter the aquatic food chain and potentially impact the marine resources (e.g. oysters; Lekhi et al., 2008), it is important to quantify  $Cd_D$  net fluxes. Ideally, annual net flux estimates should result from integration of daily net fluxes, but in reality only few daily flux estimates exist even for the most intensively observed estuaries. Thus, daily net flux estimates have to be extrapolated and the choice of the appropriate extrapolation method will determine the quality of annual net flux estimates. Some pioneer studies on net  $Cd_D$  fluxes in the Gironde Estuary used one  $Cd_D^0$  value multiplied by the mean annual freshwater discharge (Elbaz-Poulichet et al., 1982) or by the annual freshwater discharge of the respective year (e.g. Boutier et al., 2000). This in turn requires low seasonal variability of  $Cd_D^0$  compared to the variability of the river water discharge. However, both, the observation that  $Cd_D^0$  values varied with freshwater discharge during 1997/1998 (Michel et al., 2000) and the present dataset show that random  $Cd_D^0$  values may be too variable to produce reliable  $Cd_D$  net flux estimates at the annual scale. In fact, multiplying the three different  $Cd_D^0$  values reported by Michel et al. (2000) in 1997 by annual discharge would produce  $Cd_D$  net flux estimates of 2.5–12.2 t a<sup>-1</sup>, depending on the  $Cd_D^0$  value used. Such high uncertainty seems to invalidate the method proposed by Boutier et al. (2000). This and the high variability of  $Cd_D^0$  values obtained from our 2001–2007 dataset supports the idea that reliable annual  $Cd_D$  net flux estimates cannot be obtained from random single  $Cd_D^0$  values especially, when they were obtained during low

discharge (Fig. 4a). However, the dataset also suggests that for freshwater discharge >500 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> in the Gironde Estuary,  $Cd_D^0$  values were relatively stable (i.e. 201 ± 28 ng L<sup>-1</sup>) and did not seem to change much during the past decade (Fig. 4a). Extrapolation of  $Cd_D$  net fluxes to the annual scale needs taking into account these discharge-dependent features. Accordingly, we suggest using different  $Cd_D^0$  for different discharge situations. For discharge >500 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>,  $Cd_D^0$  value of 201 ± 28 ng L<sup>-1</sup> should provide satisfactory daily  $Cd_D$  net flux estimates. For discharge <500 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, a range of  $Cd_D$  net fluxes could be estimated, by using the lowest and the highest  $Cd_D^0$  value observed ( $^{Min}Cd_D^0(Q_i < 500) = 247 ± 31$  ng L<sup>-1</sup>;  $^{Max}Cd_D^0(Q_i < 500) = 490 ± 38$  ng L<sup>-1</sup>). This would produce an estimated range of the annual  $Cd_D$  net fluxes as follows:

$$\begin{aligned}^{Min}F_{NET}Cd_D &= \left( Cd_{D(Q_i > 500)}^0 * \sum Q_{i(Q_i > 500)} \right) \\ &+ \left( ^{Min}Cd_{D(Q_i < 500)}^0 * \sum Q_{i(Q_i < 500)} \right) \\ ^{Max}F_{NET}Cd_D &= \left( Cd_{D(Q_i > 500)}^0 * \sum Q_{i(Q_i > 500)} \right) \\ &+ \left( ^{Max}Cd_{D(Q_i < 500)}^0 * \sum Q_{i(Q_i < 500)} \right)\end{aligned}$$

The annual  $Cd_D$  net flux estimates for the 2001–2007 period obtained by this method suggest that annual  $Cd_D$  net flux ranged from 3.8–5.0 t a<sup>-1</sup> in 2005 to 6.0–7.2 t a<sup>-1</sup> in 2004, depending on interannual variations in freshwater inputs (Table 2; Fig. 5). The differences between the minimum and maximum annual  $Cd_D$  net flux estimates ranged through 0.8–1.3 t a<sup>-1</sup>, with uncertainties mainly related to the duration of low freshwater discharge situations.

#### 5.5. Annual net Cd addition

The annual  $Cd_D$  fluxes at the upstream limit of the salinity gradient ( $F_i$ ; incoming fluxes; Audry et al., 2007a,b) were estimated as follows:

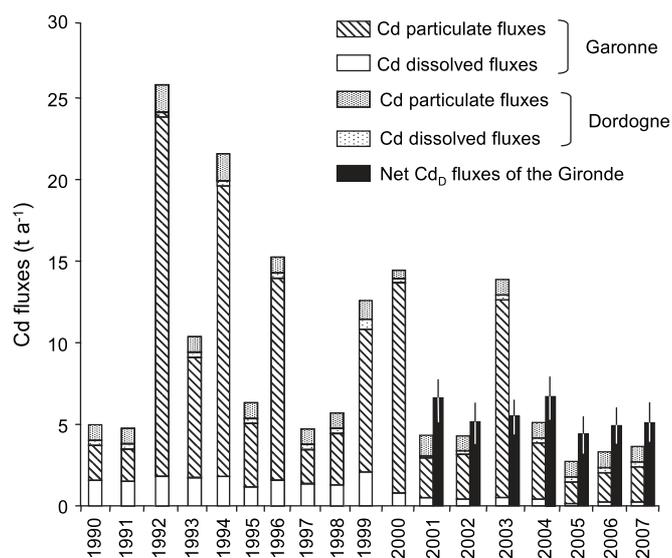
$$F_i = Cd_{S=0} * \sum Q_i$$

where  $Q_i$  represents the daily freshwater discharges and  $Cd_{S=0}$  represents the average  $Cd_D$  concentration measured at  $S = 0$  for the different campaigns ( $Cd_{S=0} = 17 ± 5$  ng L<sup>-1</sup>). The annual net  $Cd_D$  addition was estimated from the difference between  $F_{NET}$  and  $F_i$  for each year (Table 2). The resulting annual  $Cd_D$  addition in the salinity gradient of the Gironde Estuary ranged through 3.5–5.7 t a<sup>-1</sup> using  $^{Min}F_{NET}$  and through 4.7–6.7 t a<sup>-1</sup> using  $^{Max}F_{NET}$ . This suggests that  $Cd_D$  addition provides  $Cd_D$  amounts 11–16-fold higher than the incoming flux ( $F_i$ ), depending on freshwater discharge. Furthermore,  $Cd_D$  addition did not seem to show a clearly decreasing trend during the observation period, despite of the generally decreasing contamination of the Lot-Garonne-Gironde fluvial-estuarine system (Fig. 5).

Dredging activities (Audry et al., 2007a,b), ongoing reload of the MTZ by Cd-rich particles from sedimentary stocks in the watershed

**Table 2**  
Annual  $Cd_D$  net flux, net addition and annual freshwater inputs in the Gironde Estuary during the 2001–2007 period. Annual  $Cd_D$  dissolved net fluxes are statistically significant at the 95% confidence level.

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
$^{Min}F_{NET}Cd_D$ (t a <sup>-1</sup> )	6.0 (±0.8)	4.4 (±0.6)	5.0 (±0.7)	6.0 (±0.8)	3.8 (±0.5)	4.3 (±0.6)	4.4 (±0.6)
$^{Max}F_{NET}Cd_D$ (t a <sup>-1</sup> )	7.0 (±0.8)	5.7 (±0.6)	5.8 (±0.7)	7.2 (±0.8)	5.0 (±0.5)	5.4 (±0.6)	5.6 (±0.6)
$^{Min}$ Net addition	5.7	4.0	4.6	5.5	3.5	3.9	4.0
$^{Max}$ Net addition	6.6	5.3	5.4	6.7	4.7	5.0	5.2
Annual freshwater inputs (km <sup>3</sup> )	28.8	20.8	24.3	28.0	17.7	20.6	21.0



**Fig. 5.** Dissolved and particulate annual Cd fluxes in the Garonne and Dordogne River for the 1990–2007 period (1990–1999: Schäfer et al., 2002a,b; 2000–2002: Masson et al., 2006; 2003–2007: unpublished data) and dissolved annual Cd<sub>D</sub> net fluxes in the Gironde Estuary for the 2001–2007 period. The errors bars represent the minimum and maximum flux estimates taking into account the 95% confidence intervals in each of these fluxes.

during flood events (Coynel et al., 2007) and/or progressive release of the estuarine Cd stock due to tidal resuspension of the bottom sediment (Robert et al., 2004) could eventually explain this relatively constant dissolved Cd net addition in the Gironde Estuary.

#### 5.6. Comparison between the annual Cd<sub>D</sub> net fluxes and the gross total Cd inputs

Estuarine mass balances need reliable estimates of gross fluxes, i.e. fluxes derived from the upstream watershed and net fluxes, i.e. fluxes leaving the estuary towards the coastal ocean. The existing observation methods allow precise and reliable estimates of gross fluxes, which are at the origin of net fluxes, but it is widely accepted that estuarine processes widely decouple gross and net fluxes (Zwolsman et al., 1997; Monbet, 2006). Accordingly, comparison of gross and net fluxes reasonably integrates larger (e.g. annual) timescales.

The annual freshwater fluxes entering the Gironde Estuary are derived from the sum of dissolved and particulate fluxes in the major tributaries, i.e. the Garonne, the Dordogne and the Isle Rivers. However, the Garonne River accounts for the majority of the highly variable and discharge-dependent SPM and Cd fluxes entering the Gironde Estuary, whereas the Dordogne River typically contributes  $1.2 \pm 0.3 \text{ t a}^{-1}$  (Schäfer et al., 2002b; Fig. 5). For the 2001–2007 period, the total annual Cd gross fluvial inputs were clearly lower and less variable than during 1990–2000 ( $2.8\text{--}5.1 \text{ t a}^{-1}$ ; Fig. 5) except for 2003 ( $13.9 \text{ t a}^{-1}$ ), when a major flood remobilised important stocks of Cd-polluted sediment in the Lot River contributing  $\sim 90\%$  to the high annual gross fluxes into the estuary (Coynel et al., 2007). The annual gross Cd<sub>D</sub> fluxes also tended to decrease during the observation period (2001–2007: from 0.5 to  $0.2 \text{ t a}^{-1}$ ). In contrast, annual Cd<sub>D</sub> net fluxes did not show any decreasing trend and were higher than annual gross total Cd fluxes in six years out of seven (Fig. 5), with a difference of  $\sim 1.4 \pm 0.4 \text{ t a}^{-1}$ . This difference has become visible only recently, due to the decreasing overall Cd budget of the Gironde Estuary and may reflect different sources of increasing relative importance. Atmospheric Cd wet deposition ( $\sim 7 \text{ ng cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ; Maneux et al., 1999) would contribute  $\sim 0.05 \text{ t a}^{-1}$

to the estuary surface and  $\sim 0.2 \text{ t a}^{-1}$  to the adjacent watersheds. Diffuse inputs (e.g. by agriculture), urban wastewater, runoff and aerosols would also be expected to represent non-negligible Cd sources to the estuary.

The average particulate Cd concentration ( $0.57 \pm 0.18 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $n = 91$ ; unpublished data) in the muddy sediments (silt and clay  $>80\%$ ) of the Gironde Estuary covering  $\sim 400 \text{ km}^2$  (Kapsimalis et al., 2004), tend to be higher than that of SPM in the water column of the downstream estuary ( $0.44 \pm 0.04 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $n = 546$ , unpublished data; Kraepiel et al., 1997). Assuming that tidal currents, dredging, etc. may eventually erode the uppermost 10 cm of these sediments and using the average concentration values in sediment and SPM, the expected Cd desorption in the salinity gradient would suggest a potential release of  $\sim 2.6 \text{ t}$  of Cd<sub>D</sub>. However, erosion of deeper sediment layers with higher Cd concentrations (Robert et al., 2004) cannot be excluded, which would imply a higher sedimentary Cd stock potentially recycled. Without fundamental changes in estuarine functioning, recycling of the sedimentary Cd stock in the Gironde Estuary and diverse Cd inputs from diffuse sources may be sufficient to maintain the Cd budget of the Gironde Estuary at the present level for another decade. Assuming that the present annual Cd budget of the Gironde Estuary is close to steady state, one may reasonably expect that (a) the present empirical model for Cd<sub>D</sub> net flux estimates at the annual timescale will still be valid during this period and (b) Cd<sub>D</sub> net fluxes to the coastal ocean are forecast to decrease slowly, even when the ongoing inputs of Cd from the watershed continue to decrease.

## 6. Conclusion

The present work provides a very complete and recent dataset on dissolved Cd concentrations in the salinity gradient of the Gironde Estuary covering seven years and contrasting hydrological situations. Although Cd<sub>D</sub> concentrations along the salinity gradient followed the classical pattern, the data support substantial improvement in quantitative understanding of Cd behaviour in this system. Maximum Cd<sub>D</sub> concentrations in the mid-salinity range were independent from discharge and average SPM concentration. For a given cruise and salinity, Cd<sub>D</sub> concentrations in surface bottom water were similar, except during floods, suggesting limited mixing and heterogeneous water and particle residence times. Comparing recent and historic data clearly indicated a decrease by a factor 3–5 in daily Cd<sub>D</sub> net fluxes during the past two decades, mainly reflecting emission control in the Decazeville watershed. The present data revealed that during 2001–2007 daily Cd<sub>D</sub> net fluxes depended strongly on discharge, which is the contrary of the hypothesis (Cd<sub>D</sub> net fluxes independent from discharge; Michel et al., 2000) established for the previous decade. Therefore, the commonly applied method of estimating annual Cd<sub>D</sub> net fluxes for the Gironde Estuary is not valid anymore for the present conditions. Taking into account discharge-dependent daily Cd<sub>D</sub> net fluxes, we proposed a new empirical model for Cd<sub>D</sub> net flux estimates in the Gironde Estuary at the annual timescale.

Comparing annual gross Cd fluxes to annual Cd<sub>D</sub> net fluxes obtained from the model revealed that neither annual Cd<sub>D</sub> addition nor Cd<sub>D</sub> net fluxes showed a clear trend during 2001–2007 despite of decreasing gross fluxes. This and the fact that Cd<sub>D</sub> net fluxes systematically exceeded total gross fluxes imply inputs by various diffuse sources. These inputs were negligible in former Cd budgets, but have become significant due to decreasing fluxes from the major source in the Decazeville basin. These sources and Cd release from the sedimentary stock may keep the Cd budget of the Gironde Estuary at the present level for at least another decade, suggesting slow decontamination of the estuary, i.e. decreasing sedimentary Cd stocks. If Cd<sub>D</sub> fluxes to the coastal ocean are forecast to decrease

slowly, further work is needed to (a) quantify inputs from intra-estuarine sources and (b) optimize management and control of total Cd inputs to accelerate the clean-up of this system and minimize future impact on the coastal zone.

## Acknowledgements

We gratefully acknowledge the captains and crew members of the RV “Côtes de la Manche” (INSU), and the following colleagues for sampling assistance, contribution to field work and analytical support: S. Audry, S. Robert, G. Lavaux and J.P. Lissalde. The support by the INSU, the CIRMAT committee and P. Morin is acknowledged.

## References

- Abril, G., Etcheber, H., Le Hir, P., Bassoulet, P., Boutier, B., Frankignoulle, M., 1999. Oxic/anoxic oscillations and organic carbon mineralization in an estuarine maximum turbidity zone (The Gironde, France). *Limnology and Oceanography* 44, 1304–1315.
- Allen, G.P., Sauzay, G., Castaing, P., Jouanneau, J.M., 1977. Transport and deposition of suspended sediment in the Gironde Estuary, France. In: Wiley, M. (Ed.), *Estuary Process*. Academic Press, New York, pp. 63–81.
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., 2004a. Anthropogenic components on heavy metal budgets (Cd, Zn, Cu and Pb) in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry* 19, 469–486.
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Jouanneau, J.M., 2004b. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution* 132, 413–426.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Chaillou, G., Robert, S., 2006. Early diagenesis of trace metals (Cd, Cu, Co, Ni, U, Mo and V) in the freshwater reaches of a macrotidal estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 2264–2282.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Guérin, F., Masson, M., Robert, S., 2007a. Budgets of Mn, Cd, Cu in the macrotidal Gironde Estuary (SW France). *Marine Chemistry* 107, 433–448.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Robert, S., 2007b. Effect of estuarine sediment resuspension on early diagenesis, sulfide oxidation and dissolved molybdenum and uranium distribution. *Chemical Geology* 238, 149–167.
- Baeyens, W., Goeyens, L., Monteny, F., Elskens, M., 1997. Effect of organic complexation on the behaviour of dissolved Cd, Cu and Zn in the Scheldt Estuary. *Hydrobiologia* 366, 81–90.
- Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Anschutz, P., 1999. A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France). *Hydrobiologia* 410, 331–341.
- Boutier, B., Chiffolleau, J.F., Jouanneau, J.M., Latouche, C., Phillips, I., 1989. La contamination de la Gironde par le cadmium: origine, extension, importance. Scientific and technical report. Ifremer no. 14.
- Boutier, B., Chiffolleau, J.F., Auger, D., Truquet, I., 1993. Influence of the Loire River on dissolved lead and cadmium concentrations in coastal waters of Brittany. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 36, 133–145.
- Boutier, B., Chiffolleau, J.F., Gonzalez, J.L., Lazure, P., Auger, D., Truquet, I., 2000. Influence of the Gironde estuary outputs on cadmium concentrations in the coastal waters: consequences on the Marennes-Oléron Bay (France). *Oceanologica Acta* 23, 745–757.
- Boyle, E.A., Collier, R., Dengler, A.T., Edmond, J.M., Ng, A.C., Stallard, R.F., 1974. On the chemical mass-balance in estuaries. *Geochimica Cosmochimica Acta* 38, 1719–1728.
- Boyle, E.A., Husteded, S.S., Grant, B., 1982. The chemical mass balance of the Amazon plume-II. Copper, nickel and cadmium. *Deep Sea Research* 29, 1355–1364.
- Braungardt, C.B., Achterberg, E.P., Elbaz-Poulitchet, F., Morley, N.H., 2003. Metal geochemistry in a mine-polluted estuarine system in Spain. *Applied Geochemistry* 18, 1757–1771.
- Castaing, P., Jouanneau, J.M., 1979. Temps de résidence des eaux et des suspensions dans l'estuaire de la Gironde. *Journal de Recherche en Océanographie*, 41–52.
- Chiffolleau, J.F., Cossa, D., Auger, D., Truquet, I., 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry* 47, 145–158.
- Chiffolleau, F., Auger, D., Chartier, E., 1999. Fluxes of selected trace metals from the Seine estuary to the eastern English Channel during the period August 1994 to July 1995. *Continental Shelf Research* 19, 2063–2082.
- Claissé, D., Joanny, M., Quintin, J.Y., 1992. Le Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin (RNO). *Analysis* 20, 719–722.
- Comans, R.N.J., van Dijk, C.P.J., 1988. Role of complexation processes in cadmium mobilization during estuarine mixing. *Nature* 336, 151–154.
- Coyne, A., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., 2007. Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. *Applied Geochemistry* 22, 821–836.
- Dyer, K.R., 1994. Estuarine sediment transport and deposition. *Sediment Transport and Depositional Processes*, 193–218.
- Elbaz-Poulitchet, F., Huang, W.W., Jednacak-Biscan, J., Martin, J.M., Thomas, A.J., 1982. Trace metal behaviour in the Gironde Estuary. *Thalassia Jugoslavica* 18, 61–95.
- Elbaz-Poulitchet, F., Holliger, P., Huang, W.W., Martin, J.M., 1984. Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde Estuary, France. *Nature* 308, 409–414.
- Elbaz-Poulitchet, F., Martin, J.M., Huang, W.W., Zhu, J.X., 1987. Dissolved Cd behaviour in some selected French and Chinese Estuaries. Consequences on Cd supply to the ocean. *Marine Chemistry* 22 (2–4), 125–136.
- Elbaz-Poulitchet, F., Garnier, J.M., Guan, D.M., Martin, J.M., Thomas, A.J., 1996. The conservative behaviour of trace metals (Cd, Cu, Ni and Pb) and as in the surface plume of stratified estuaries: example of the Rhone River (France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 42 (3), 289–310.
- Florence, T.M., 1989. Electrochemical techniques for trace elements speciation in waters. In: Batley, G.E. (Ed.), *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, pp. 77–116.
- Grousset, F.E., Jouanneau, J.M., Castaing, P., Lavaux, G., Latouche, C., 1999. A 70 year record of contamination from industrial activity along the Garonne River and its tributaries (SW France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 48, 401–414.
- Heral, M., Razet, D., Deslous-Paoli, J.M., Berthomé, J.P., Garnier, J., 1982. Caractéristiques saisonnières de l'hydrobiologie du complexe estuarien de Marennes Oléron. *Revue des Travaux de l'Institut des Pêches Maritimes* 46, 97–119.
- IFREMER, 1994. Estuaire de la Gironde. Livre Blanc, Final Report (Brest), Agence de l'Eau Adour Garonne.
- IFREMER, 2002. Résultats de la surveillance de la qualité du milieu marin littoral Départements Gironde, Landes et Pyrénées Atlantiques, Arcachon, 60 pp.
- Jouanneau, J.M., Latouche, C., 1981. The Gironde Estuary. 115 pp.
- Jouanneau, J.M., Boutier, B., Latouche, C., Phillips, I., 1990. Cadmium in the Gironde fluvio-estuarine system: behaviour and flow. *Science of the Total Environment* 97/98, 465–469.
- Jouanneau, J.M., Castaing, P., Grousset, F., Buat-Menard, P., Pedemay, P., 1999. Recording and chronology of cadmium by <sup>137</sup>Cs in the Gironde Estuary (SW France). *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences, Sciences de la Terre et des Planètes* 329, 265–270.
- Kapsimalis, V., Massé, L., Tastet, J.P., 2004. Tidal impact on modern sedimentary facies in the Gironde Estuary, Southwestern France. *Journal of Coastal Research* SI 41, 1–11.
- Kraepiel, A.M.L., Chiffolleau, J.F., Martin, J.M., Morel, F.M.M., 1997. Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1421–1436.
- Lapaquellerie, Y., Jouanneau, J.M., Maillet, N., Latouche, C., 1995. Pollution en Cd dans les sédiments du Lot (France) et calcul du stock de polluant. *Environmental Technology* 16, 1421–1436.
- Lekhi, P., Cassis, D., Pearce, C.M., Ebell, N., Maldonado, M.T., Orians, K.J., 2008. Role of dissolved and particulate cadmium in the accumulation of cadmium in cultured oysters (*Crassostrea gigas*). *Science of the Total Environment* 393 (2–3), 309–325.
- Li, Z.H., Nguyen, K.D., Brun-Cottan, J.C., Martin, J.M., 1994. Numerical simulation of the turbidity maximum transport in the Gironde Estuary (France). *Oceanologica Acta* 17, 479–500.
- Maneux, E., Grousset, F.E., Buat-Ménard, P., Lavaux, G., Rimmelin, P., Lapaquellerie, Y., 1999. Temporal patterns of the wet deposition of Zn, Cu, Ni, Cd and Pb: the Arcachon lagoon (France). *Water, Air, and Soil Pollution* 114, 95–120.
- Martino, M., Turner, A., Nimmo, M., Millward, G.E., 2002. Resuspension, reactivity and recycling of trace metals in the Mersey Estuary, UK. *Marine Chemistry* 77, 171–186.
- Masson, M., Blanc, G., Schäfer, J., 2006. Geochemical signals and source contributions to heavy metal (Cd, Zn, Pb, Cu) fluxes into the Gironde Estuary via its major tributaries. *Science of the Total Environment* 370, 133–146.
- Masson, M., Schäfer, J., Blanc, G., Pierre, A., 2007. Seasonal variations and annual fluxes of arsenic in the Garonne, Dordogne and Isle Rivers, France. *Science of the Total Environment* 373, 196–207.
- Meybeck, M., Horowitz, A.J., Grosbois, C., 2004. The geochemistry of seine river basin particulate matter: distribution of an integrated metal pollution index. *Science of the Total Environment* 328, 219–236.
- Michel, P., Boutier, B., Chiffolleau, J.F., 2000. Net fluxes of dissolved arsenic, cadmium, copper, zinc, nitrogen and phosphorous from the Gironde Estuary (France): seasonal variations and trends. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 51, 451–462.
- Monbet, P., 2006. Mass balance of lead through a small macrotidal estuary: the Morlaix River Estuary (Brittany, France). *Marine Chemistry* 98, 59–80.
- Owens, R.E., Balls, P.W., 1997. Dissolved trace metals in the Tay Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 44, 421–434.
- RNO, 2006. Bulletin de Surveillance du milieu marin, travaux du Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin. Ifremer.
- Robert, S., Blanc, G., Schäfer, J., Lavaux, G., Abril, G., 2004. Metal mobilization in the Gironde Estuary (France): the role of the soft mud layer in the maximum turbidity zone. *Marine Chemistry* 87, 1–13.
- Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., Guérin, F., Lapaquellerie, Y., Lavaux, G., Lissalde, J.P., Masson, M., Maillet, N., Robert, S., 2002a. Budget of the metal inputs into the Gironde Estuary: Cd desorption process in the salinity gradient (Bilan des apports métalliques à l'estuaire de la Gironde: processus de désorption de cadmium dans le gradient de salinité). Final scientific report, Liteau Program.
- Schäfer, J., Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Maneux, E., Etcheber, H., 2002b. Ten-year-observation of the Gironde tributary fluvial system: fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium. *Marine Chemistry* 79, 229–242.

- Schäfer, J., Blanc, G., Audry, S., Cossa, D., Bossy, C., 2006. Mercury in the Lot-Garonne River system (France): sources, fluxes and anthropogenic component. *Applied Geochemistry* 21, 515–527.
- Shiller, A.M., Boyle, E.A., 1991. Trace elements in the Mississippi River Delta outflow region: behaviour at high discharge. *Geochimica Cosmochimica Acta* 55, 3241–3251.
- Sottolichio, A., Castaing, P., 1999. A synthesis on seasonal dynamics of highly-concentrated structures in the Gironde Estuary. *Comptes Rendus de l'Academie de Sciences, Sciences de la Terre et des Planetes* 329, 795–800.
- Tang, D., Warnken, K.W., Santschi, P.H., 2002. Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Gavelston Bay waters. *Marine Chemistry* 78, 29–45.
- Turner, A., Millward, G.E., Bale, A.J., Morris, A.W., 1993. Application of the KD concept to the study of trace metal removal and desorption during estuarine mixing. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 36, 1–13.
- Turner, A., 1996. Trace-metal partitioning in estuaries: importance of salinity and particle concentration. *Marine Chemistry* 54, 27–39.
- Waeles, M., Riso, R.D., Maquer, J.F., Le Corre, P., 2004. Distribution and chemical speciation of dissolved cadmium and copper in the Loire estuary and North Biscay continental shelf, France. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 59, 49–57.
- Waeles, M., Riso, R.D., Le Corre, P., 2005. Seasonal variations of cadmium speciation in the Penzé Estuary, NW France. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 65, 143–152.
- Wen, L.S., Santschi, P., Gill, G., Paternostro, C., 1999. Estuarine trace metal distribution in Gavelston Bay: importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase. *Marine Chemistry* 63, 185–212.
- Windom, H., Smith Jr., R., Rawlinson, C., Hungspreugs, M., Dharmvanij, S., Wattayakorn, G., 1988. Trace metal transport in a tropical estuary. *Marine Chemistry* 24, 293–305.
- Zwolsman, J.J.G., Van Eck, B.T.M., Van Der Weijden, C.H., 1997. Geochemistry of dissolved trace metals (cadmium, copper, zinc) in the Scheldt estuary, southwestern Netherlands: impact of seasonal variability. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1635–1652.

## 5.C Distribution et comportement des ETM dissous dans les estuaires de la Gironde et de la Charente

### 5.C.1 Variabilité du comportement des métaux traces labiles dans l'estuaire de la Gironde

Comme pour Cd, les distributions des ETM dissous labiles en fonction du gradient de salinité ont été reportées en fonction des différentes conditions hydrologiques rencontrées lors des campagnes océanographiques.

#### 5.C.1.a Détermination des concentrations dissoutes labiles du pôle marin

La détermination de la réactivité et du comportement des ETM dans un estuaire impose de comparer les profils dissous obtenus avec une droite de dilution théorique. Cette droite de dilution théorique est obtenue à partir de la concentration métallique à salinité nulle et de la concentration métallique du pôle marin (salinité 35). Sachant que le pôle marin n'a pas toujours été échantillonné, nous utiliserons les concentrations métalliques dissoutes obtenues au large de la Gironde et de l'Ile d'Oléron lors des missions effectuées en zone littorale (cf. Chapitre 3). En effet, les concentrations relevées lors de ces missions pour des salinités de 34,5 de moyenne sont très reproductibles et typiques des concentrations de l'Océan Atlantique (Tableau 5 – 1).

ng/l	<b>Cd</b>	<b>V</b>	<b>U</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>
Golfe Gascogne	29 ±3	1260 ± 88	3300 ± 250	350 ± 42	206 ± 30	15 ±2
Eau de mer	33 <sup>(1)</sup>	-	3360 <sup>(3)</sup>	315 <sup>(2)</sup>	244 <sup>(1)</sup>	-

Tableau 5 – 1 : Concentrations des ETM dissous au large de la Gironde et de l'Ile d'Oléron et comparaison avec les concentrations dans l'eau de mer (1 : Landing et al., 1995 ; 2 : Nozaki, 2001 ; 3 : Maeda et Windom, 1982).

#### 5.C.1.b Comportement du vanadium

La Figure 5 - 7 reporte les concentrations de V dissous labile dans la colonne d'eau de l'estuaire de la Gironde en fonction du gradient de salinité et en fonction des conditions hydrologiques. Pour déterminer les comportements de V nous avons tracé la droite de dilution

théorique entre le pôle rivière et le pôle marin. La valeur moyenne du pôle marin a été déterminée à partir de la concentration dissoute en V obtenue au large de la Gironde, et s'établit à 1260 ng/l. Les concentrations dissoutes en V du pôle fluvial présentent en revanche une variabilité selon les conditions hydrologiques. Ainsi, les concentrations en V dissous labile sont de 820 ng/l en période de crue, de 1500 ng/l pour des débits moyens et varient entre 1200 et 1610 ng/l en conditions d'étiage. Cette variabilité des concentrations pour le pôle fluvial est en accord avec les constatations faites sur la partie fluviale de l'estuaire de la Gironde. En effet, Masson (2007) a montré que pendant la période de mai à septembre les concentrations en V augmentaient de façon importante sur la Garonne (1400-1600 ng/l) et sur la Dordogne (750 à 2000 ng/l). Cette augmentation des concentrations en V dissous est à mettre en relation avec la ZTM, dont la présence favorise la dégradation de la matière organique apportée par l'amont, relarguant le V adsorbé ou complexé à la matière organique. Ainsi, les plus fortes concentrations que nous notons pour le pôle fluvial des profils de Reagir 3 (Mai 2005) et Gimercad 1 (Mai 2006) correspondraient à l'impact des processus de dégradation de la matière organique dans le bouchon vaseux (Audry et al., 2006a) à cette période de l'année.

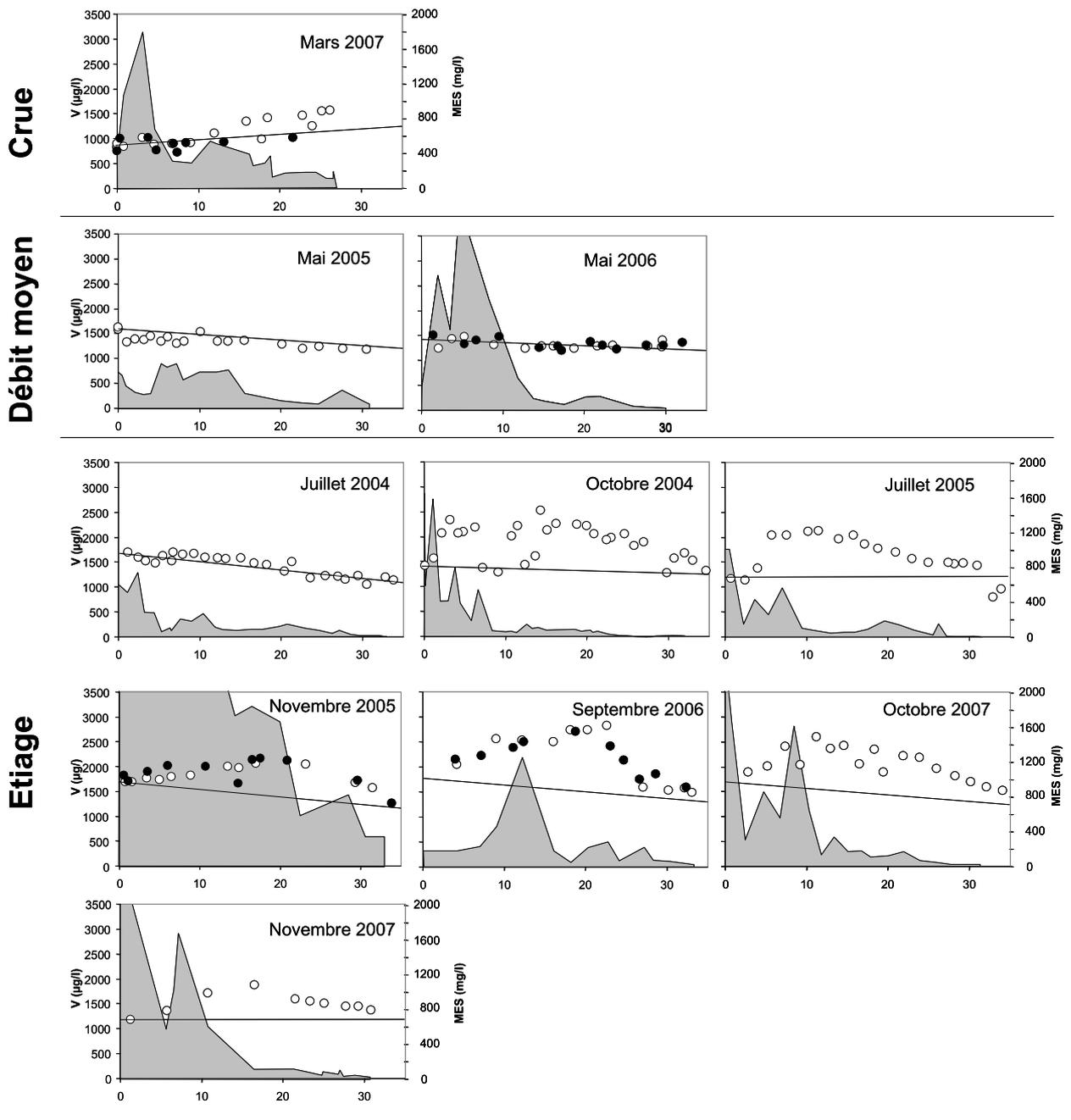


Figure 5 - 7: Distribution des concentrations dissoutes en V labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité pour les conditions d'étiage, de débits moyens et de crues. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface.

En traçant les droites de dilution théoriques, nous notons deux comportements bien distincts de V dissous labile dans l'estuaire de la Gironde.

Pour l'épisode de crue (Mars 2007, 2600 m<sup>3</sup>/s) ainsi que pour les deux missions de débit moyen (Mai 2005, 690 m<sup>3</sup>/s et Mai 2006, 705 m<sup>3</sup>/s) nous notons un comportement

conservatif de V dissous. En revanche, pour les missions réalisées en condition d'étiage (débits  $< 500 \text{ m}^3/\text{s}$ ), nous observons un comportement de V qui est additif, excepté pour la mission Juillet 2004 qui montre un profil de V dissous proche de la droite de dilution théorique. En étiage les concentrations en V dissous labile en fonction de la salinité montrent une augmentation dans les faibles salinités avec un maximum qui est atteint pour des salinités différentes selon les missions (11,2 lors de Gimercad 4 : Octobre 2007 et 22,6 lors de Gimercad 2 : Septembre 2006). Le maximum de concentration en V dissous varie entre 1880 ng/l (Gimercad 5) et 2830 ng/l (Gimercad 2). Ensuite, les concentrations suivent la droite de dilution avec l'eau de mer.

Pour les trois différentes conditions hydrologiques, les profils des concentrations en V dissous sont comparables entre les eaux de surface et les eaux de fond et témoignent de l'homogénéité de la colonne d'eau sur la distribution de V dissous labile quelques soient les conditions hydrologiques.

La différence de comportement de V entre les périodes d'étiages et les périodes de débits moyens ou de crues reflète probablement une opposition entre les cinétiques des processus responsables du relargage de V dissous et le temps de résidence de l'eau dans l'estuaire. Lors des périodes de crue ou de débit moyen, nous notons un comportement conservatif de V comme cela a été noté sur le Rhin (Van Der Sloot et al., 1985) en stipulant que ce comportement résulte en grande partie d'un faible temps de résidence des eaux (quelques jours). En revanche sur le Scheldt, estuaire dont le temps de résidence des eaux est de deux à trois mois, Van der Sloot et al. (1985) notent de grandes variations de concentrations en V dissous dans les faibles et moyennes salinités de l'estuaire. Ils attribuent ces variations par rapport à la droite de dilution théorique aux changements des conditions d'équilibres thermodynamiques qui sont responsables de la formation d'espèces ayant des solubilités différentes. En effet, V présente la particularité d'être plus soluble en conditions oxygénées (Wherli et Stumm, 1989) et donc de présenter des concentrations qui diminuent lorsque le milieu est sous-oxygéné (Shiller et Mao, 1999). Ainsi dans le Scheldt, le temps de résidence important des eaux contrôle ces processus. Dans l'estuaire de la Gironde, les écarts par rapport à la droite de dilution théorique sont visibles uniquement en période d'étiage lorsque le temps de résidence des eaux est suffisamment important pour que les processus puissent jouer sur la distribution en V dissous. Les écarts témoignent systématiquement d'un processus d'addition dans l'estuaire de la Gironde. Deux hypothèses peuvent expliquer ces processus : soit une dégradation de la matière organique (Shiller et Mao, 1999 ; Audry et al., 2006a ; Masson, 2007) soit une désorption de V fixé aux particules par les ions de l'eau de

mer comme dans le cas de Cd. Les expérimentations de désorption menées avec des particules de l'estuaire de la Gironde pour une charge de MES de 100 mg/l avec une eau de salinité 30 montrent que même après 15 renouvellements d'eau toutes les 24 heures, seulement 10% de V a été désorbé des particules (Figure 5 - 8). Sachant qu'au sein de l'estuaire de la Gironde les turbidités sont bien plus élevées et que les salinités sont inférieures à 30, il semble que les processus de désorption de V soient mineurs dans le comportement additif de V. Ceci suggère que la dégradation de la matière organique est le processus majeur responsable de l'addition de V dans l'estuaire, et ce en condition d'étiage. En effet, lors de conditions d'étiage le relargage de V dissous labile est visible en raison d'un temps de résidence important. Le changement de ce comportement dès l'augmentation de débit suppose que ce processus est beaucoup plus lent que ne peut l'être la désorption de Cd par exemple. Pour Réagir 1 (Juillet 2004), l'absence d'addition est soutenue par les faibles niveaux de turbidité qui témoignent de l'importance de la présence du bouchon vaseux pour engendrer l'addition de V dans le gradient de salinité.

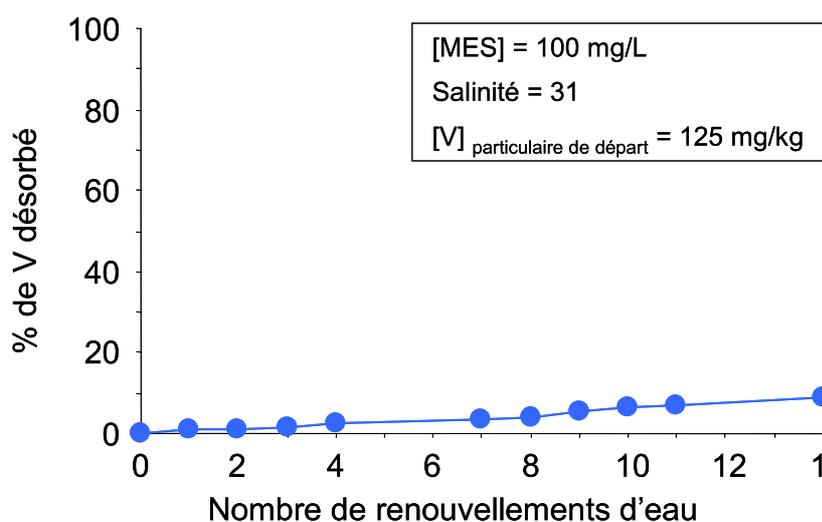


Figure 5 – 8 : Pourcentage de V particulaire désorbé par l'eau de salinité 31 après 15 renouvellements d'eau, pour une charge en MES de 100 mg/L (particules de l'estuaire de la Gironde).

### 5.C.1.c Comportement de l'uranium

Les concentrations pour le pôle continental sont variables et varient entre 320 ng/l et 610 ng/l (Figure 5 – 9). Ces variations trouvent leur origine dans la contribution relative des débits de la Garonne et de la Dordogne qui présentent des gammes de concentrations très

différentes. En effet, la Garonne présente une concentration moyenne de 730 ng/l alors que la Dordogne présente une concentration moyenne de 230 ng/l (Masson, 2007). Ainsi, la contribution relative de la Dordogne et de la Garonne en termes d'apport hydrique à l'estuaire de la Gironde va conditionner la concentration en U dissous pour le pôle continental. La concentration en U dissous du pôle marin obtenue au large de la Gironde est de 3300 ng/l. En traçant pour chaque mission les droites de dilution théorique, nous constatons que U dissous présente un comportement systématiquement conservatif (Figure 5 – 9), excepté pour la crue en mars 2007 pour laquelle le comportement apparaît soustractif. Pour cette crue, le comportement de U qui apparaît comme soustractif ne peut pas être lié à une séquestration réductrice dans la partie anoxique des sédiments comme le stipulent Audry et al. (2007) puisque dans ces conditions hydrologiques les eaux sont fortement oxygénées. Pour cette mission, la contribution de la Dordogne était de 64% et a fortement influencé les concentrations en U dissous de la Gironde. Sachant que le temps de résidence des eaux était faible ( $2600 \text{ m}^3/\text{s}$ ), le mélange entre les eaux entrantes et les eaux Girondines n'a pu correctement s'effectuer. Alors que la partie aval présentait une droite de dilution typique, la partie amont de l'estuaire a présenté des concentrations faibles qui étaient influencées par la Dordogne.

Le caractère conservatif de U a été reporté pour différents estuaires par Windom et al. (2000) ainsi que pour la Seine (Schmidt et al., 2004). Pour l'estuaire de la Gironde, les différentes études menées sur le comportement de U dissous sont plutôt contradictoires. En effet, Smith et al. (2001) et Audry et al. (2007a) ont montré un caractère soustractif de U dans l'estuaire de la Gironde alors que Martin et al. (1978) et Saari et al. (2008) ont montré que U dissous présentait également un comportement conservatif.

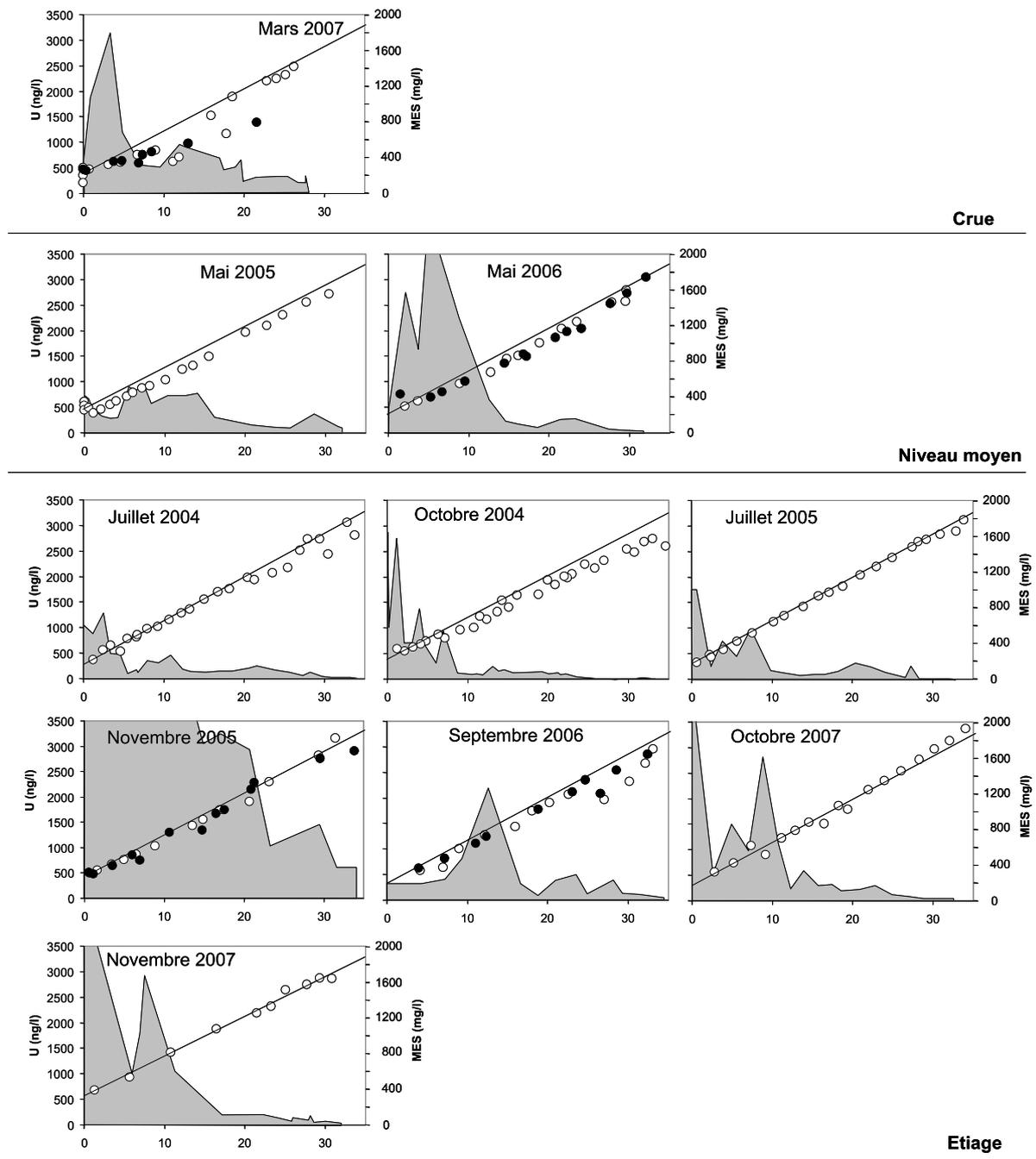


Figure 5 – 9 : Distribution des concentrations dissoutes en U labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité pour les conditions d’étéage, de débits moyens et de crues. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface.

#### 5.C.1.d Comportement du cuivre

Les concentrations du pôle continental en Cu labile sont très variables, fluctuant de 600 à 1100 ng/l. Cette variabilité des concentrations dissoutes labiles pour le pôle continental peut avoir plusieurs origines : variations en Cu dissous de la partie amont de l'estuaire (Masson, 2007) engendré par la dégradation de la MO dans la ZTM, redistribution de Cu entre les phases labiles et complexées lors de l'augmentation de salinité et/ou sources de Cu dissous (agriculture, Riou Mort, sédiments...). Les prélèvements effectués au large de la Gironde ont permis d'établir la concentration en Cu dissous labile du pôle marin à 350 ng/l.

Le traçage des droites de dilution théoriques met en évidence un caractère systématiquement additif (Figure 5 – 10). Ces résultats vont dans le sens des observations faites pour la mission en Octobre 2007, à savoir une addition dans la phase labile lorsque la turbidité est faible. Cependant, la faible affinité de Cu envers les chlorures ou les sulfates en comparaison avec Cd ou Ni suppose que l'addition de Cu dissous labile est en relation avec une dégradation de la MO. En effet, la forte contribution de Cu complexé dans la ZTM suggère qu'il se trouve relargué sous forme labile dans les salinités plus élevées où les concentrations MES sont moindres. Les distributions entre les eaux de surface et de fond montrent une distribution et un comportement additif similaire témoignant de l'homogénéité de la colonne d'eau.

Ce comportement additif a également été reporté sur plusieurs estuaires : sur la Loire (Waeles et al., 2004), le Lerez en Espagne (Cobelo-Garcia et al., 2003), le Rio Tinto/Huelva Ria (Achterberg et al., 2003), le Scheldt (Nolting et al., 1999), le Mersey (Comber et al., 1995), le Tamar (Van der Berg et al., 1991 ; Millward et al., 1992), le Tay (Owens et al., 1997), la Seine (Chiffolleau et al., 1994) et la Gironde (Kraepiel et al., 1997).

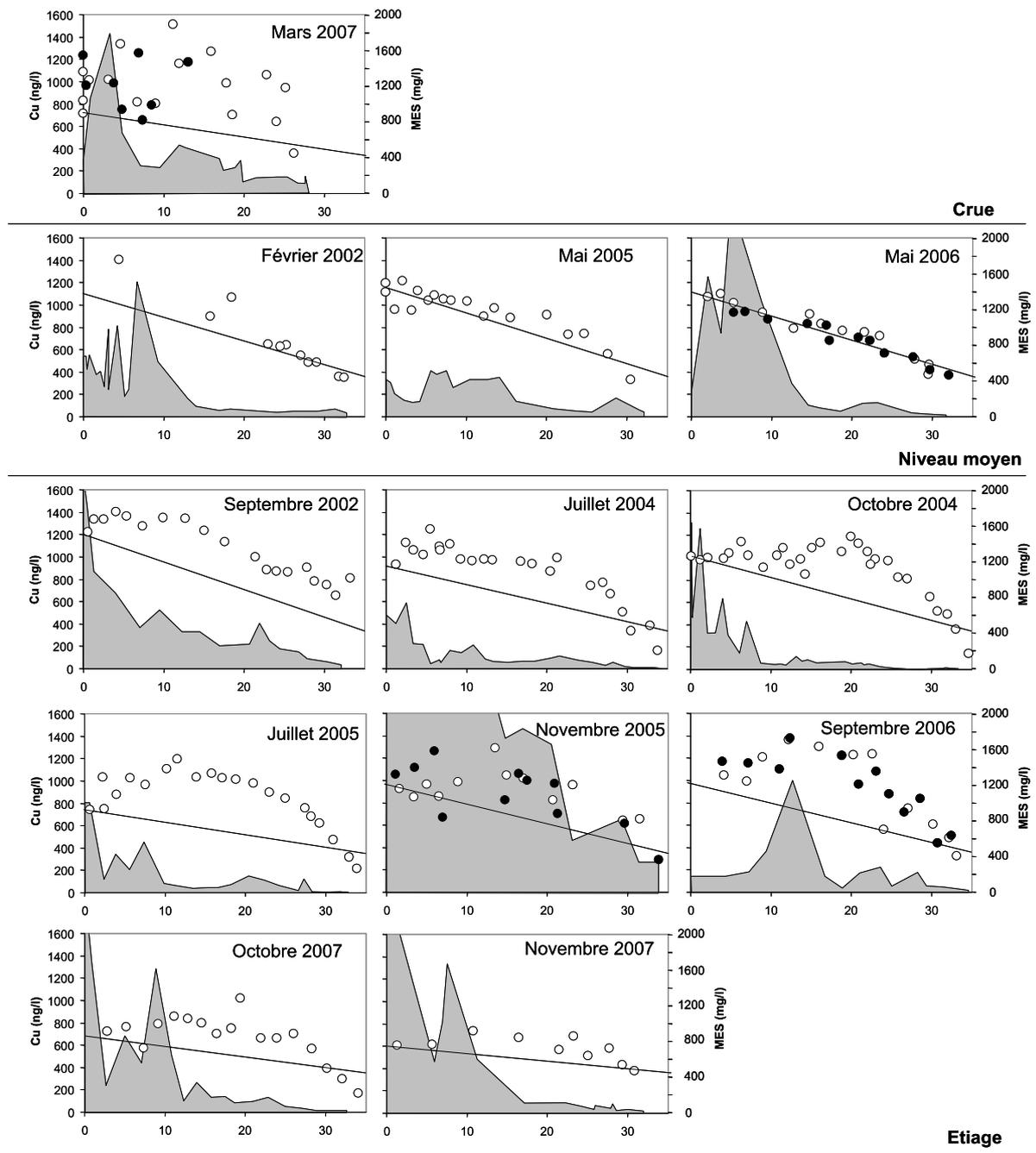


Figure 5 - 10 : Distribution des concentrations dissoutes en Cu labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité pour les conditions d'été, de débits moyens et de crues. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface.

### 5.C.1.e Comportement du nickel

Pour le pôle marin, les concentrations en Ni dissous labile que nous avons relevées au large de la Gironde sont de 206 ng/l. Les concentrations en Ni dissous labile du pôle fluvial varient entre 300 et 580 ng/l et sont similaires aux concentrations dissoutes totales moyennes relevées en amont sur la Garonne (566 ng/l) ou la Dordogne (454 ng/l) pour la période 1999-2006 (Masson, 2007). En traçant les droites de dilution théoriques, nous notons que les profils de Ni dissous labile dans l'estuaire de la Gironde présentent un comportement additif (Figure 5 - 11). Seul le prélèvement effectué en crue (Mars 2007) montre une distribution très bruitée des concentrations dissoutes, témoignant du probable impact engendré par la remise en suspension du sédiment de fond. Kraepiel et al. (1997) avaient également mis en évidence le comportement additif de Ni dans l'estuaire de la Gironde lors d'une période de crue. Pour les débits moyens et d'étiage, ce comportement additif est systématique (Figure 5 - 11). Ce comportement a été reporté par de nombreux auteurs pour différents estuaires (Edmond et al., 1985 ; Windom et al., 1991 ; Laslett et Balls, 1995 ; Sanudo-Wilhelmy, 1996 ; Martino et al., 2002). Les distributions des concentrations de surface et de fond sont très similaires suggérant une homogénéité de la colonne d'eau pour la distribution de Ni labile. Les concentrations maximales de Ni labile se situent généralement pour des salinités moyennes, comme pour Cd, et varient entre 440 ng/l en Juillet 2004 et 688 ng/l en février 2002. En aval, les concentrations diminuent de façon linéaire en direction du pôle marin. Il ne faut pas omettre que la part de Ni complexée dans la ZTM peut être très importante (~40%), mais que le processus d'addition est essentiellement le résultat d'une augmentation de Ni labile pour les salinités moyennes. Ainsi, le processus d'addition de Ni dans l'estuaire de la Gironde semble lié à une complexation inorganique de Ni particulaire avec les ions chlorures et sulfates de l'eau de mer comme l'avait précédemment supposé Kraepiel et al., (1997).

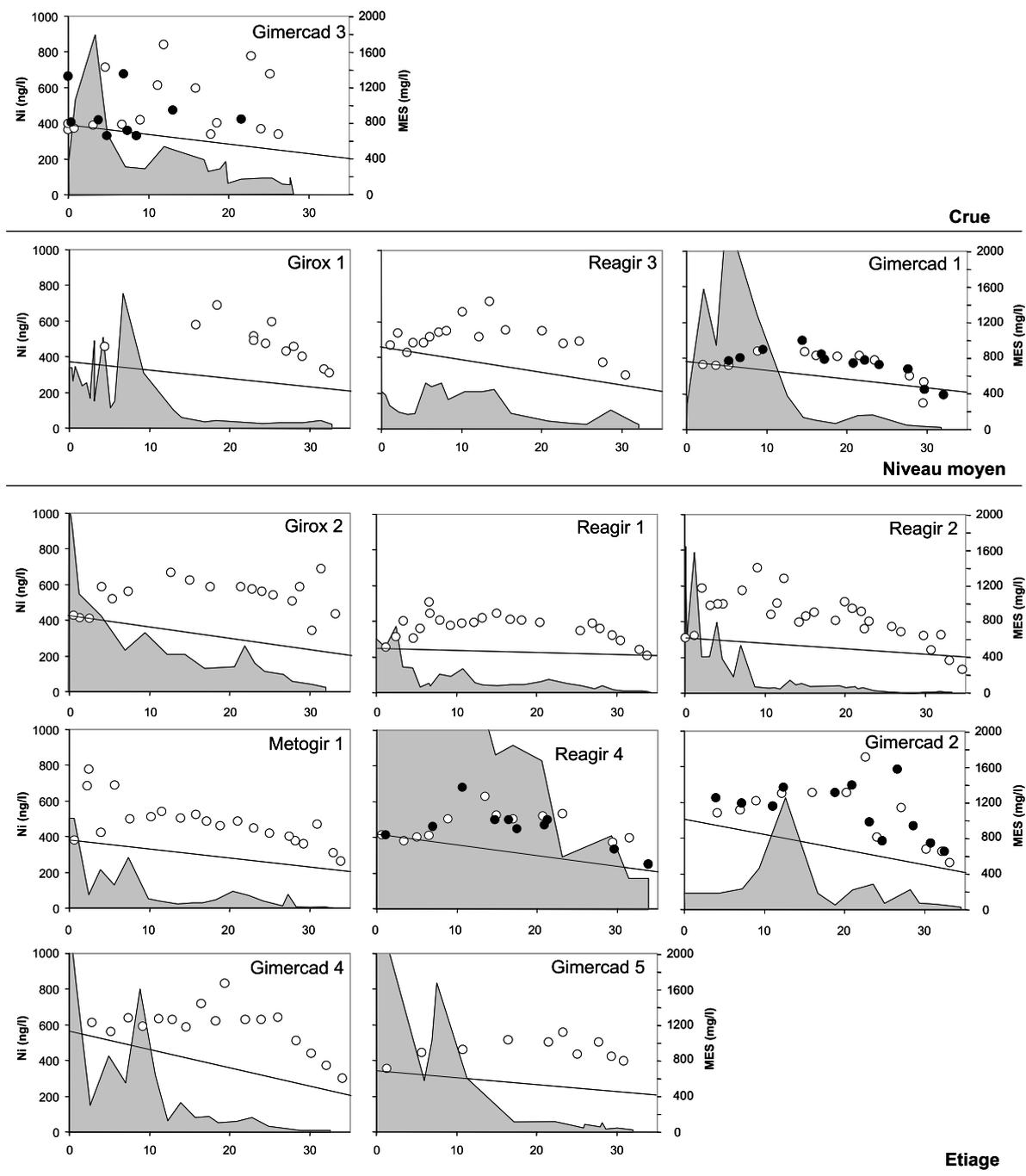


Figure 5 - 11 : Distribution des concentrations dissoutes en Ni labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité pour les conditions d'étiage, de débits moyens et de crues. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface.

#### 5.C.1.f Comportement du cobalt

Les concentrations de Co labile à salinité nulle sont comprises entre 2 et 27 ng/l (Figure 5 - 12). Les concentrations moyennes totales en Co dissous apportées en amont par la

Garonne et la Dordogne sont respectivement de 137 et 87 ng/l (données de 1999 à 2006 ; Masson, 2007). Cette chute des concentrations entre l'amont et le début du gradient de salinité de l'estuaire témoigne d'un probable transfert de Co dissous vers la phase complexée dissoute ou bien vers la phase particulaire. La concentration en Co dissous labile du pôle marin obtenue au large de la Gironde est de 15 ng/l. En traçant les droites de dilution théoriques, nous obtenons des comportements de Co dissous labile qui sont très variables (Figure 5 - 12). Les profils sont additifs (Mai 2005), soustractifs (Mars 2007, Février 2002, Octobre 2004, Novembre 2005, et Octobre 2007) ou présentent ces deux comportements sur une même campagne (Mai 2006, Septembre 2002, Juillet 2004, Juillet 2005, Septembre 2006 et Novembre 2007). Cette variabilité du comportement de Co dissous labile ne semble pas liée à l'hydrologie mais plutôt à la turbidité de l'estuaire. Ainsi, dès que la turbidité de l'estuaire est peu prononcée (Mai 2005 ; MES < 400 mg/l), Co dissous présente un comportement additif. Dès que la ZTM est présente au début du gradient de salinité, Co dissous présente un comportement soustractif dans cette zone, puis présente à nouveau un comportement additif en fin de profil (Mai 2006, Septembre 2002, Juillet 2004, Juillet 2005, Septembre 2006, Novembre 2007). Dès que l'estuaire devient très turbide sur l'ensemble du gradient, alors ce comportement soustractif prédomine sur tout l'estuaire (Novembre 2005).

Le comportement soustractif de Co a déjà été mentionné pour différentes campagnes sur l'estuaire de la Seine (Dange, 2002) et suggère la forte affinité de Co pour les particules déjà mis en évidence par Ferrer (1983). Cette forte affinité de Co pour les particules a également été notée par plusieurs auteurs pour différents systèmes (Fukai et Murray, 1975 ; Pham, 1997 ; Benhyahya et Garnier, 2000). L'adsorption sur les oxydes de fer et de manganèse est particulièrement mentionnée dans la littérature (Gibbs, 1977 ; Luoma et Bryan, 1981), les oxydes de manganèse à la surface des particules constituant une surface de choix pour Co (Pickering et al., 1966 ; Burns, 1975 ; Murray, 1975 ; Osaki et al., 1990 ; Sioud, 1994). Cependant les différentes études menées sur le comportement de Co dissous total dans les estuaires ont mis en évidence son caractère additif attribué aux processus de désorption (Chiffolleau et al., 1994 ; Wen et al., 1995 ; Camusso et al., 1997 ; Martino et al., 2002 ; Tovar Sanchez et al., 2004).

Le comportement de Co dissous dans l'estuaire de la Gironde présente donc une compétition entre un comportement soustractif et additif qui sera tributaire de la turbidité de l'estuaire.

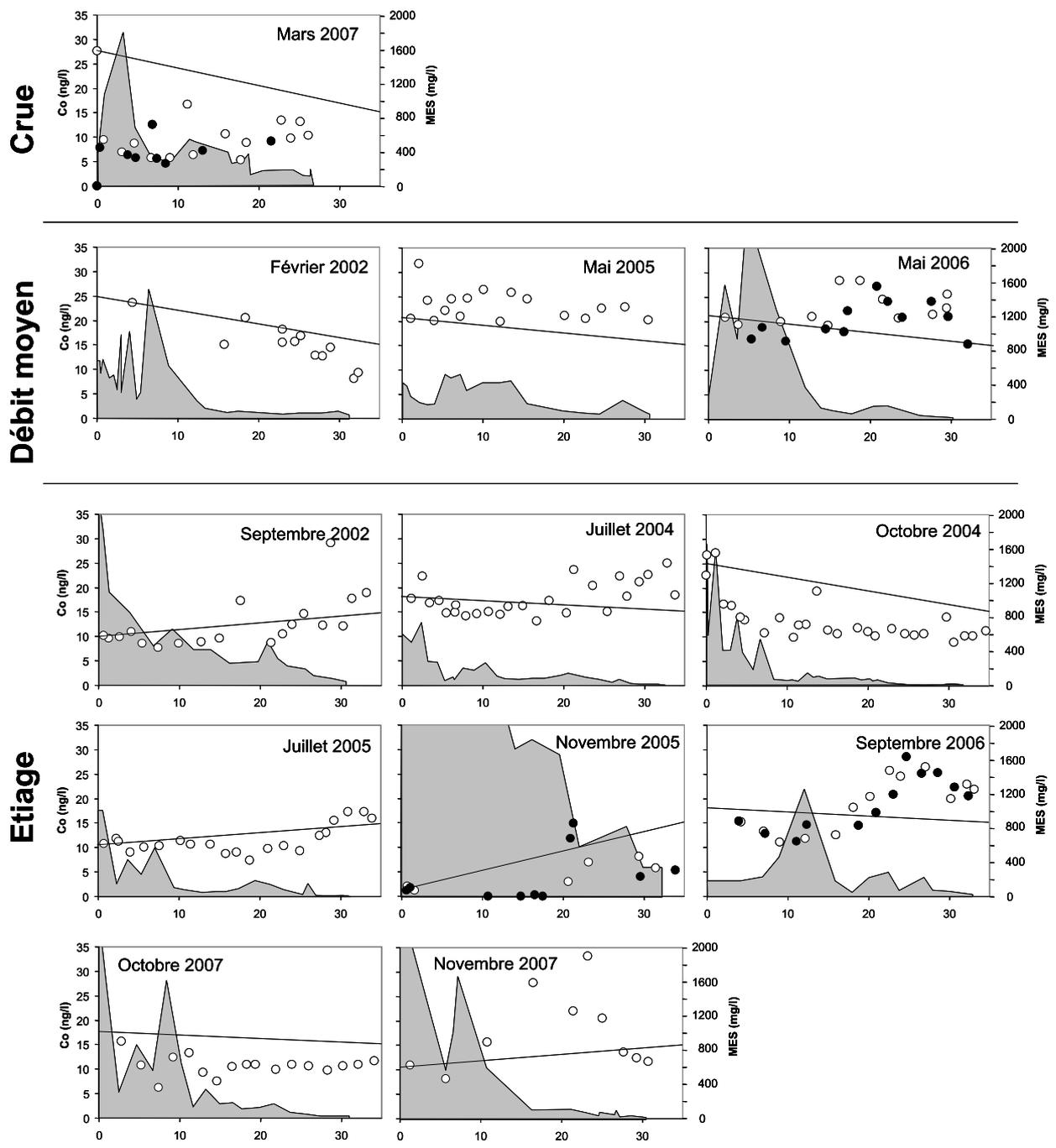


Figure 5 – 12 : Distribution des concentrations dissoutes en Co labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité pour les conditions d'étiage, de débits moyens et de crues. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface.

## 5.C.2 Comportement des métaux traces labiles dans l'estuaire de la Charente

Avant cette thèse, le comportement des ETM sur l'estuaire de la Charente était très peu documenté. En effet, seuls Boutier et al. (2000) ont reporté le comportement de Cd lors de deux campagnes en 1991. Nous reportons pour la première fois, le comportement de six ETM sur l'estuaire de la Charente, pour la fraction labile et pour les eaux de surface et de fond. Notre campagne a été réalisée le 5 octobre 2006 pour un débit de  $50 \text{ m}^3/\text{s}$  qui est typique du débit interannuel moyen de la Charente entre 2005 et 2007 ( $57 \text{ m}^3/\text{s}$ ).

### 5.C.2.a Comportement du cadmium

Les concentrations des eaux de surface et de fond montrent des concentrations similaires avec des concentrations très faibles pour le pôle continental ( $\sim 8 \text{ ng/l}$ ) et inférieures aux concentrations en Cd dissous relevées en amont de la Charente ( $23 \text{ ng/l}$ ). Ceci suppose une probable soustraction de Cd dans la partie « estuaire fluvial » de la Charente. La concentration en Cd dissous labile obtenue pour le pôle marin au large du système est de  $29 \text{ ng/l}$ . En traçant la droite de dilution théorique, nous constatons que Cd présente un comportement additif (Figure 5 – 13) et rejoint les observations faites par Boutier et al. (2000) sur cet estuaire. Le comportement additif de Cd dans l'estuaire de la Charente se traduit par un maximum de concentration situé à  $S = 21$  pour une valeur maximale de  $72 \text{ ng/l}$ . Cette concentration maximale est presque deux fois moins importante que celle relevée en général sur l'estuaire de la Gironde (moyenne de  $131 \text{ ng/l}$  pour 15 missions), mais elle est légèrement plus élevée que celles reportées par Boutier et al. (2000), pour deux missions effectuées en 1991 ( $48$  et  $50 \text{ ng/l}$ ).

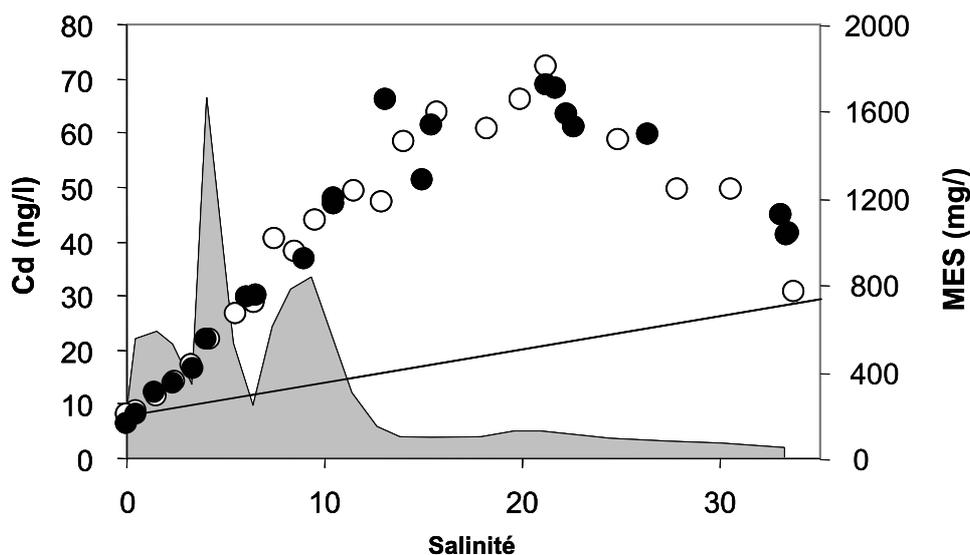


Figure 5 - 13 : Distribution des concentrations dissoutes en Cd labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface.

#### 5.C.2.b Comportement du vanadium

Les concentrations à salinité nulle sont de l'ordre de 1900 ng/l et sont très proches des concentrations relevées une dizaine de jours avant sur la partie amont de la Charente (1700 ng/l). Cette constatation témoigne du comportement conservatif de V dans la partie fluviale de l'estuaire de la Charente à cette période automnale de l'année, comme pour la Garonne (Masson, 2007). Les points effectués au large de la Gironde et de l'île d'Oléron ont permis de déterminer la concentration en V dissous labile du pôle marin, qui est égale à 1260 ng/l. En traçant la droite de dilution théorique de V dissous labile sur la Charente, nous constatons que V présente le même comportement que celui reporté pour la Gironde en période d'étiage, à savoir un comportement additif (Figure 5 - 14). Ce comportement est similaire pour les eaux de fond et de surface.

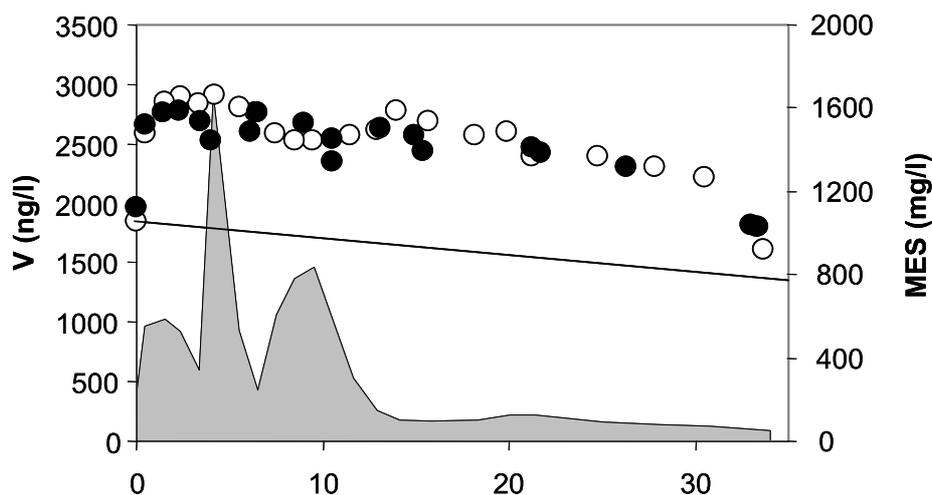


Figure 5 - 14 : Distribution des concentrations dissoutes en V labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface.

Les concentrations sur l'estuaire de la Charente sont très similaires à celles retrouvées sur l'estuaire de la Gironde. L'augmentation des concentrations liée au processus d'addition s'effectue dans les faibles salinités (0 à 4) pour atteindre une concentration maximum de 2900 ng/l puis diminuent en direction du pôle marin. Ce processus d'addition que nous avons également observé pour l'estuaire de la Gironde peut être le résultat soit de la dégradation de la matière organique, soit une désorption de V particulaire par les anions. De la même manière que pour la Gironde, les expérimentations de désorption effectuées sur des particules Charentaises montrent que seulement 10% de V est désorbé après 15 renouvellements d'eau (Figure 5 - 15).

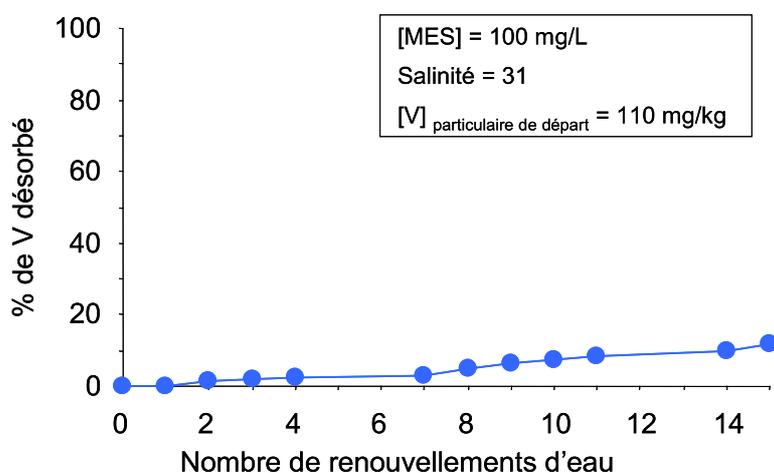


Figure 5 – 15 : Pourcentage de V désorbé par l'eau de mer après 15 renouvellements d'eau, pour une charge en MES de 100 mg/l (particules de l'estuaire de la Charente).

### 5.C.2.c Comportement de l'uranium

Les concentrations du pôle continental sont de l'ordre de 600 ng/l et correspondent à celles rencontrées sur la partie amont de la Charente pour cette période de l'année. La concentration du pôle marin obtenue au large de l'Ile d'Oléron est de 3300 ng/l.

Comme pour la Gironde, les concentrations en U dissous labile présentent des profils en surface et au fond qui suivent fidèlement la droite de dilution théorique, témoignant d'un comportement conservatif dans l'estuaire de la Charente (Figure 5 - 16).

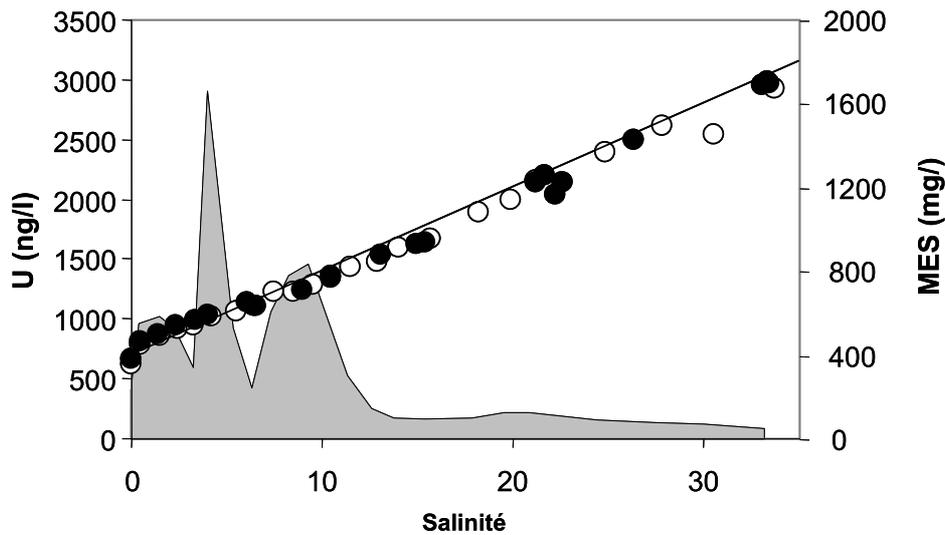


Figure 5 - 16 : Distribution des concentrations dissoutes en U labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface.

### 5.C.2.d Comportement du cuivre

Les concentrations en Cu dissous labile pour le pôle continental sont de 600 ng/l (Figure 5 - 17). Sur la partie amont de la Charente la concentration moyenne en Cu dissous total est de 1250 ng/l. Cette différence suggère qu'il existe une soustraction du Cu dissous dans la partie fluviale de l'estuaire de la Charente et/ou qu'une part importante du Cu dissous de l'estuaire de la Charente se trouve sous une forme fortement complexée. La concentration en Cu dissous labile obtenue au large de l'Ile d'Oléron pour le pôle marin est de 350 ng/l. En traçant la droite de dilution théorique, le profil de Cu dissous labile présente un comportement additif. Ce comportement est similaire à celui noté sur l'estuaire de la Gironde et serait issu d'une dégradation de la MO.

Une particularité du comportement du Cu dissous labile dans la Charente concerne les eaux de surface et les eaux de fond dans la partie aval de l'estuaire (salinité >22). Dans cette partie, les eaux de fond présentent des concentrations en Cu dissous labile beaucoup plus importante qu'en surface. Probablement que dans cette zone, les estrans de la baie influencent les eaux de fond par relargage de Cu, issu de la dégradation de la MO du sédiment.

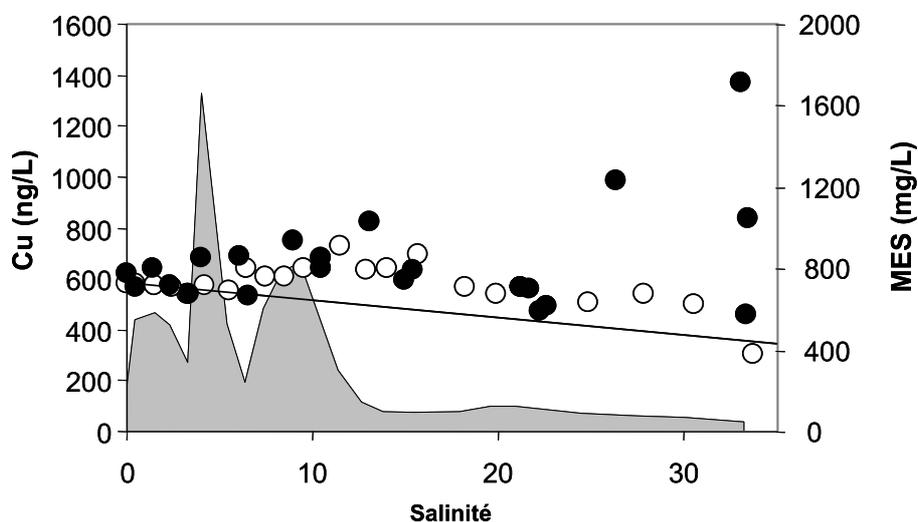


Figure 5 – 17 : Distribution des concentrations dissoutes en Cu labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface.

#### 5.C.2.e Comportement du nickel

Les concentrations du pôle continental en Ni labile sont supérieures à celles rencontrées sur l'estuaire de la Gironde, avec près de 867 ng/l à salinité nulle (moyenne de la surface et du fond) contre 400 à 600 ng/l pour la Gironde. De plus, les concentrations dissoutes totales élevées sur la partie fluviale de la Charente (moyenne de 1300 ng/l pour 2006-2007) suppose, de la même manière que pour la Gironde, qu'une fraction non négligeable de Ni dissous total est complexée à des ligands organiques dans l'estuaire de la Charente. La concentration en Ni dissous labile obtenue au large de l'île d'Oléron pour le pôle marin est de 206 ng/l. Le traçage de la droite de dilution théorique met en évidence un comportement globalement additif de Ni dissous labile sur l'estuaire de la Charente (Figure 5 – 18), comme nous l'avons noté sur la Gironde. Ce processus d'addition de Ni semble lié à la désorption de Ni particulaire, se retrouvant en phase dissoute complexé par les anions sous une forme inorganique.

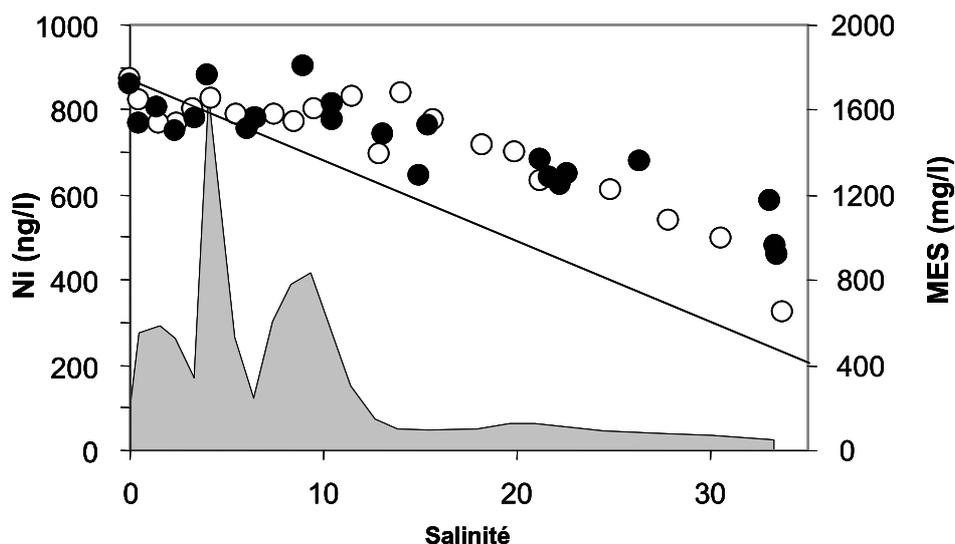


Figure 5 – 18 : Distribution des concentrations dissoutes en Ni labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface.

#### 5.C.2.f Comportement du cobalt

Les concentrations en Co dissous labile sur l'estuaire de la Charente sont similaires à celles de l'estuaire de la Gironde avec des concentrations fluctuant autour de 15 et 35 ng/l (Figure 5 - 19). Les concentrations en Co dissous labiles à salinité nulle sont de 32 ng/l en surface et de 26 ng/l au fond. La concentration dissoute totale moyenne sur la partie amont de la Charente de 225 ng/l suggère qu'il existe une soustraction de Co dissous dans la partie fluviale de l'estuaire de la Charente et/ou que 90% de Co dissous est fortement complexé dans l'estuaire de la Charente, comme en Gironde. La concentration en Co dissous labile que nous avons obtenue au large de l'île d'Oléron pour le pôle marin est de 15 ng/l. Le traçage de la droite de dilution théorique entre le pôle marin et le pôle continental met en évidence un double comportement de Co dissous labile dans la Charente. Entre le pôle continental et la salinité ~12, le profil présente un comportement soustractif par rapport à la droite de dilution théorique. Puis entre ~12 de salinité et le pôle marin, le profil montre une addition par rapport à la droite de dilution théorique. Ce double comportement correspond à la distribution des MES. En effet, le comportement soustractif de Co dissous labile se situe exactement dans une zone pour laquelle les concentrations en MES sont élevées (200 à 1600 mg/l), alors que le comportement additif s'effectue en aval et dans une zone où les concentrations en MES ne

dépassent pas 50 mg/l. Cette soustraction de la phase labile dans les faibles salinités et plus particulièrement au niveau du maximum de turbidité et cette addition de la phase labile lorsque la turbidité est moindre rejoint les observations faites sur l'estuaire de la Gironde. La soustraction serait attribuée à l'adsorption de Co dissous labile sur les particules et entrerait en compétition avec les processus de désorption, engendrant un double comportement qui est fonction de la charge en MES de l'estuaire.

Les concentrations en Co dissous labile pour la surface et le fond présentent des profils similaires témoignant de l'homogénéité de la colonne d'eau.

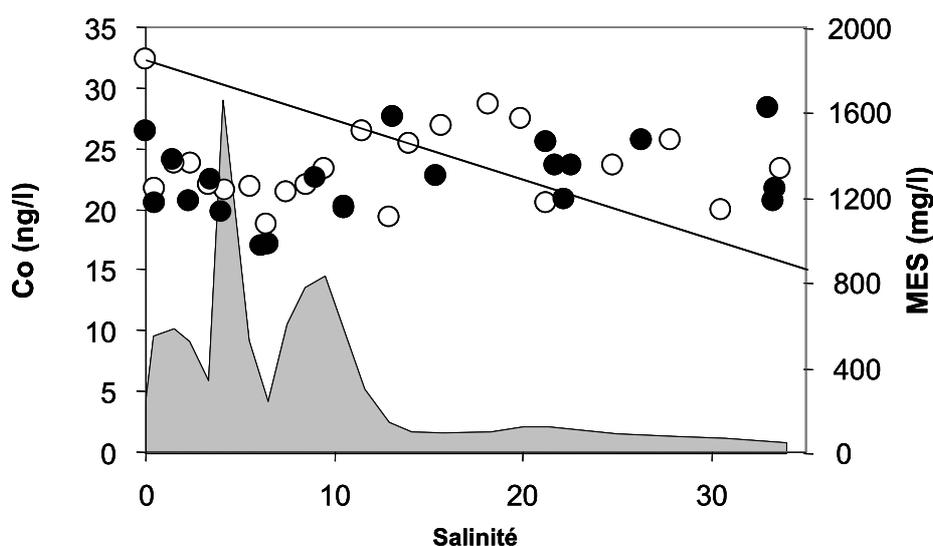


Figure 5 - 19 : Distribution des concentrations dissoutes en Co labile et des concentrations en MES en fonction du gradient de salinité. Les cercles blancs correspondent aux eaux de surface, les cercles noirs aux eaux de fond et les surfaces grises à la distribution des MES en surface.

### 5.C.3 Synthèse des comportements des ETM dissous labiles dans les estuaires de la Gironde et de la Charente

A partir des différentes campagnes effectuées sur l'estuaire de la Gironde et celle effectuée sur la Charente, nous avons pu déterminer le comportement des ETM dissous labiles en fonction du gradient de salinité. Pour l'estuaire de la Gironde, les 15 missions effectuées ont permis de déterminer le comportement des ETM quelque soient les conditions hydrologiques alors que pour la Charente ces premiers résultats sont préliminaires. Au-delà de la compréhension du comportement de la fraction labile des ETM qui est susceptible d'être la plus facilement biodisponible et bioaccumulable (Campbell et al., 2002 ; Wilkinson et Buffle, 2004 ; Buffle et Tercier-Waeber, 2005) par les organismes filtreurs, les ETM comme Cu, Co

et Ni demandent une étude systématique du cycle de la phase dissoute complexée, qui représente une fraction importante de la concentration dissoute totale (photolyse UV, couplage avec des mesures par voltamétrie, DGT).

Le comportement additif de V est similaire aux deux estuaires mais les missions effectuées lors de débits soutenus pour la Gironde ont montré un comportement conservatif (Tableau 5 – 2). Ce double comportement tributaire du débit sur la Gironde demande à être vérifié pour la Charente. En revanche, les concentrations dissoutes de V plus importantes dans l'estuaire de la Charente sont certainement en relation avec les concentrations dissoutes plus élevées dans sa partie amont.

Les deux estuaires présentent un double comportement du Co, soustractif et additif. Ce comportement semble être tributaire de la turbidité de l'estuaire. En Gironde, la présence ou non de la ZTM détermine un comportement additif, soustractif ou double. Pour la Charente, la seule mission effectuée ne permet pas de dire si le phénomène soustractif peut être aussi important que sur la Gironde (forte turbidité). Pour les deux estuaires, les concentrations restent très faibles le long du gradient de salinité (<30 ng/l) et témoignent de la forte affinité de Co pour les complexes organiques dissous et les particules.

Un comportement additif commun aux deux estuaires a pu être mis en évidence pour Ni, Cu et Cd. Les concentrations apparaissent similaires pour Ni entre les deux estuaires mais sont supérieures dans la Gironde pour Cu et Cd dans la zone maximum d'addition. Les concentrations en Ni restent en-dessous de celles rencontrées sur la Seine avec des valeurs à salinité nulle de 1500 à 3000 ng/l (Chiffolleau et al., 1999). L'estuaire de la Charente présente des concentrations en Cd similaires à la Seine (Chiffolleau et al., 1999) et supérieures à la Loire (Waeles et al., 2004). La Gironde présente des concentrations en Cu comparables à celles reportées sur la Seine (Waeles et al., 2004) et la Loire (Chiffolleau et al., 1999).

Le comportement de U est conservatif que ce soit pour la Gironde ou la Charente. Les concentrations sont très variables pour le pôle continental de la Gironde. Cette variabilité dépend des contributions relatives de la Dordogne et de la Garonne et des variations saisonnières puisque ces deux rivières présentent des concentrations dissoutes en U très différentes. La concentration du pôle continental de la Charente est de 625 ng/l. Toutefois, les fluctuations saisonnières des concentrations en U dissous dans la partie fluviale de la Charente suggèrent une possible variabilité de la pente de la droite de dilution dans le gradient salin en fonction des saisons.

		<b>Gironde</b>	<b>Charente</b>
<b>Cd</b>	Pôle fluvial	10 à 40	8
	Comportement	additif	additif
	Maximum/Minimum dans le gradient	130	70
<b>V</b>	Pôle fluvial	820 à 1600	1900
	Comportement	additif	additif
	Maximum/Minimum dans le gradient	2170	2900
<b>U</b>	Pôle fluvial	320 à 610	600
	Comportement	conservatif	conservatif
	Maximum/Minimum dans le gradient	-	-
<b>Cu</b>	Pôle fluvial	600 à 1100	600
	Comportement	additif	additif
	Maximum/Minimum dans le gradient	1350	725
<b>Co</b>	Pôle fluvial	2 à 27	30
	Comportement	soustractif et additif	soustractif et additif
	Maximum/Minimum dans le gradient	34/ <1	29/17
<b>Ni</b>	Pôle fluvial	330 à 580	870
	Comportement	additif	additif
	Maximum/Minimum dans le gradient	725	840

Tableau 5 - 2 : Synthèse des comportements et des gammes de concentrations du pôle continental de V, Co, Ni, Cu, Cd et U labiles (ng/l) dans les estuaires de la Gironde et de la Charente. En Gironde les concentrations sont des moyennes issues des différentes campagnes et pour la Charente les concentrations sont issues d'un seul profil longitudinal.

## **5.D Estimation des flux nets dissous labiles (Cd, V, U, Cu, Co et Ni) exportés dans la zone littorale par la Gironde et dans la Baie de Marennes Oléron par la Charente**

Pour accéder à une estimation fiable des flux nets métalliques dissous exportés par les estuaires au cours d'une année, il convient de connaître le comportement de l'élément considéré dans ce système en fonction des conditions hydrologiques, et d'avoir également un certain recul sur le comportement à long terme de l'élément. Précédemment, nous avons pu mettre en évidence le comportement conservatif ou non-conservatif de V, Co, Ni, Cu, Cd et U (dont certains pour la première fois : V, Co). Ces résultats nous permettent de proposer une estimation fiable des flux nets annuels dissous exportés par la Gironde et de donner une première approximation des flux nets dissous exportés par la Charente dans la Baie de Marennes Oléron.

## 5.D.1 Méthode de calcul des flux nets métalliques de l'estuaire de la Gironde

### 5.D.1.a Calcul des flux de vanadium

Le recul unique sur le comportement de V en fonction du débit et de la saison permet pour la première fois de proposer une méthode de calcul des flux nets annuels de V dissous labile qui tient compte de cette complexité. En effet, V montre d'une part un comportement additif et d'autre part un comportement conservatif, tributaires des conditions hydrologiques. De plus les concentrations à salinité nulle sont variables lorsque son comportement est conservatif.

De la même manière que la variation des concentrations théoriques de Cd pouvait être discriminée entre les débits inférieurs et supérieurs à  $500 \text{ m}^3/\text{s}$ , la différence entre le comportement conservatif et additif de V semble également liée à une limite de débit que nous fixons également à cette valeur de  $500 \text{ m}^3/\text{s}$ . Le comportement conservatif de V pour les débits supérieurs à  $500 \text{ m}^3/\text{s}$  demande à appliquer la concentration relevée à salinité nulle. Or, nous avons constaté que cette concentration était variable et serait en relation avec la variabilité saisonnière des oxyanions dans la partie fluviale de l'estuaire (Masson, 2007). En effet, les concentrations relevées sur la partie fluviale des estuaires de Dordogne et la Garonne sont comprises entre  $\sim 350 \text{ ng/l}$  et  $500 \text{ ng/l}$  d'octobre à fin avril alors qu'elles s'élèvent jusqu'à  $2100 \text{ ng/l}$  entre mai et septembre. Cette augmentation liée à une dégradation de la matière organique en présence du bouchon vaseux influe sur les concentrations en V dissous du gradient salin. Nous avons ainsi relevé une concentration à salinité nulle de  $820 \text{ ng/l}$  pour la crue en mars 2007 alors qu'elles étaient de  $1500 \text{ ng/l}$  et  $1610 \text{ ng/l}$  pour des débits moyens en mai 2005 et 2006. Ainsi, cette variabilité impose d'utiliser une concentration typique pour la période de mai à septembre ( $1555 \text{ ng/l} \pm 5\%$ ) et une pour la période d'octobre à avril ( $785 \text{ ng/l} \pm 6\%$ ) lorsque les débits sont supérieurs à  $500 \text{ m}^3/\text{s}$ .

Le comportement additif de V pour les débits inférieurs à  $500 \text{ m}^3/\text{s}$ , permet de tracer une droite de dilution permettant d'accéder à une concentration théorique à salinité nulle pour chaque mission d'étiage (Figure 5 - 20). Or, cette concentration théorique  $V_0$  est très variable ( $2340$  à  $4650 \text{ ng/l}$ , Figure 5 - 20 ; Tableau 5 - 3) et n'est pas en relation avec les faibles débits. Ainsi, l'estimation des flux annuels de V dissous labile tient compte de plusieurs facteurs (débits, saisons, comportements) et se résume au calcul suivant :

$$\text{Min } F = \sum Q_{<500} \times \text{Min } [V_0] + \sum Q_{>500} \times [V_0]_{\text{mai-sept}} + \sum Q_{>500} \times [V_0]_{\text{oct-avr}}$$

$$\text{Max } F = \sum Q_{<500} \times \text{Max } [V_0] + \sum Q_{>500} \times [V_0]_{\text{mai-sept}} + \sum Q_{>500} \times [V_0]_{\text{oct-avr}}$$

Avec Min F et Max F, les estimations minimum et maximum des flux nets annuels en V dissous,  $Q_{<500}$  et  $Q_{>500}$  les débits journaliers inférieurs et supérieurs à  $500 \text{ m}^3/\text{s}$ , Min  $[V_0]$  et Max  $[V_0]$  les concentrations minimum et maximum théoriques obtenues pour le comportement additif de V ;  $[V]_{\text{mai-sept}}$  et  $[V]_{\text{oct-avr}}$  les concentrations moyennes obtenues à salinité nulle des missions présentant un comportement conservatif (mai à septembre :  $785 \text{ ng/l}$  ; octobre à avril :  $1555 \text{ ng/l}$ ).

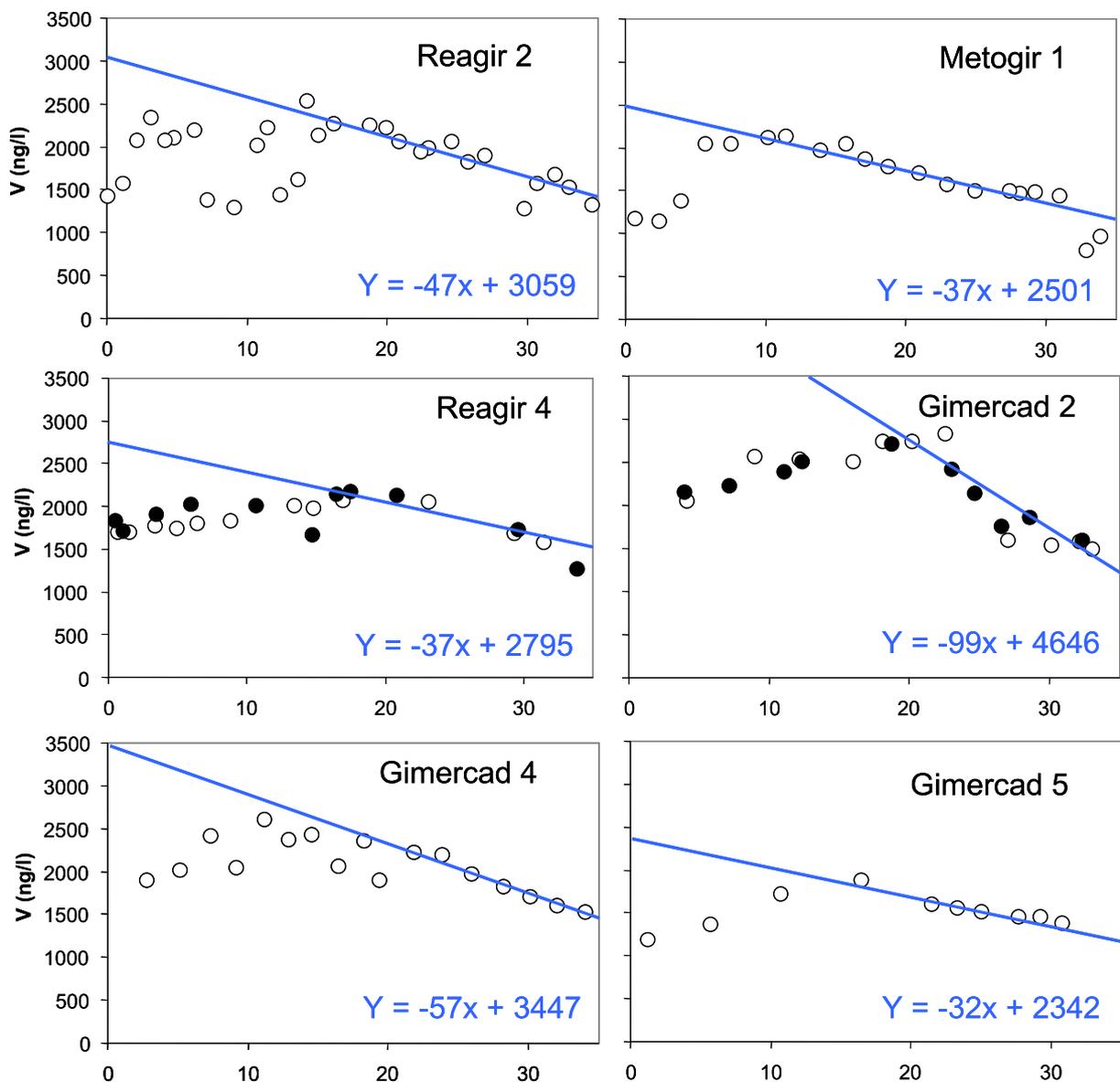


Figure 5 - 20: Droites de dilution utilisées pour la détermination des concentrations théoriques en V dissous en période d'étiage en Gironde.

Mission	Q (m <sup>3</sup> /s)	[V <sub>0</sub> ] (ng/l)
oct-04	304	3058
juil-05	304	2501
nov-05	319	2762
sept-06	169	4646
oct-07	305	3447
nov-07	209	2342

Tableau 5 – 3 : Concentrations théoriques de V dissous labile en fonction des débits pour les missions présentant un comportement additif.

#### 5.D.1.b Calcul des flux d'uranium

Nous avons vu que U est un élément conservatif et donc seule la concentration à salinité nulle détermine ses flux nets dissous à l'océan. Or cette concentration est très variable et a pour origine la contribution relative des débits de la Garonne par rapport à la Dordogne en raison de gammes de concentrations très variables en U (730 ng/l pour la Garonne et 230 ng/l pour la Dordogne) et un comportement conservatif dans la partie fluviale de l'estuaire (Masson, 2007). Ainsi, le calcul des flux nets dissous en U suit l'équation suivante.

$$F = \sum Q \times [U]$$

$$\text{avec } [U] = ([U]_G \times Q_{\text{Garonne}} + [U]_D \times Q_{\text{Dordogne}}) / (Q_{\text{Garonne}} + Q_{\text{Dordogne}})$$

[U]<sub>G</sub> étant la concentration moyenne en U dissous de la Garonne (730 ng/l ±15%) et [U]<sub>D</sub> la concentration moyenne en U dissous sur la Dordogne (230 ng/l ±15%).

#### 5.D.1.c Calcul des flux de nickel

Le comportement systématiquement additif de Ni permet d'obtenir par la méthode de Boyle et al. (1974) une concentration théorique à salinité nulle pour chaque mission. La Figure 5 - 21 représente les droites de dilution appliquées aux différentes campagnes. Les concentrations théoriques obtenues en fonction des débits sont très variables pouvant fluctuer de 770 ng/l à 1780 ng/l (Figure 5 - 22). La distribution liant ces concentrations théoriques aux débits (Figure 5 - 22) suggère de la même manière que pour Cd, une variabilité de cette concentration théorique (798 à 1782 ng/l) pour des débits très faibles (<350 m<sup>3</sup>/s) alors qu'il

semble que cette concentration s'établisse autour d'une valeur moyenne pour les débits supérieurs (863 ng/l  $\pm$ 14%). La concentration théorique (660 ng/l) déduite des données reportées par Kraepiel et al. (1997) lors d'une crue en 1994 rejoint notre hypothèse.

Ainsi, le calcul des flux annuels nets en Ni dissous labile peut être défini par un flux minimum et maximum calculé à partir de cette discrimination faite en fonction du débit. Le calcul des flux nets annuels minimum et maximum en Ni dissous labile suit donc les relations suivantes :

$$\text{Min } F = \sum Q_{<350} \times [\text{Ni}_0]_{\text{min}} + \sum Q_{>350} \times [\text{Ni}_0]_{>350}$$

$$\text{Max } F = \sum Q_{<350} \times [\text{Ni}_0]_{\text{max}} + \sum Q_{>350} \times [\text{Ni}_0]_{>350}$$

Avec  $[\text{Ni}_0]_{\text{min}}$  égal à 798 ng/l,  $[\text{Ni}_0]_{\text{max}}$  égal à 1782 ng/l et  $[\text{Ni}_0]_{>350}$  égal à 863 ng/l.

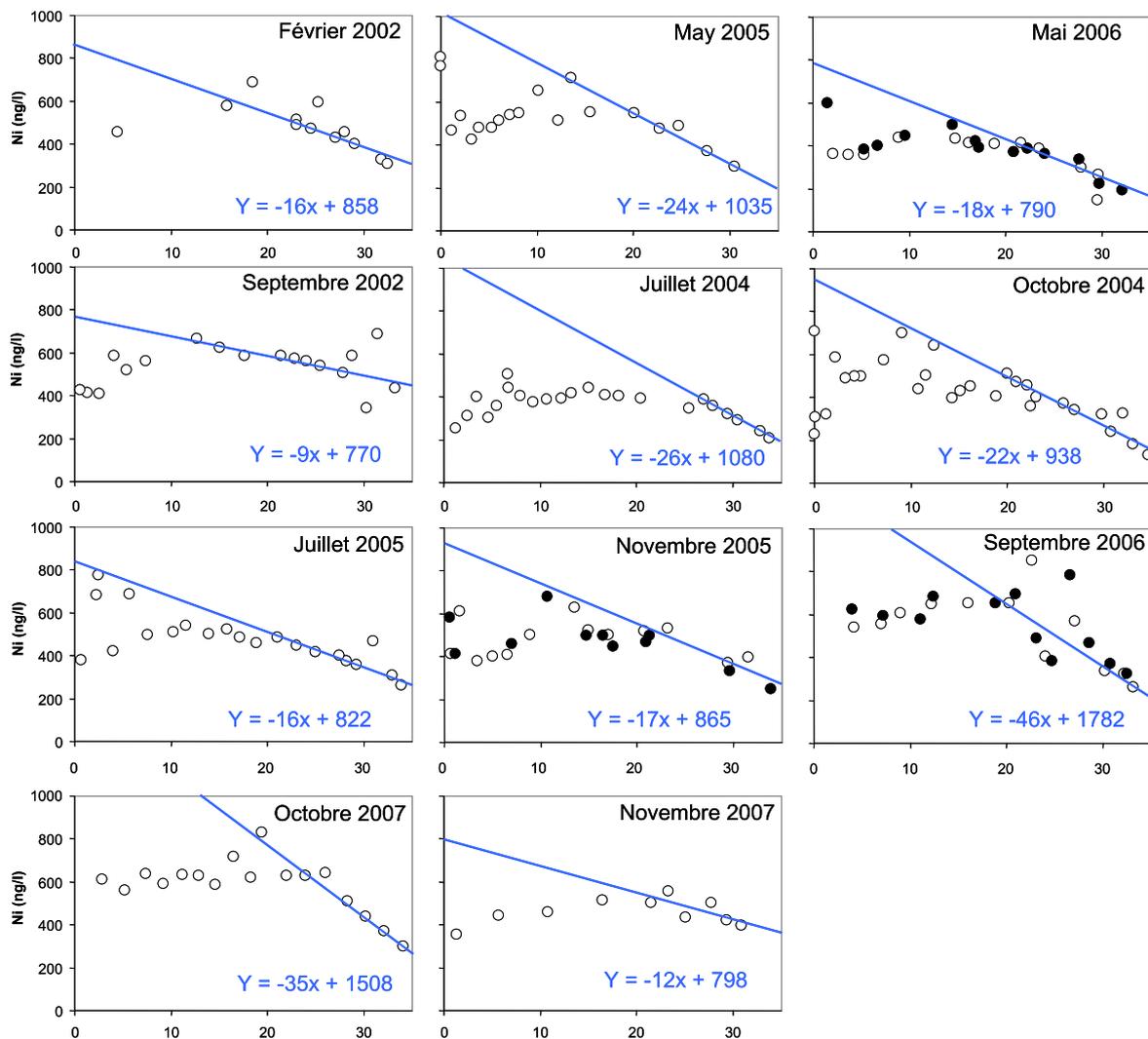


Figure 5 - 21: Droites de dilution utilisées pour la détermination des concentrations théoriques en Ni dissous en Gironde.

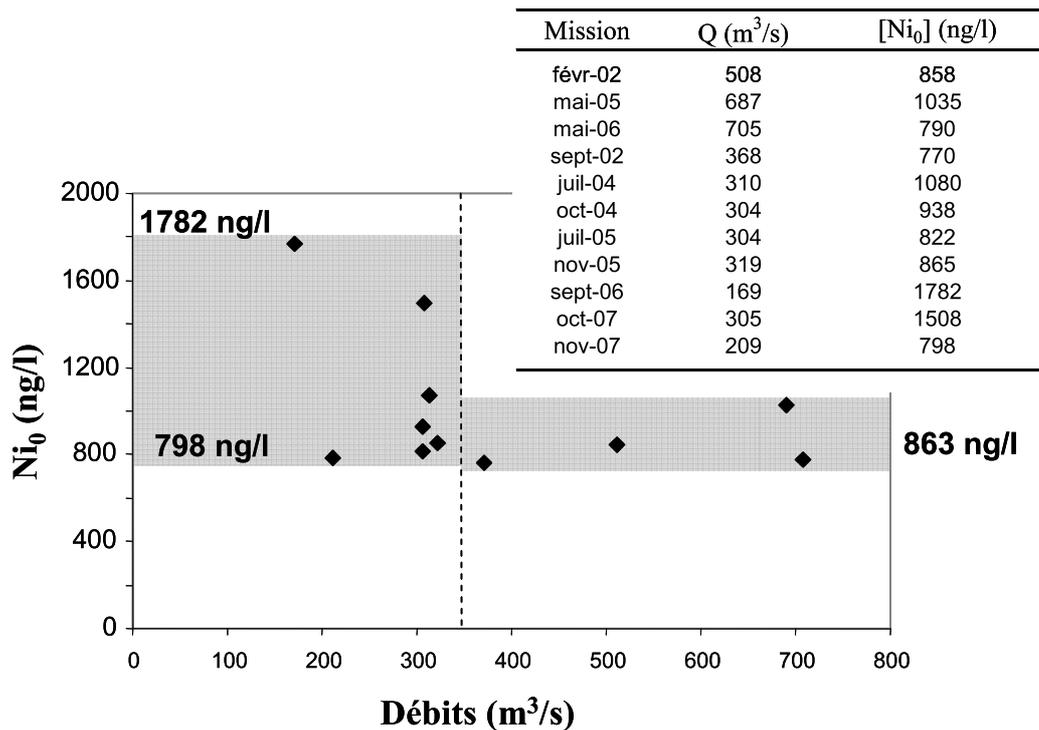


Figure 5 - 22 : Distribution des concentrations théoriques en Ni labile en fonction des débits.

#### 5.D.1.d Calcul des flux de cuivre

Le comportement systématiquement additif de Cu labile permet de la même manière que pour Cd et Ni de déterminer une concentration théorique à salinité nulle. La Figure 5 -23 reporte les droites de dilution utilisées pour déterminer ces concentrations théoriques. Les concentrations théoriques obtenues sont très variables (entre 998 et 3011 ng/l ; Figure 5 - 24). Comme pour Ni, ces concentrations théoriques apparaissent comme très variables pour des débits inférieurs à 350 m<sup>3</sup>/s (998 à 3011 m<sup>3</sup>/s) alors qu'elles apparaissent plus stables pour des débits supérieurs (1496 ng/l ±9%). Pour la campagne de Mars 2007 (crue), le signal est trop bruité pour tracer une droite de dilution théorique. Le calcul des flux nets dissous annuels de Cu peut être estimé de la manière suivante :

$$\text{Min } F = \sum Q_{<350} \times [\text{Cu}_0]_{\text{min}} + \sum Q_{>350} \times [\text{Cu}_0]_{>350}$$

$$\text{Max } F = \sum Q \times [\text{Cu}_0]_{\text{max}} + \sum Q_{>350} \times [\text{Cu}_0]_{>350}$$

Avec [Cu<sub>0</sub>]<sub>min</sub> égal à 998 ng/l, [Cu<sub>0</sub>]<sub>max</sub> égal à 3011 ng/l et [Cu<sub>0</sub>]<sub>>350</sub> égal à 1496 ng/l.

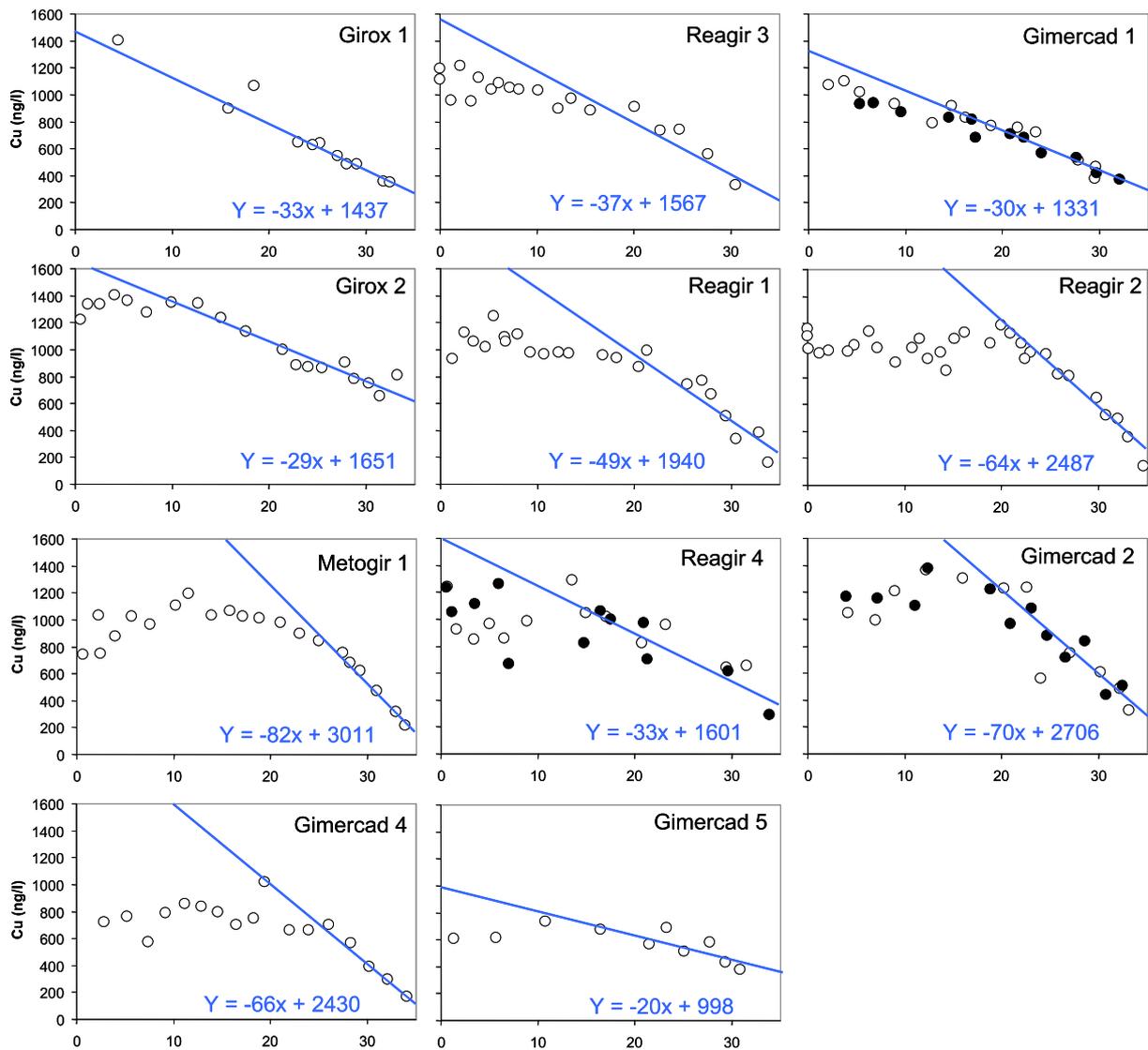


Figure 5 - 23 : Droites de dilution utilisées pour la détermination des concentrations théoriques en Cu dissous en Gironde.

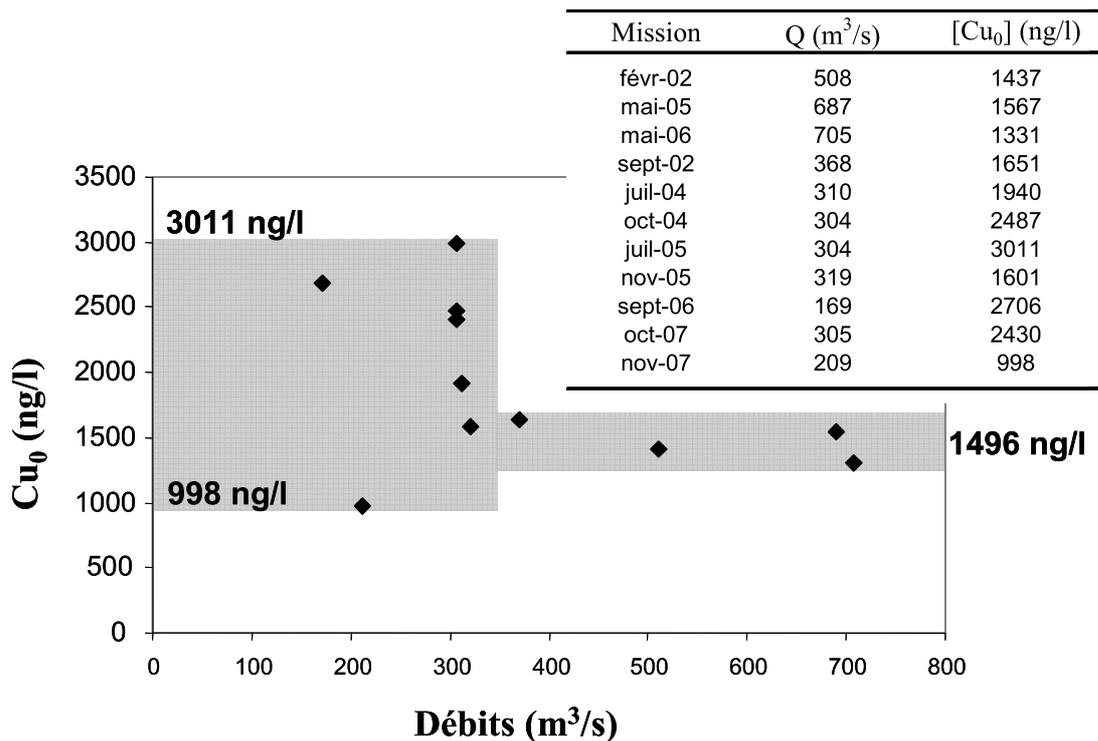


Figure 5 – 24 : Distribution des concentrations théoriques de Cu labile en fonction des débits.

#### 5.D.1.e Calcul des flux de cobalt

Dans le cas de Co, l'estimation des flux nets dissous labiles annuels est très délicate dans le sens où le comportement de Co labile n'est pas clairement défini et fait apparaître un comportement soustractif, additif ou double. Il semble que la présence de la ZTM et l'importance de la charge en particules jouent un rôle primordial. Toutefois, il n'a pas été possible de mettre en évidence une relation entre la concentration en Co dissous, la charge MES et la salinité. Pour estimer les flux nets dissous en Co labile nous donnerons trois estimations à partir des trois types de profil de Co que nous pouvons rencontrer sur l'estuaire de la Gironde. Nous avons pris les trois situations (additif, soustractif et double) pour lesquelles nous avons une droite de dilution bien définie (Figure 5 -25). Nous obtenons ainsi trois concentrations théoriques qui sont de 12 ng/l (soustractif), 28 ng/l (additif) et 39 ng/l (double). A partir de ces trois concentrations et du flux hydrique annuel de la Gironde nous pouvons alors donner trois estimations des flux annuels en Co dissous de la Gironde.

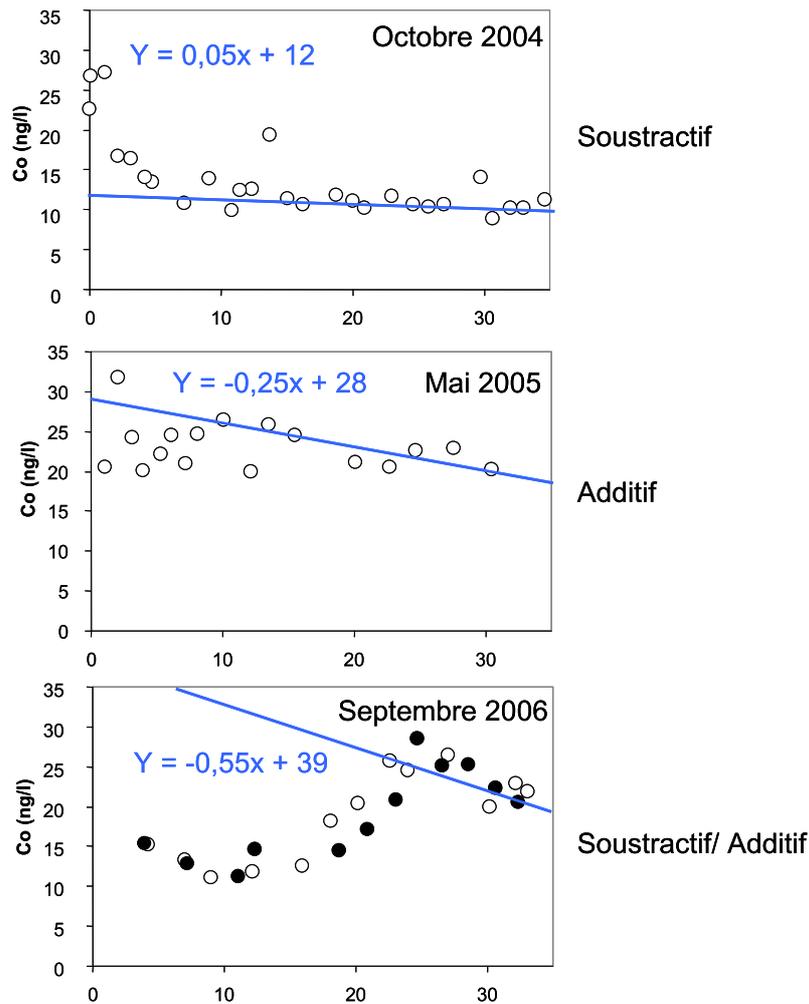


Figure 5 -25: Droites de dilution utilisées pour la détermination des concentrations théoriques en Co dissous en fonction de son comportement additif, soustractif ou double en Gironde.

### 5.D.2 Calcul des flux nets métalliques de l'estuaire de la Charente

En Charente, la réalisation d'une seule campagne à ce jour ne permet pas d'avoir le recul que nous avons sur l'estuaire de la Gironde, mais elle permet d'obtenir une première estimation des flux net dissous pour l'année 2006. Cette estimation consiste à obtenir les concentrations théoriques à salinité nulle en fonction du comportement des ETM et de multiplier cette concentration au flux liquide total de l'estuaire de la Charente en 2006 ( $2,06 \text{ km}^3$ ). La Figure 5 - 26 présente les droites de dilution utilisées pour déterminer les concentrations théoriques à salinité nulle pour V, Ni, Cu, Cd et Co. Pour U, la méthode consiste à utiliser les concentrations mensuelles relevées sur la Charente amont en raison des fluctuations saisonnières et de son comportement conservatif dans l'estuaire. Les concentrations théoriques à salinité nulle sont de 3278 ng/l pour V, 834 ng/l pour Cu, 974 ng/l

pour Ni, 115 ng/l pour Cd et 21 ng/l pour Co. Seuls Boutier et al., (2000) ont déterminé des concentrations théoriques pour Cd sur l'estuaire de la Charente. Les concentrations qu'ils ont déterminés datent de 1991 et sont deux fois moins importantes (57 et 69 ng/l) que celles que nous avons obtenues lors de notre mission en 2006 (115 ng/l).

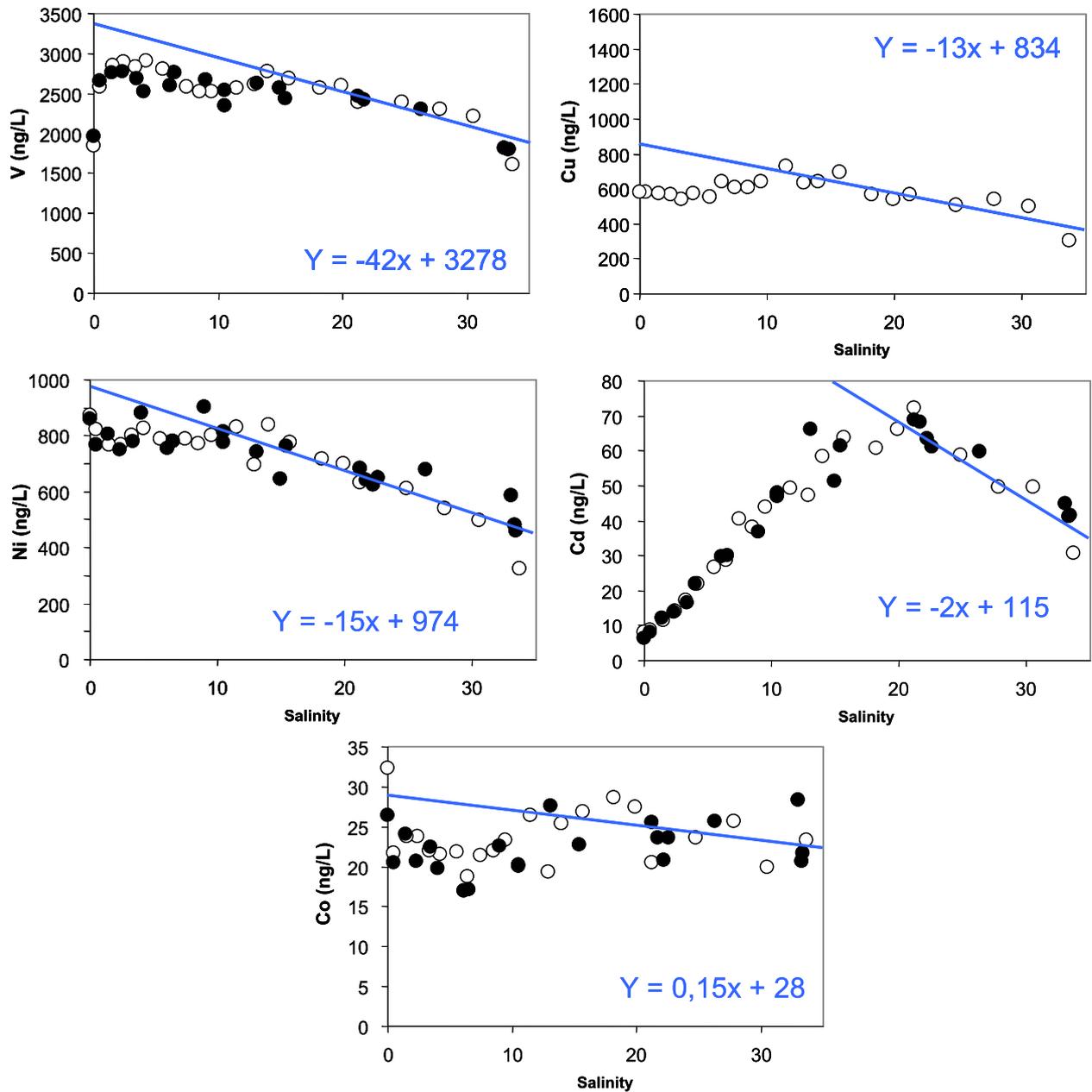


Figure 5 - 26 : Droites de dilution utilisées pour la détermination des concentrations théoriques en V, Cu, Ni, Cd et Co labile en Charente.

### 5.D.3 Flux nets annuels dissous de la Gironde et de la Charente

Le Tableau 5 - 4 reporte les flux nets dissous labiles en V, Co, Cd, Ni, Cu et U calculés pour la Gironde et la Charente à partir des méthodes de calcul proposées. Pour la Gironde le nombre important de missions obtenues entre 2001 et 2007 permet de calculer des flux nets dissous pour cette période. Pour la Charente la campagne effectuée en 2006 permet de donner une première approximation pour cette année-là. Les flux nets dissous labiles peuvent être extrapolés comme des flux nets dissous totaux pour V, Cd et U en raison de leur faible complexation avec la MO dissoute. En revanche, pour Co, Ni et Cu, leur capacité à être fortement complexés sous forme dissoute suggère que les flux dissous labiles ne sont qu'une fraction des flux nets dissous totaux.

Les flux nets dissous de la Gironde présentent des fluctuations interannuelles qui restent tributaires de l'hydrologie. Les flux métalliques moyens entre 2001 et 2007 montrent une grande disparité entre les métaux considérés. Ainsi, dans l'ordre décroissant les flux moyens dissous métalliques exportés à l'océan par la Gironde sont : Cu ( $35,7 \pm 6,4$  t/an) > V ( $33,3 \pm 4,6$  t/an) > Ni ( $20,9 \pm 3,7$  t/an) > U ( $12,6 \pm 2,6$  t/an) > Cd ( $5,5 \pm 0,9$  t/an) > Co ( $0,61 \pm 0,11$  t/an).

Les résultats pour V sont les premiers reportés pour la Gironde et la Charente. Pour la Gironde, plusieurs études ont été menées pour estimer les flux nets dissous de Cd, Cu, Ni ou Co mais leurs auteurs raisonnaient en flux journaliers ou bien extrapolaient à l'année à partir d'un ou deux résultats. Des premières estimations annuelles avaient été faites à partir de deux campagnes en 2001 pour Co, Cd, Ni, Cu et U par Robert (2003). Michel et al. (2000) avait estimé des flux nets journaliers pour Cu et Cd à partir de campagnes effectuées en 1997 et 1998, ainsi que Kraepiel et al. (1997) pour Cd, Ni et Cu lors d'une crue en 1994. En 1991, Boutier et al. (2000) ont estimé des flux nets dissous en Cd pour la Gironde d'environ 11 t/an, témoignant de la forte diminution des flux nets dissous en Cd de l'estuaire de la Gironde en relation avec une décontamination progressive du milieu. En 1994, Kraepiel et al., (1997) ont reporté des flux journaliers de 37 kg/jour de Cd, de 354 kg/jour de Cu et de 120 kg/jour de Ni. Extrapolé à l'année cela représente un flux annuel de 8,5 t/an de Cd, 80 t/an de Cu et 27 t/an de Ni. Ces flux sont encore élevés pour Cd à cette époque, similaires à nos résultats pour Ni et certainement surestimés pour Cu. Pour les années 1997 et 1998, Michel et al. (2000) ont reporté des flux net dissous journaliers compris entre 12 et 20 kg/jour pour Cd et entre 92 et 293 kg/jour pour Cu. Extrapolés à l'année ces flux sont compris entre 4,4 et 7,3 t/an pour Cd et entre 34 et 107 t/an pour Cu. Bien que ces flux ne correspondent pas aux années que nous

avons étudiées, les estimations pour Cd sont similaires aux nôtres alors qu'elles sont certainement surestimées pour Cu. Si nous comparons nos résultats à ceux obtenus par Robert (2003) pour l'année 2001, nous constatons que pour Cd les résultats sont cohérents (7 t/an contre 6,1 à 7,1 t/an). Toutefois, ces estimations réalisées à partir de deux campagnes sur l'estuaire de la Gironde sont très éloignées de nos résultats pour les autres métaux. En effet, il trouvait des flux nets de 55 à 120 t/an pour Ni contre 24,7 à 27,1 t/an, de 50 à 83 t/an pour Cu contre 41,8 à 46,7 t/an et de 25 t/an pour U contre 15,4 t/an. Ceci montre que le programme « Défi Cadmium » était absolument nécessaire pour estimer les flux nets dissous métalliques de façon fiable et précise.

En Charente, les seules données auxquelles nous pouvons nous référer concernent celles obtenues par Boutier et al. (2000) pour Cd. En 1991, les auteurs ont reporté un flux net dissous en Cd de 57 kg/an, soit plus de quatre fois moins que ceux que nous avons obtenus en 2006. Le peu de recul sur l'estuaire de la Charente ne nous permet pas de dire aujourd'hui si ces flux étaient sous estimés en raison d'un prélèvement non représentatif de l'année 1991 ou bien si depuis 1991 de nouvelles sources sont apparues en amont ou au sein de l'estuaire de la Charente.

Malgré un flux hydrique 10 fois supérieur à celui de la Charente pour 2006 nous notons que la Gironde présente un flux moyen en V dissous qui est seulement 4 fois supérieur au flux de la Charente. Les flux en U de la Gironde en 2006 sont seulement 8 fois supérieurs à ceux de la Charente. Les flux en Ni de la Gironde sont 10 fois plus élevés en 2006 que ceux de la Charente et reflètent uniquement une différence hydrologique entre les deux estuaires. **Les flux en Cd et Cu de la Gironde sont environ 20 fois plus forts que ceux de la Charente et confirment la pollution que rencontre cet estuaire pour ces deux métaux.**

	Vanadium		Cobalt			Cadmium		Nickel		Cuivre		Uranium
	Min	Max	1° est.	2° est.	3° est.	Moy±ET	Min	Max	Min	Max	Min	Max
2001	34,2	43,8	0,35	0,81	1,12	0,75 ± 0,39	6,1	7,1	24,7	27,1	41,8	46,7
2002	27,4	39,8	0,25	0,58	0,81	0,55 ± 0,28	4,5	5,8	17,7	19,8	29,8	34,1
2003	25,5	33,2	0,29	0,68	0,95	0,64 ± 0,33	5,1	5,9	20,9	22,9	35,4	39,6
2004	34,2	45,5	0,34	0,80	1,12	0,75 ± 0,39	6,1	7,3	24,5	26,8	41,6	46,2
2005	23,8	35,1	0,21	0,50	0,69	0,47 ± 0,24	3,8	5	15,1	17,5	25,3	30,1
2006	23,8	33,6	0,25	0,58	0,80	0,54 ± 0,28	4,4	5,4	17,6	19,9	29,7	34,3
2007	27,7	38,9	0,25	0,59	0,82	0,55 ± 0,28	4,5	5,7	17,9	20,6	30,1	35,5
	28,1 ±4,4	38,5 ±4,9				0,61 ± 0,11	4,9 ±0,9	6,0 ±0,9	19,8 ±3,7	22,1 ±3,7	33,4 ±6,4	38,1 ±6,4
<b>Charente 2006</b>		6,75		0,06			0,24		2		1,72	1,4

Tableau 5 – 4 : Flux nets dissous labiles (t) de Cd, V, U, Cu, Ni et Co dans l'estuaire de la Gironde de 2001 à 2007 et dans l'estuaire de la Charente en 2006.

A titre de comparaison, la Seine qui est considérée comme un estuaire sévèrement pollué et comme une source importante de métaux pour la zone littorale adjacente, présente des flux nets métalliques très proches de ceux de la Gironde (Chiffolleau et al., 1999). Pour la période 1994-1995, les flux sont compris entre 3,7 et 4,2 t/an pour Cd, entre 35 et 55 t/an pour Cu et entre 40 et 62 t pour Ni en fonction de la méthode de calcul utilisée pour les flux (Chiffolleau et al., 1999). Dans l'Adour, malgré un débit moyen 5 fois plus important que la Charente (255 m<sup>3</sup>/s contre 50 m<sup>3</sup>/s) les flux nets journaliers obtenus par Point (2004) et extrapolés sur l'année donnent des flux nets dissous annuels en Cd plus de trois fois plus faibles (69 kg/an) que ceux de la Charente et des flux similaires pour Cu (1,7 t/an). Pour U, les flux sont plus de deux fois supérieures sur l'Adour (3,9 t/an).

#### **5.D.4 Réactivité estuarienne : comparaison entre les flux bruts et les flux nets des estuaires de la Gironde et de la Charente**

A partir des flux nets dissous, nous pouvons déterminer le bilan des métaux entre les apports amont et leur export. Cette comparaison permet de définir quels sont les métaux qui présentent la plus grande réactivité. Les flux annuels bruts des ETM en phase dissoute et particulaire de la Gironde et de la Charente ont été calculés à partir des débits journaliers, des MES journalières et des concentrations dissoutes et particulières mensuelles des différents ETM.

En Charente, nous avons comparé les flux bruts avec les flux nets pour l'année 2006. La Figure 5 - 27 reporte les flux bruts dissous et particuliers du fleuve Charente ainsi que les flux nets dissous de Cd, V, U, Cu, Ni et Co de l'estuaire de la Charente pour l'année 2006.

Nous notons que les flux nets dissous en Cd et U sont très proches des flux bruts totaux. Le bilan pour Cd montre que les apports en Cd particulaire par le fleuve Charente (246 kg/an) sont équivalents aux flux nets de Cd dissous (240 kg/an). Ceci témoigne de la réactivité de Cd dans l'estuaire de la Charente et du rôle joué par le stock de particules entrant. En effet, les flux nets dissous de Cd représentent près de 84% des flux bruts totaux en Cd, rejoignant les premiers résultats déduits de Boutier et al., (2000) avec 95%. Dans le cas de U, sachant que les flux bruts sont représentés à 90% par les flux bruts dissous, ces résultats confirment que U présente un caractère conservatif au sein de l'estuaire de la Charente. de Cd.

Les flux nets dissous labiles en V restent légèrement supérieurs (6,75 t/an) aux flux totaux bruts apportés par le fleuve Charente (5,8 t/an) suggérant une réactivité importante de V dans l'estuaire de la Charente. De plus, le fait que les flux nets dissous en V soient

supérieurs aux flux bruts totaux suppose que la ZMT joue un rôle au cours d'une année dans le relargage de V sous forme dissoute.

Les flux nets en Cu, Ni, et Co sont faibles en comparaison avec les flux bruts totaux (dissous + particulaire). Les flux nets dissous labiles de Cu, Ni et Co représentent seulement 23%, 3% et 13% des flux bruts totaux respectifs. Les flux nets dissous labiles en Cu et Ni sont légèrement plus faibles que les flux bruts dissous suggérant qu'une part de la différence trouve son explication au travers des phases complexées dissoutes. En revanche pour Co, les flux nets dissous labiles ne représentent que 9% des flux bruts dissous apportés par le fleuve Charente témoignant de l'importance des processus de soustraction et du rôle joué par la fraction complexée dissoute. Ainsi, certainement qu'une part non négligeable des flux nets de Co se font sous une forme complexée organique. Même si nous n'avons pas les flux nets dissous complexés en Ni et Cu, la grande différence entre les flux bruts totaux et les flux nets dissous suggère que ces métaux ont une réactivité faible au sein de l'estuaire de la Charente.

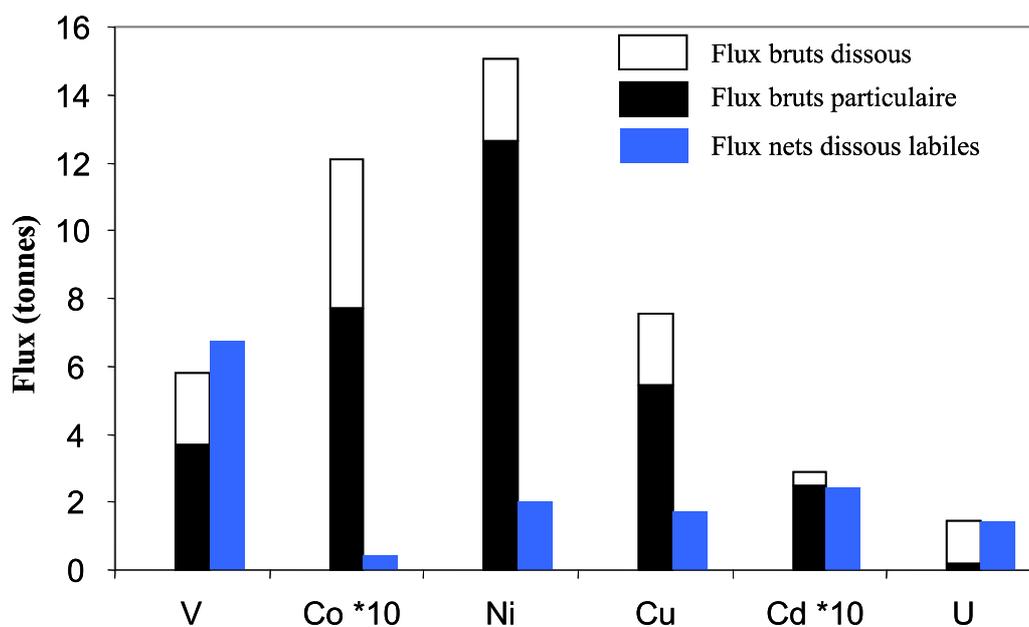


Figure 5 - 27 : Flux bruts dissous et particulaires apportés par le fleuve Charente et flux nets dissous labiles expulsés dans la Baie de Marennes Oléron par l'estuaire de la Charente en 2006 pour Cd, V, U, Cu, Ni et Co.

Le suivi haute résolution des flux en ETM dissous et particulaires réalisés depuis plusieurs années à l'amont de la marée dynamique sur la Garonne, permet d'estimer avec précision les flux en ETM véhiculés par la Garonne. En Dordogne, le suivi effectué pendant quatre années (1999-2002) permet de donner une estimation des flux bruts lors de ces dernières années. La Figure 5 - 28 présente les flux nets annuels dissous labiles de l'estuaire

de la Gironde ainsi que les flux bruts dissous et particuliers reçus par la Gironde pour la période 2001-2007.

Les flux nets dissous en Cd sont toujours supérieurs aux flux bruts totaux exceptés pour 2003 lors de la crue du Lot. Ceci suggère une probable décontamination progressive des sédiments du système sous la voie dissoute (cf. Article 1). Les flux nets dissous en U sont très proches des flux bruts dissous, témoignant du caractère conservatif de U. Les flux nets dissous en V sont supérieurs aux flux bruts dissous mais ne représentent qu'une faible part des flux bruts totaux. Les flux nets dissous en Cu et Ni sont légèrement supérieurs aux flux bruts dissous contrairement à la Charente. Ces flux représentent en moyenne 27% des flux bruts totaux pour Cu et seulement 20% pour Ni. Les flux nets en Co dissous de la Gironde sont très faibles en comparaison avec les flux dissous et particulaire entrants, suggérant un piégeage de Co dissous dans l'estuaire de la Gironde.

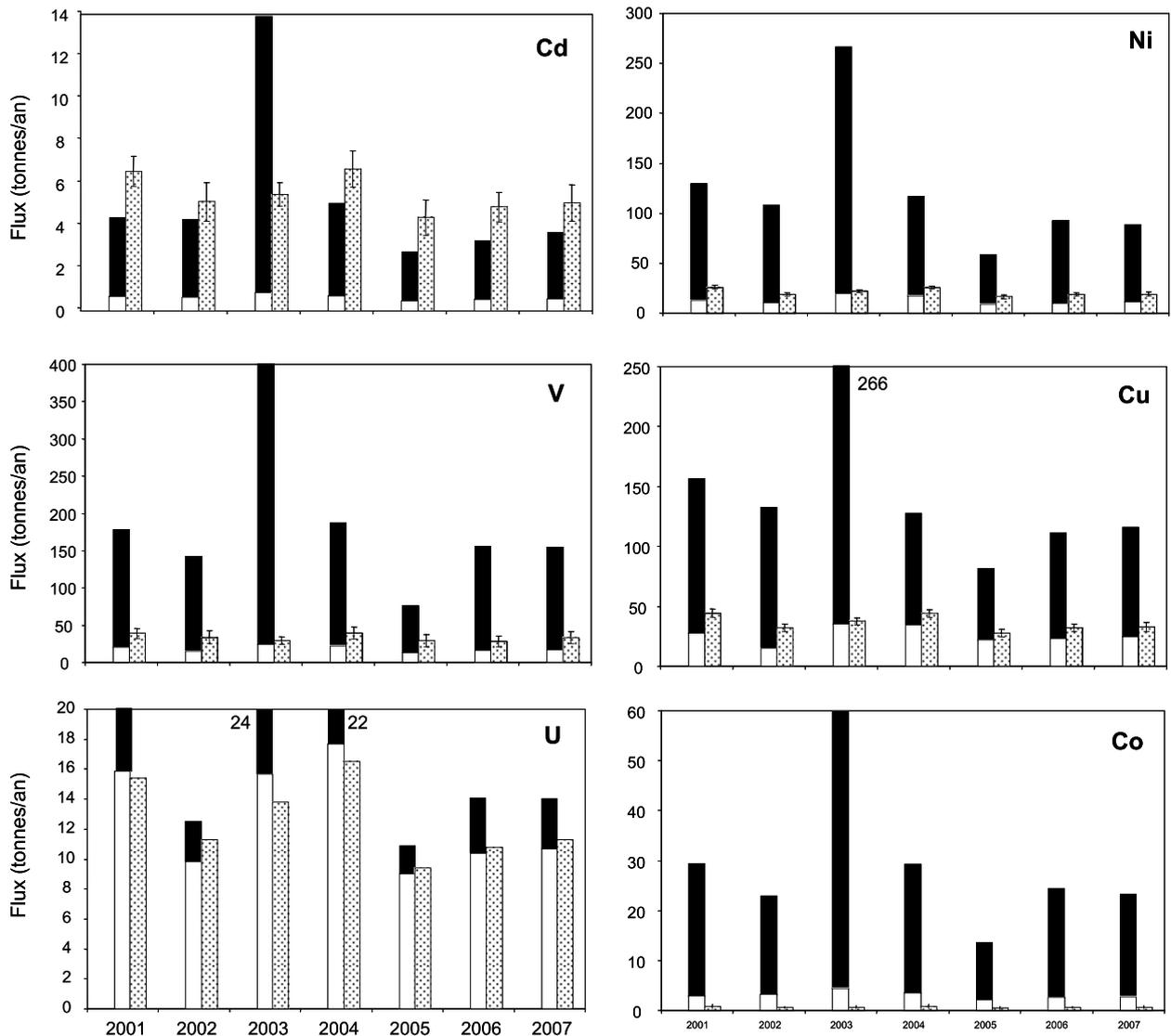


Figure 5 - 28: Flux bruts dissous et particulaires apportés par la Garonne et la Dordogne et flux nets dissous labiles expulsés dans la zone littorale par l'estuaire de la Gironde pour la période 2001-2007 pour Cd, V, U, Cu, Ni et Co.

## Conclusions

Le traitement des données des 15 campagnes effectuées sur l'estuaire de la Gironde et de celle effectuée sur l'estuaire de la Charente a permis de déterminer le comportement de différents ETM (Cd, V, U, Cu, Ni et Co) dans le but d'estimer leurs flux nets dissous dans la zone littorale pour la Gironde et dans la Baie de Marennes Oléron pour la Charente.

Nous avons mis en évidence le rôle important joué par les complexes métalliques dissous dans la distribution des concentrations totales de certains ETM le long des gradients turbides et salins de l'estuaire de la Gironde. Ainsi, les concentrations dissoutes totales en Cd,

V et U sont représentées essentiellement par la fraction labile, avec des contributions respectives des phases complexées dissoutes inférieures à 3, 11 et 24%. En revanche, les concentrations dissoutes totales en Cu, Ni et Co sont représentées de façon importante par des phases complexées organiques dissoutes. Nous notons des contributions de la phase complexée dissoute comprises entre 50 et 60% pour Cu, jusqu'à 40% pour Ni, et entre 30 et 70% pour Co. La forte contribution de cette fraction colloïdale pour Co au début du gradient de salinité serait liée à une influence des eaux continentales dans lesquelles Co est essentiellement représenté sous une forme colloïdale. L'importance de cette fraction pour Cu et Ni serait en relation avec le maximum de turbidité. La dégradation de la MO dans ce maximum de turbidité serait à l'origine de la forte contribution de la fraction complexée dissoute.

Les résultats ont montré que la distribution de Cd dissous en fonction du gradient de salinité était systématiquement la même, à savoir une distribution en forme de cloche. Cette distribution est commune à toutes les missions quels que soient les débits. Cette distribution montre également une grande similitude entre des prélèvements effectués en surface ou en profondeur dans la colonne d'eau, témoignant d'une forte homogénéité des concentrations dissoute en Cd dans la colonne d'eau. De plus, les variations des maxima de concentrations situés au niveau de 15-20 de salinité sont comparables quels que soient les débits de l'estuaire et ne semblent pas corrélés à la position du bouchon vaseux. Ces différents résultats suggèrent que le système de la Gironde est proche d'un état stationnaire vis-à-vis de Cd. Pour les débits inférieurs à 500 m<sup>3</sup>/s les concentrations théoriques à salinité nulle varient de 247 ng/l à 490 ng/l et sont stables (206 ± 21 ng/l) pour des débits supérieurs à 500 m<sup>3</sup>/s. Les fortes variabilités pour des débits inférieurs à 500 m<sup>3</sup>/s, témoignent probablement de l'impact engendré par la remobilisation tidale ou anthropique (dragage) du sédiment contaminé. Nous avons proposé un modèle de calcul des flux nets annuels tenant compte de la variabilité de la concentration théorique à salinité nulle. Ainsi, les flux nets annuels dissous en Cd dissous varient de 3,8 t/an à 7,3 t/an entre 2001 et 2007. La comparaison avec les flux bruts montre que les flux nets sont toujours supérieurs aux flux bruts, excepté pour l'année 2003 caractérisée par la crue majeure cinquantennale du Lot de Décembre 2003, ayant véhiculé un stock important de particules contaminées (Coynel et al., 2007). Une grossière estimation, néanmoins importante pour les gestionnaires, suggère que le stock sédimentaire de Cd de la Gironde représente ~10 ans de flux nets actuels en Cd dissous et que notre modèle empirique de calcul des flux nets est valable pour cette prochaine décennie.

Suite à de cette caractérisation nous avons déterminé le comportement de V, U, Cu, Ni et Co dissous labile en fonction de différentes conditions hydrologiques pour la Gironde et pour la première fois sur l'estuaire de la Charente pour des conditions hydrologiques moyennes. Les ETM étudiés montrent des comportements similaires entre la Gironde et la Charente. Cadmium, Cu et Ni, présentent systématiquement un comportement additif qui est très prononcé pour Cd. Vanadium présente un comportement additif et devient conservatif dès que les débits dépassent  $500 \text{ m}^3/\text{s}$  sur l'estuaire de la Gironde. Uranium présente un comportement conservatif commun aux deux estuaires. Cobalt présente un comportement additif, soustractif ou double qui semble être le résultat d'une compétition entre les processus de désorption et d'adsorption, et qui serait tributaire de la charge en particules de l'estuaire de la Gironde.

L'étude à long terme du comportement des différents ETM sur l'estuaire de la Gironde était indispensable pour établir une méthode de calcul, afin d'estimer les flux nets dissous labiles annuels. La campagne effectuée sur l'estuaire de la Charente a permis de déterminer le comportement des ETM et de déterminer des concentrations théoriques dans le cas de comportements non conservatifs. Une première estimation des flux nets dissous expulsés par l'estuaire de la Charente directement dans la Baie de Marennes Oléron a été possible. Malgré un flux hydrique 10 fois moins important que la Gironde en 2006, la Charente présente des flux en V et U dissous qui sont seulement 4 et 8 fois inférieurs à ceux de la Gironde respectivement. La Gironde présente en revanche des flux en Cd et Cu 20 fois supérieurs à ceux de la Charente témoignant de la pollution chronique que connaît cet estuaire pour ces deux métaux. En Charente, malgré un débit interannuel moyen 5 fois plus faible que celui de l'Adour, les flux nets de Cd dissous sont plus de trois fois supérieures. Ceci montre que les flux en Cd de l'estuaire de la Charente ne sont pas négligeables et sont à considérer dans le bilan des apports à la zone littoral aquitaine.



---

## Chapitre 6 – Estimation des flux résiduels en ETM particulières : application à l'estuaire de la Gironde

---



# Chapitre 6. Estimation des flux résiduels en ETM particulaires : application à l'estuaire de la Gironde

---

## Introduction

Dans le chapitre précédent, l'étude du comportement à long terme des éléments traces métalliques dissous au sein de l'estuaire de la Gironde et l'application de la méthode de Boyle et al. (1974), ont permis de donner une estimation fiable des flux nets dissous exportés dans la zone littorale pour la période 2001-2007. Bien que la connaissance de ces flux en ETM dissous soit primordiale en raison de leur forte biodisponibilité, la majeure partie des flux en ETM se font principalement sous la forme particulaire. Alors que les métaux dissous sont transportés dans la colonne d'eau par des processus d'advection et de dispersion, les ETM particulaires sont déplacés avec les sédiments et sont donc gouvernés par la dynamique sédimentaire du système. Le transport des ETM particulaires dans la zone littorale va également être régulé par leur réactivité. Ces ETM particulaires seront susceptibles de représenter une source secondaire en ETM dans les cas où les conditions de salinité, de turbidité et redox viendraient à changer. L'estimation des flux en ETM particulaires exportés dans la zone littorale est beaucoup plus complexe puisque leur association aux particules estuariennes va jouer sur leur temps de résidence, leur stockage dans l'estuaire ou leur expulsion en fonction des conditions hydrologiques. Par conséquent, l'estimation des flux nets résiduels en ETM particulaires nécessite la connaissance des flux résiduels en MES expulsées dans la zone côtière (Ludwig et Probst, 1998). Dans ce chapitre, nous proposons une méthode directe in situ de mesure des flux instantanés de MES et de métaux particulaires à l'embouchure de la Gironde, par couplage de mesures courantologiques et de prélèvements géochimiques pendant un cycle de marée. Par intégration des courants sur l'ensemble du cycle de marée nous proposons une estimation du flux résiduel de MES et de métaux particulaires expulsés par la Gironde. Dans un premier temps nous présentons une revue bibliographique des méthodes utilisées pour estimer la masse de particule expulsée par la Gironde. Nous présentons ensuite l'avantage de la mesure ADCP pour mesurer les flux hydriques. A travers nos différents résultats qui traitent de l'évolution des flux hydriques, des concentrations en MES et des métaux particulaires lors d'un cycle tidal, nous proposons pour

finir un bilan annuel de l'expulsion des MES et des métaux particuliers par l'estuaire de la Gironde.

## **6.A Expulsions des MES estuariennes : bilan des méthodes**

L'expulsion des particules Girondines au large de l'embouchure a été reportée depuis très longtemps puisque Leveque en 1936 et Glangeaud en 1938 avaient remarqué que pour certaines périodes de l'année, les eaux à l'embouchure de la Gironde étaient très turbides. Plus récemment Allen et Castaing (1973) avaient montré, par le biais de mesures de courant et de lâchers de perches dérivantes, qu'il existait un flux résiduel de particules en suspension vers le large, essentiellement en période de vives eaux et de crues. Ces observations ont été complétées par une analyse par télédétection (Castaing et al., 1979) qui a confirmé ces premières observations montrant un cheminement des particules vers le large avec des directions préférentiellement orientées vers l'Ouest et le Nord.

Au-delà de ces observations, l'estimation quantitative des flux de matières en suspension expulsées au large de l'embouchure de la Gironde est beaucoup plus compliquée. En effet, que ce soit pour la Gironde ou pour n'importe quel autre système estuarien ou deltaïque, l'estimation des flux résiduels est très complexe puisque la dispersion des MES dépend fortement des conditions hydrologiques et météorologiques propres au système considéré (Wolanski et al., 1996 ; Castaing et al., 1999 ; Islam et al., 2002). De plus, la marée induit un mouvement oscillatoire des masses d'eau et du stock de MES associées qui sera plus ou moins variable selon les débits, les coefficients de marée et les vents. Ainsi, il est très difficile d'estimer le stock de particules qui est susceptible de ne plus être repris dans l'estuaire après avoir été expulsé lors du jusant. Jouanneau (1980) stipulait, d'après les données de Feral (1973) et de Castaing et al. (1975), que dans le bas estuaire l'estimation des débits solides résiduels en suspension lors d'une marée était quasi impossible. Plusieurs méthodes alternatives ont alors été proposées comme le traçage radio-isotopique par exemple. Ainsi, Sauzay et al. (1975) ont proposé une estimation globale de 0,6 Mt/an de MES expulsées par l'estuaire de la Gironde. Une seconde méthode de calcul consiste à soustraire aux apports moyens annuels la sédimentation annuelle continentale (Allen et al., 1976 ; Castaing et Froidefond, 1978). Ces calculs présentaient de trop grandes approximations, que ce soit pour les taux de colmatage de l'estuaire, pour les apports fluviaux ou bien la part des apports fluviaux dans les dépôts estuariens. En effet, les résultats montraient que pour 1976 les flux expulsés étaient quasi nuls (Castaing et Froidefond, 1978). Jouanneau (1980) a alors

proposé une nouvelle estimation des expulsions en particules en tenant compte du stock estuarien qui avait été négligé. En effet celui-ci joue un rôle régulateur dans le transit des MES puisque ce sont les MES estuariennes qui sont expulsées et non directement les suspensions fluviales. De ce fait, même lors de faibles apports fluviaux, des particules en suspension sont expulsées par l'estuaire appauvrissant alors le stock estuarien lors de ces périodes et inversement lors d'importants apports en MES continentales. Cette méthode d'estimation s'appuyait sur le caractère discontinu de ces expulsions, qui se produisent essentiellement lorsque trois conditions sont réunies simultanément, à savoir de forts débits fluviaux, des marées de vives eaux et une position aval du bouchon vaseux (Jouanneau 1980). Cette étude statistique s'appuyait sur le fait qu'une crue mettait entre 10 et 20 jours pour se propager de La Réole à l'embouchure (Allen et al., 1973 ; Castaing et Jouanneau, 1979 ; Jouanneau, 1980), que le bouchon vaseux était en position aval en fonction des conditions hydrologiques précédentes (Allen, 1972 ; Castaing et Jouanneau, 1979) et que lors d'une crue en période de vives eaux, les flux de MES exportés étaient de 30 000 t/jour (estimation par télédétection et mesures, Castaing et al., 1979). Ainsi, Jouanneau (1980) a estimé que les expulsions annuelles de la Gironde étaient comprises entre 0,45 et 1,5 Mt par an.

Ces résultats restent toutefois très approximatifs et ont laissé depuis place à de nouvelles méthodes dans la détermination des expulsions en particules estuariennes. Deux méthodes sont de nos jours utilisées : la première fait appel à l'analyse de données satellitales pour caractériser l'étendu des panaches turbides (Froidefond et al., 1998, 1999 ; Doxaran et al., 2006). La correspondance entre les concentrations en MES mesurées in-situ et les luminances des images satellites permet alors de quantifier les MES situées au large de l'embouchure pour des images d'archives. Cette méthode est une très bonne alternative surtout pour définir l'étendu et l'orientation des panaches mais présente l'inconvénient de ne traiter que des MES localisées en surface et non sur toute la colonne d'eau, rendant difficile l'estimation du volume de MES expulsé. La seconde méthode couramment utilisée aujourd'hui est la modélisation des transports sédimentaires par le biais de modèles hydro-sédimentaires 2D ou 3D (Lazure et Jegou, 1998). Ces méthodes s'appuient sur des équations primitives permettant de définir des courants en tenant compte de différents forçages comme la marée, la houle et la bathymétrie. Ces modèles s'appuient sur des mesures in-situ (Hermida et al., 1998) mais demandent surtout d'être validés par des mesures de terrain plus poussées. Ils permettent surtout de comprendre quand et comment sont véhiculés les MES dans la zone littorale et quelles sont leur directions préférentielles. Ces méthodes sont probantes mais demandent

encore beaucoup de travaux pour pouvoir déterminer avec fiabilité la quantité de MES expulsées par l'estuaire de la Gironde.

A la vue de ces différentes méthodes, nous avons voulu obtenir de façon la plus directe possible les flux de MES et de contaminants métalliques particuliers véhiculés lors d'un cycle de marée et déterminer dans la mesure du possible un flux résiduel de métaux particuliers expulsés lors de ce cycle de marée. Il nous fallait alors trouver une méthode nous permettant de mesurer les flux hydriques à l'embouchure pour des conditions hydrologiques, des coefficients de marée et des directions de vents contrastés.

## **6.B Une méthode directe de quantification des flux hydriques : la mesure ADCP**

Les ADCP (Acoustic Doppler Current Profilers) sont devenus depuis quelques années des outils indispensables dans la mesure des courants en milieux estuariens et dans les environnements côtiers (e.g. Wewetzer et al., 1999). En effet, ces instruments permettent d'obtenir des vitesses de courants en trois dimensions. Au départ, ces instruments avaient été mis en place pour les compagnies pétrolières au niveau des plateformes off-shore puis ils ont surtout été utilisés par les Etats-Unis pour les environnements côtiers et les estuaires. Conventionnellement, la mesure des courants dans les estuaires était une combinaison de l'utilisation de plusieurs courantomètres sur différentes embarcations et pour différentes profondeurs (typiquement pour la surface, le milieu de la colonne d'eau et le fond). Ces mesures permettaient seulement d'obtenir les composantes horizontales des vitesses de courants (Williams, 1997). Les ADCP permettent de mesurer des profils de courants dans les trois dimensions sur toute la colonne d'eau par l'utilisation de trois transducteurs. Ainsi la colonne d'eau est divisée en segments uniformes qui sont appelés cellules. Chaque cellule est comparable à une mesure simple de courant. La hauteur de chaque cellule est déterminée par l'utilisateur lors de la configuration de l'acquisition des données et dépend également de la fréquence de l'appareil utilisé.

Les ADCP peuvent être utilisés de différentes manières, que ce soit fixés à un navire ou bien à un ponton, en position fixe au fond de l'eau ou bien encore fixés à un dériveur trainé derrière un navire. L'utilisation de l'ADCP associé à un GPS permet de mesurer les vitesses de courants le long d'un transect d'une rivière ou d'un estuaire et permet de calculer le débit de la section mesurée. En déplaçant l'ADCP avec une vitesse la plus constante possible, la section est définie par des cellules dont la largeur est dépendante de la vitesse de déplacement

et du temps d'acquisition. Ainsi, la section est définie par une multitude de cellules de surfaces connues pour lesquelles nous connaissons la direction et la vitesse moyenne. Chaque cellule représente une fraction du débit mesuré. Cette utilisation de l'ADCP permet de déterminer des débits pour les sections de différents systèmes et sont largement utilisés pour mesurer les débits (e.g. Simpson et Oltmann, 1993 ; Guyot et al., 1995 ; Oberg et Fisk, 1995 ; Admiraal et Demissie, 1996 ; Calleda et al., 2000 ; Gonzalez Castro et al., 2002 ; Cheng et Gartner, 2003 ; Muste et al., 2004a ; Villar et al., 2006 ; Le Coz et al., 2007 ; Gonzalez Castro et Muste, 2007). Le débit mesuré sera une moyenne sur le temps qu'aura pris l'ADCP pour traverser d'une rive à l'autre. L'incertitude sur la mesure ADCP reste un problème majeur puisque c'est la répétition des mesures qui permet de définir l'incertitude de la mesure du débit. Dans notre cas, il est impossible de déterminer l'incertitude de la mesure puisque nous nous trouvons à l'embouchure d'un estuaire au niveau duquel les débits évoluent en fonction de la marée. Plusieurs travaux ont été réalisés pour connaître les incertitudes de la mesure ADCP (Muste et al., 2004b ; Gonzalez Castro et Muste, 2007) et dans le but de développer de logiciels permettant de corriger la mesure.

## **6.C Estimation des flux de matières en suspension et des métaux associés**

### **6.C.1 Utilisation du signal ADCP dans la détermination de la charge en particules**

Bien que son utilisation ait été mise en place au départ pour la mesure des débits et le jaugeage des cours d'eau, l'ADCP présente l'avantage d'utiliser la rétrodiffusion des ondes ultrasonores sur les particules en suspension dans l'eau permettant de convertir l'intensité du signal reçu en concentration MES. Cette conversion du signal acoustique rétrodiffusé en une charge MES est très complexe à mettre en place puisque l'intensité de l'écho rétrodiffusé va dépendre des propriétés de l'eau (température, coefficient d'absorption), de l'ADCP lui-même (fréquence, mode de mesure, appareil) et des matières en suspension (granulométrie, concentration, propriétés acoustiques). Les techniques d'inversion de l'intensité acoustique en concentration en matières en suspension demandent une densité importante de points de calage pour la mesure directe de la concentration. De la même manière que pour l'estimation de l'incertitude de la mesure de débit, les mesures effectuées lors d'un cycle de marée s'effectuent en présence de particules de qualité différente puisqu'elles seront plutôt

« organiques » lors du flot et plutôt « terrigènes » lors du jusant. Cette différence de qualité de particules à cet endroit du système fait qu'il est difficile de calibrer le signal acoustique pour le convertir en charge MES pour un cycle complet de marée. En revanche plusieurs études (e.g. Reichel et al., 1993 ; Guyot et al., 1998 ; Filizola et Guyot, 2004 ; Gao et al., 2008) tentent de convertir ce signal pour déterminer directement les concentrations en MES à partir du signal ADCP dans le but de déterminer les flux instantanés de particules. En général, le principe consiste à utiliser la relation qu'il existe entre la charge en MES mesurée sur site et le signal reçu par l'ADCP. Le signal utilisé pour cette calibration est appelé SNR (Signal to Noise Ratio) et correspond au rapport signal sur bruit du signal reçu (dB) par rapport au bruit ambiant. Pour la mission Gimercad 4 (octobre 2007), nous avons tenté de calibrer le signal lors d'une radiale sur l'estuaire de la Gironde en réalisant des prélèvements de MES correspondant aux cellules mesurées par l'ADCP (Figure 6 - 1).

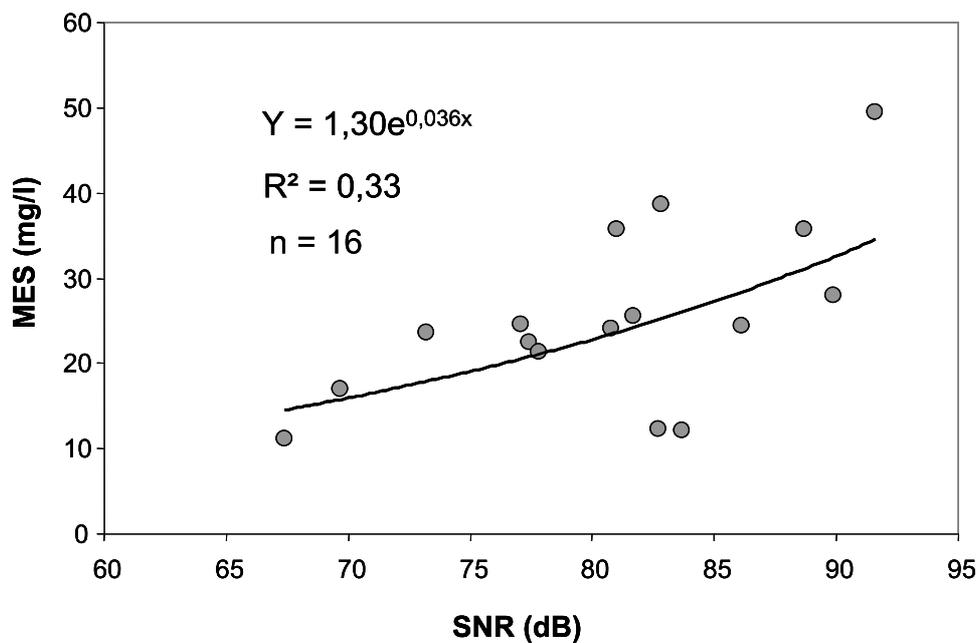


Figure 6 – 1 : Représentation de la relation entre la charge en MES (mg/l) et le rapport signal sur bruit (SNR, en dB).

Ces premiers résultats sont encourageants mais montrent que la relation n'est pas clairement établie entre la charge en particules et le rapport signal sur bruit avec un coefficient de corrélation assez faible ( $R^2 = 0,33$ ). La qualité de cette relation semble trouver plusieurs explications puisque d'une part le nombre d'échantillons n'est pas suffisamment élevé et d'autre part la gamme des concentrations en MES rencontrées durant cette manipulation est peu variable et faible (10 à 50 mg/l). De plus, de récentes études dans l'unité de recherche

Hydrologie et Hydraulique du Cemagref à Lyon (Le Barbu, 2008) ont montré que la calibration du signal pour obtenir une charge en MES demandait une multitude de précautions et de calages différents. En effet, ces travaux suggèrent d'éviter au maximum les bulles d'air, que les particules rencontrées soient le plus homogènes possible, que le bruit de l'embarcation soit le plus faible tout en sachant que les conditions optimales seraient des mesures réalisées avec le moteur coupé, ce qui est impossible sur un estuaire. Ces travaux recommandent également de réaliser ces calibrations avec de forts gradients de concentration pour caler les coefficients S et Ks de l'équation permettant d'inverser le signal sous SediView (logiciel d'inversion du signal). L'équation étant sous la forme :

$$N_i = S \log_{10}(M) + K_s$$

Avec  $N_i$  qui représente le niveau du signal reçu corrigé des pertes par transmission (dB) et M qui représente la charge MES. De plus, ils stipulent de réaliser systématiquement une mesure granulométrique des échantillons, de la densité du sédiment et de la température de l'écoulement. Sachant que l'estimation de la charge en MES à partir du signal de l'ADCP requiert un travail bien spécifique de calibration et que nos méthodes d'acquisition sont réalisées en présence d'une embarcation motorisée, avec des particules de qualité différente, nous avons décidé de déterminer les flux de MES par une méthode plus conventionnelle.

### 6.C.2 Couplage de la mesure ADCP avec les prélèvements de MES

Pour estimer les flux de matières en suspension nous avons opté pour la réalisation de mesures de courants à l'embouchure de la Gironde et de prélèvements d'échantillons en cinq points de la radiale pour la surface, le milieu et le fond de la colonne d'eau. Ainsi, entre chaque radiale de mesure de courant nous avons effectué des prélèvements de MES (15 points par radiale). Les résultats des concentrations en MES sont extrapolées linéairement entre les points et dans le temps pour associer une valeur MES à chaque « cellule » dont on connaît le débit. L'obtention du flux de matière en suspension au moment du cycle de marée est égal à :

$$Q_s = \sum_i^n q_i \text{MES}_i$$

Avec  $Q_s$  le flux de matières en suspension (mg/s), n le nombre de cellules de la radiale mesurée,  $q_i$  le débit de chaque cellule i ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) et MES la concentration en MES de chaque cellule i (mg/l).

### 6.C.3 Estimation des flux en ETM particulaires

Lors des prélèvements des particules en suspension, nous avons procédé à l'analyse de la composition en ETM total des particules que nous avons récupérées sur des filtres en téflon® de 0,45 µm. De la même manière que pour la charge en particules nous avons extrapolé les concentrations en ETM particulaire de façon à obtenir une concentration métallique pour chaque cellule. Ainsi, les flux de métaux particulaires à un moment de la marée sont égaux à :

$$Q_{M_p} = \sum_i^n q_i MES_i M_{p_i}$$

Avec  $Q_{M_p}$  représentant le flux total de l'élément trace métallique particulaire considéré (g/s) et  $M_{p_i}$  la concentration métallique particulaire (mg/kg) de chaque cellule de mesure ADCP.

## 6.D Flux Hydriques à l'embouchure de la Gironde durant un cycle tidal

Nous avons voulu estimer de façon fiable les flux de MES et des métaux traces particulaires lors d'un cycle tidal et déterminer un flux résiduel en ETM particulaires pour différentes conditions (débits, vents, coefficients de marée). Aucune donnée ne fait état de gradients/flux de concentrations métalliques particulaires verticales, latérales et temporelles à l'embouchure de la Gironde. Or il est nécessaire de les connaître pour quantifier leurs transports à l'extérieur comme à l'intérieur de l'estuaire. Sachant que la mesure ADCP de la rive gauche à la rive droite de l'embouchure de la Gironde au niveau du Verdon demande environ 45 minutes, nous avons réalisé entre 7 et 8 radiales de courant lors du cycle tidal, et 7 à 8 radiales intercalées pour les prélèvements de MES (mesure des concentrations MES et analyse de la composition géochimique) en cinq points de la radiale, pour la surface, le milieu et le fond de la colonne d'eau.

### 6.D.1 Flux hydriques : précision de la mesure

Les mesures ADCP effectuées entre le Verdon en rive gauche et la pointe de Suzac en rive droite présentent plusieurs difficultés dans l'estimation de l'erreur effectuée sur la mesure. La première concerne la distance de la radiale mesurée puisque la distance entre la rive gauche et droite à cet endroit de l'estuaire est d'environ 5000 m, ce qui est un challenge pour réaliser une radiale correcte en terme de navigation. Sur cette distance, la réalisation d'une radiale correcte (rectiligne, avec une vitesse la plus constante possible) demande une maîtrise parfaite du navire dans des conditions qui sont très turbulentes. Ainsi, la réalisation de la radiale elle-même est déjà une source d'erreur. La deuxième source d'erreur correspond aux extrapolations qui sont faites pour les débits le long des berges, au fond et en surface (cf. Chapitre 3). Une troisième source d'erreur de la mesure du débit vient de la direction des courants qui n'est pas toujours perpendiculaire à la radiale pour toutes les séries de mesure durant le cycle de marée. Toutes ces sources d'erreur sont difficilement quantifiables, toutefois la réalisation d'un maximum de radiales permet de déterminer une valeur moyenne avec un écart type de la mesure. Or, l'évolution de la marée associée à une distance importante ne permet pas de réaliser plusieurs séries de mesures identiques. Ainsi, nous avons au préalable réalisé des essais de reproductibilité sur la partie fluviale de l'estuaire de la Gironde pour déterminer l'erreur réalisée sur une mesure ADCP. Ces mesures ont été réalisées sur une radiale plus petite (400 m) et ont montré une très bonne reproductibilité. La mesure moyenne du débit était de  $1237 \text{ m}^3/\text{s}$  avec une erreur relative de 3% ( $n = 6$ ). Cette très bonne reproductibilité de la mesure suggère que les résultats sont précis mais la difficulté majeure réside dans la comparaison entre les différentes radiales lors d'un cycle et entre les missions. Bien que les radiales effectuées soient réalisées à partir des mêmes points de départ et d'arrivée, la surface de la section mesurée est variable en raison des variations de la topographie du fond mais surtout de la hauteur d'eau (marée, vent). **Toutefois, les surfaces des radiales obtenues pour un même cycle tidal diffèrent de seulement 3 à 8% en relation avec le coefficient de marée (35 et 90 respectivement) et de seulement 6 % entre les différentes campagnes (Figure 6 - 2), pour une surface moyenne de  $90\,730 \text{ m}^2$ , ce qui est très satisfaisant.**

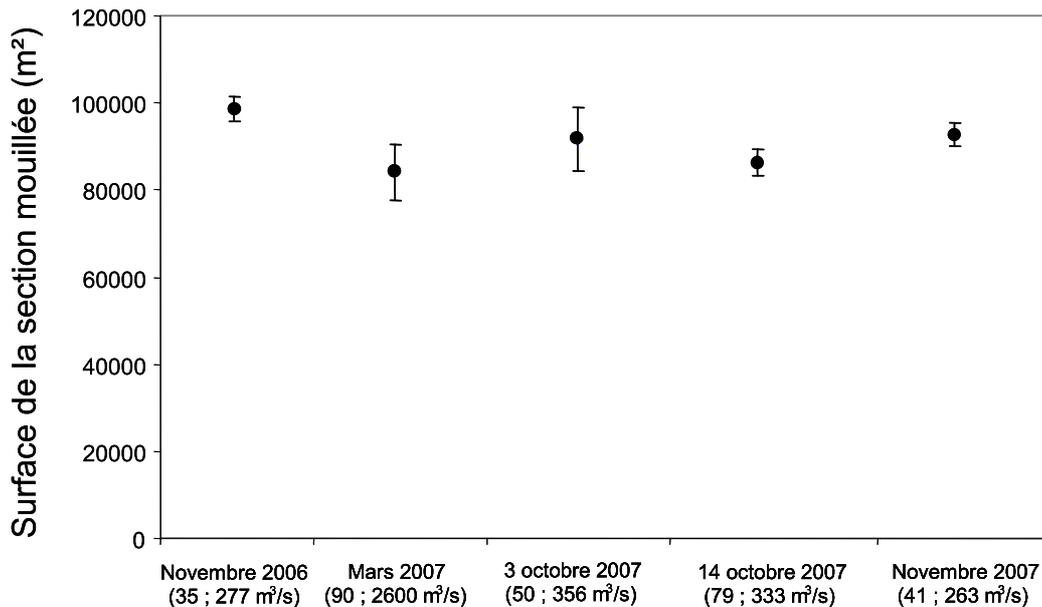


Figure 6 – 2 : Moyennes et écart-types des surfaces de la section mouillée mesurée pour chacun des cinq cycles de marée.

### 6.D.2 Vitesses et directions des courants à l'embouchure de la Gironde

Les Figure 6 - 3 à Figure 6 - 7 reportent les vitesses absolues des courants sur toute la section de la radiale ainsi que les directions et les intensités moyennes en fonction des différents moments de la marée, pour les cinq campagnes effectuées.

Pendant la première campagne en novembre 2006 (Figure 6 - 3), les débits de la Gironde étaient très faibles ( $277 \text{ m}^3/\text{s}$ ) et le coefficient de marée très bas (35). Nous notons que lors du début du flot il existe encore un courant résiduel de jusant localisé en surface (courant de densité) et plutôt localisé en rive droite avec des vitesses de courants de surface supérieures à 1 m/s. En dessous de cette couche de surface, les vitesses sont quasi nulles. Ensuite, le flot s'établi plutôt au centre du chenal avec des vitesses qui dépassent à peine les 1 m/s puis décroissent jusqu'à l'étale de haute mer. Au début du jusant, le courant commence à s'établir en surface puis sur toute la colonne d'eau et surtout en rive droite avec des vitesses beaucoup plus importantes que le flot, les vitesses de courant atteignant près de 2 m/s.

Pour la campagne réalisée lors d'une crue ( $2600 \text{ m}^3/\text{s}$ ) en mars 2007 (Figure 6 - 4) et pour un coefficient important (90), nous remarquons qu'à l'étale de basse mer, les courants sont toujours dirigés vers l'aval avec des vitesses très élevées ( $>2 \text{ m/s}$ ) sur la rive gauche. Ceci témoigne sans doute de l'impact de la crue sur la vitesse des courants à l'étale de basse mer. Au début du flot, les courants semblent se mettre en place sur la rive droite puis s'établissent au centre de la radiale avec des vitesses très importantes ( $2,2 \text{ m/s}$ ) pour

s'essouffler par la rive gauche. Le jusant commence à se mettre en place par la rive droite puis accélère (2 m/s) en milieu de chenal.

Lors des trois campagnes suivantes réalisées en octobre et en novembre 2007, les débits sont sensiblement identiques (356, 333 et 263 m<sup>3</sup>/s) mais les coefficients sont différents (50, 79 et 41). Pour ces trois conditions, nous remarquons que les vitesses de courant sont en général plus fortes lorsque les coefficients sont plus importants. Ce résultat confirme que les masses d'eau mises en jeu dans l'échange entre la zone côtière et l'estuaire sont beaucoup plus importantes lors des vives eaux que pendant les mortes eaux. Pour la mission du 3 octobre 2007 (Figure 6 - 5, coefficient de 50), nous constatons que les vitesses de courant sont plus importantes lors du flot que lors du jusant. De plus, les courants sont localisés sur toute la section lors du flot alors qu'ils sont surtout importants en surface lors du jusant témoignant d'un courant de densité. Pour la mission du 14 octobre 2007 (Figure 6 - 6, coefficient de 79), les courants semblent également plus importants lors du flot que lors du jusant avec des vitesses supérieures à la mission précédente. Pour la mission de novembre 2007 (Figure 6 - 7, coefficient 41), les vitesses sont beaucoup moins importantes que pour les deux missions précédentes avec des vitesses maximum localisées dans le chenal lors du flot alors qu'elles sont localisées en surface lors du jusant.

**Ces résultats de mesure de courants lors de plusieurs cycles tidaux confirment que les vitesses maxima de courant sont plus élevées lors des vives eaux et plus faibles lors des mortes eaux (Port Autonome de Bordeaux). Ces résultats ainsi que les ordres de grandeur des vitesses confirment que les mesures effectuées sont correctes. Ces toutes nouvelles séries de mesures montrent qu'en général le flot semble s'établir dans le centre du chenal alors que le jusant montre des vitesses maximum plutôt localisées en surface, excepté lors de la crue pour laquelle le courant est important même en profondeur.**

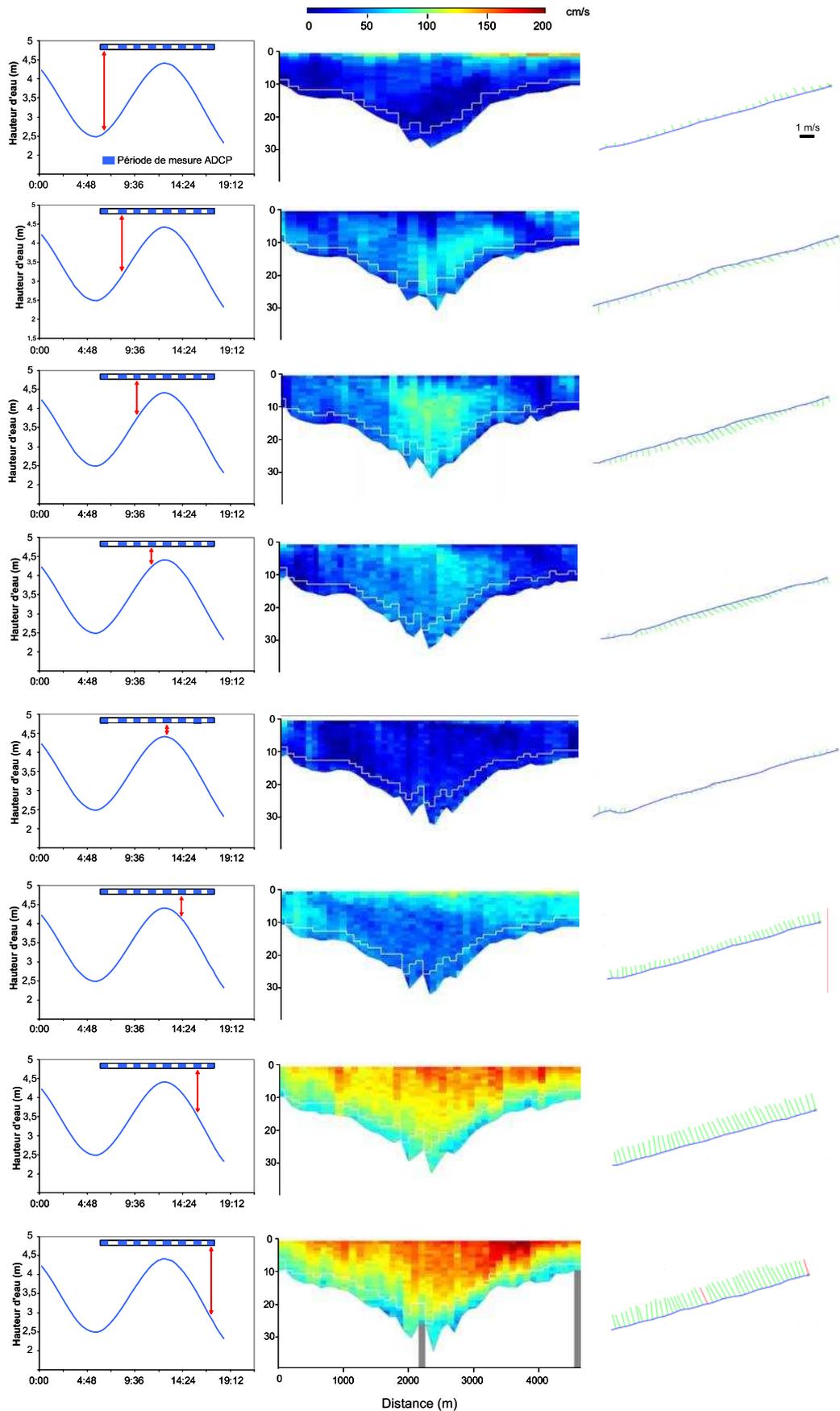


Figure 6 - 3 : Vitesses et direction des courants lors du cycle de marée du 14 novembre 2006 (Coefficient 35, 277 m<sup>3</sup>/s).

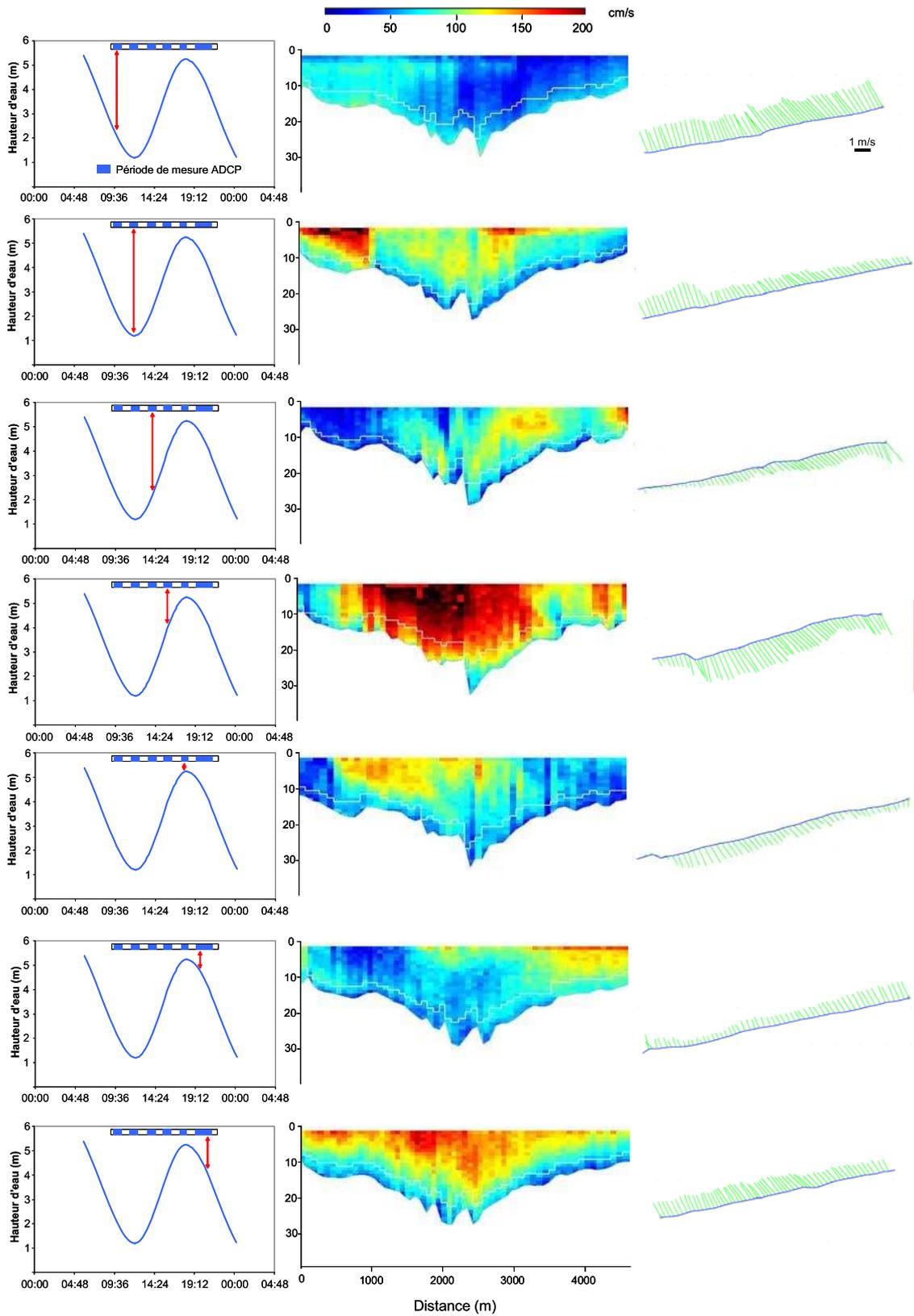


Figure 6 - 4 : Vitesses et direction des courants lors du cycle de marée du 5 mars 2007 (Coefficient 90, 2600 m<sup>3</sup>/s).

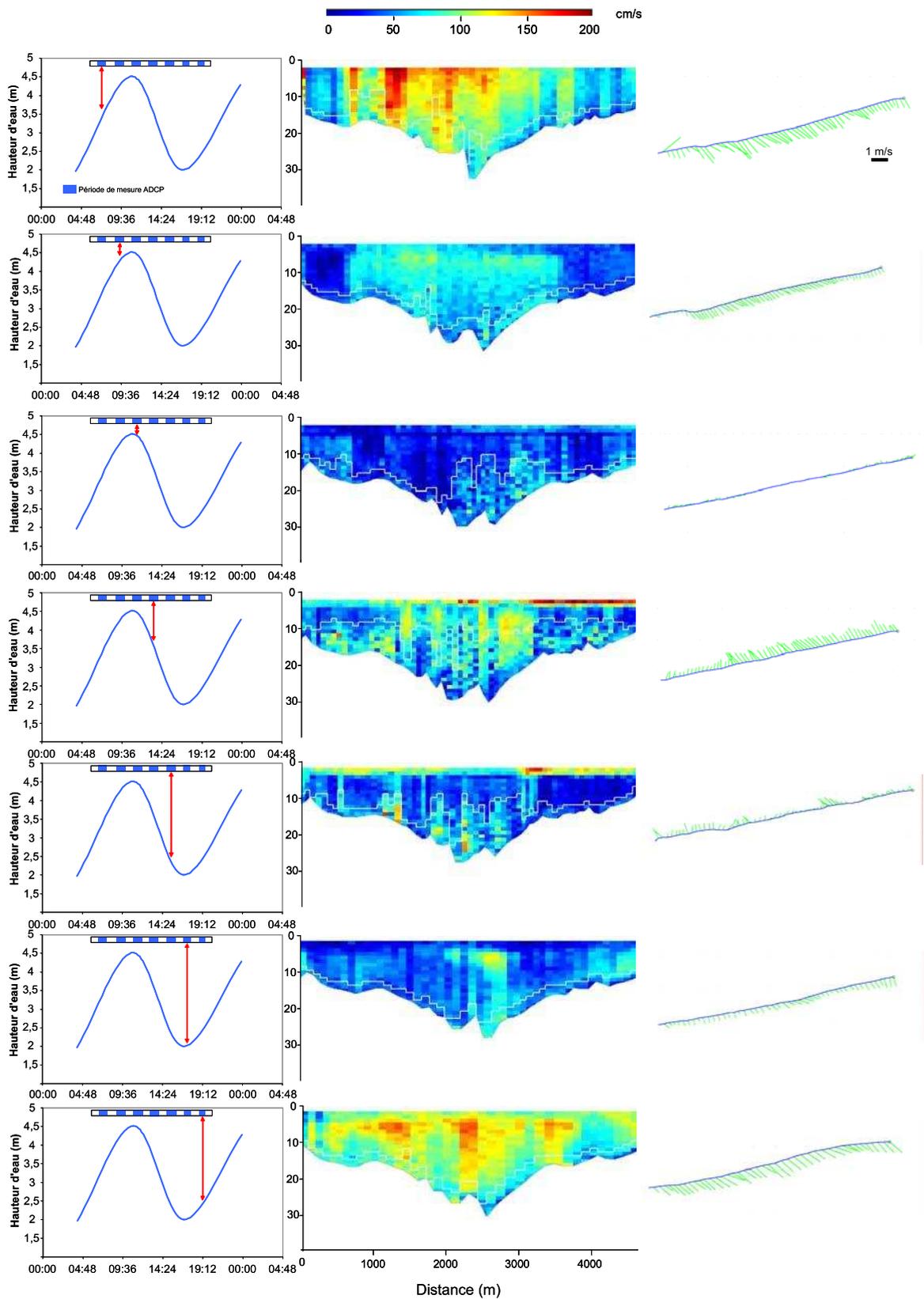


Figure 6 - 5 : Vitesses et direction des courants lors du cycle de marée du 3 octobre 2007 (Coefficient 50, 350 m<sup>3</sup>/s).

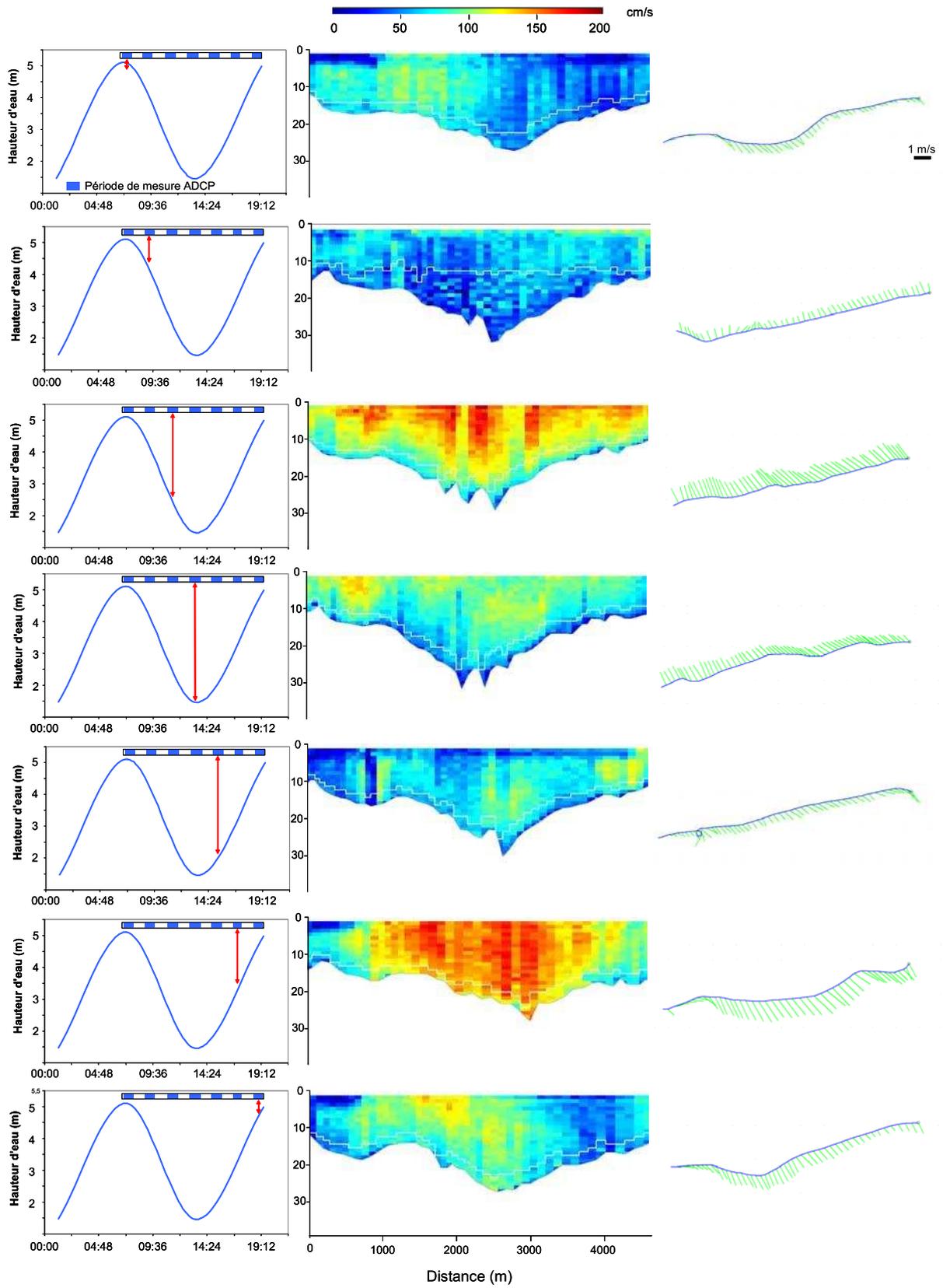


Figure 6 - 6 : Vitesses et direction des courants lors du cycle de marée du 14 octobre 2007 (Coefficient 79, 333 m<sup>3</sup>/s).

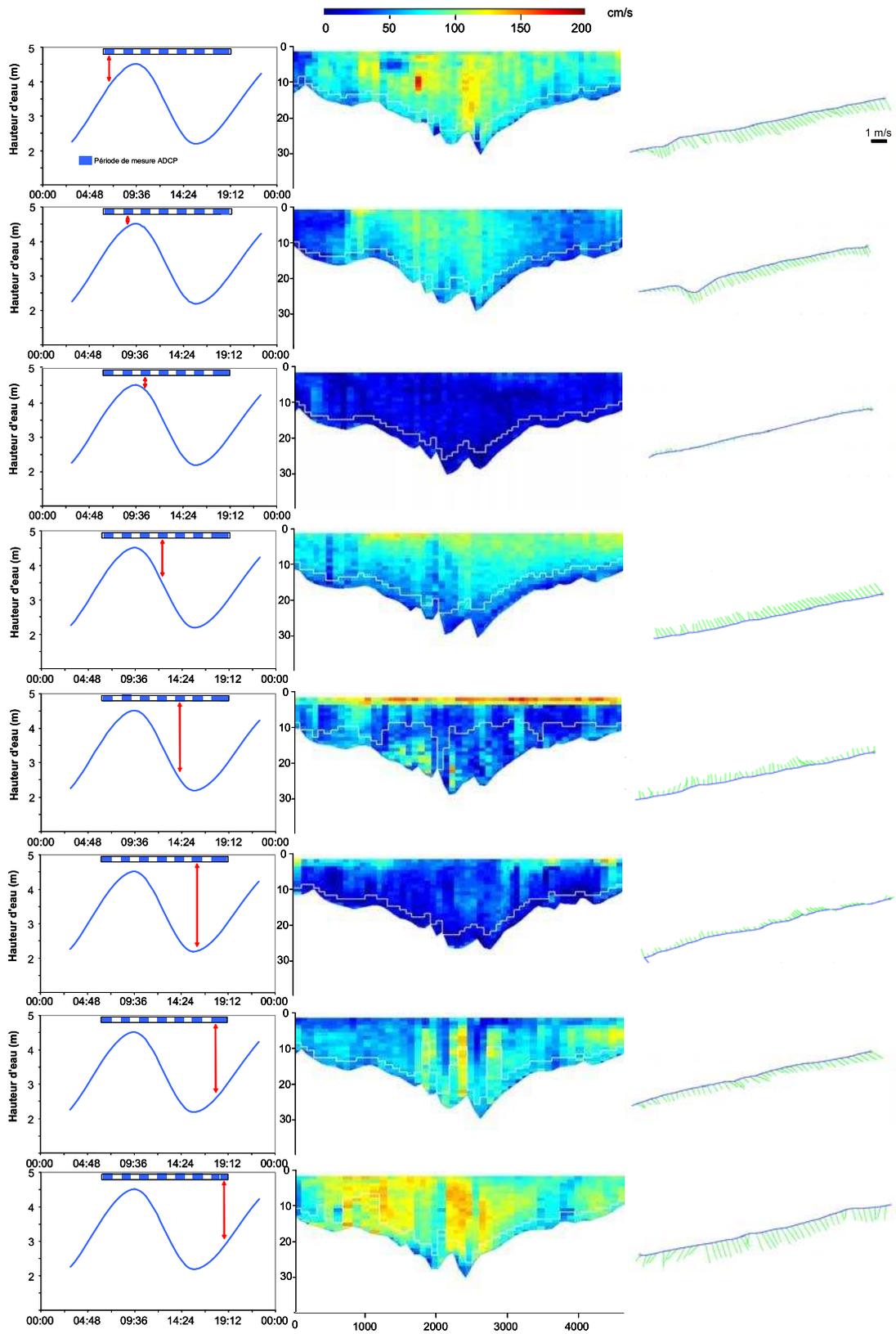


Figure 6 - 7 : Vitesses et direction des courants lors du cycle de marée du 17 novembre 2007 (Coefficient 41,  $263 \text{ m}^3/\text{s}$ ).

### 6.D.3 Débits instantanés : évolution en fonction du cycle tidal

Les débits instantanés sont calculés comme la somme des débits de chaque cellule du profil mesuré ainsi que des extrapolations réalisées pour les berges, le fond et la zone de surface. Sachant que le temps nécessaire pour réaliser une radiale de mesure ADCP demande environ 50 minutes, les débits instantanés obtenus représentent une moyenne des débits instantanés durant les 50 minutes du cycle tidal. La Figure 6 - 8 représente les débits instantanés en fonction du cycle tidal pour les différentes conditions hydrologiques échantillonnées.

Nous constatons pour les différentes campagnes que les débits instantanés évoluent en parallèle avec l'heure de la marée. Aux alentours des étales de basse et haute mer, les débits instantanés sont assez faibles comme par exemple à l'étales de PM le 14 novembre 2006, pour laquelle le débit instantané est de  $1884 \text{ m}^3/\text{s}$ , c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les débits de la Gironde (Débit interannuel moyen de  $1100 \text{ m}^3/\text{s}$  ; Schäfer et al., 2002). Lorsque le jusant se met en place, les débits instantanés augmentent pour atteindre des débits de plus de  $141\,000 \text{ m}^3/\text{s}$  lors de la crue en mars 2007 puis diminuent en fin de jusant. De la même manière le flot augmente après l'étales de basse mer pour atteindre des débits instantanés supérieurs à  $113\,000 \text{ m}^3/\text{s}$  lors de la crue de mars 2007. Pour toutes ces missions, l'évolution des débits instantanés se cale avec l'heure de la marée à savoir des débits plus importants en milieu de flot ou de jusant et des débits plus faibles lors des étales de marée. Ces débits instantanés montrent qu'à cet endroit de l'estuaire les masses d'eau mises en jeu peuvent être près de deux ordres de grandeurs supérieures au débit moyen de l'estuaire de la Gironde ( $1100 \text{ m}^3/\text{s}$ ).

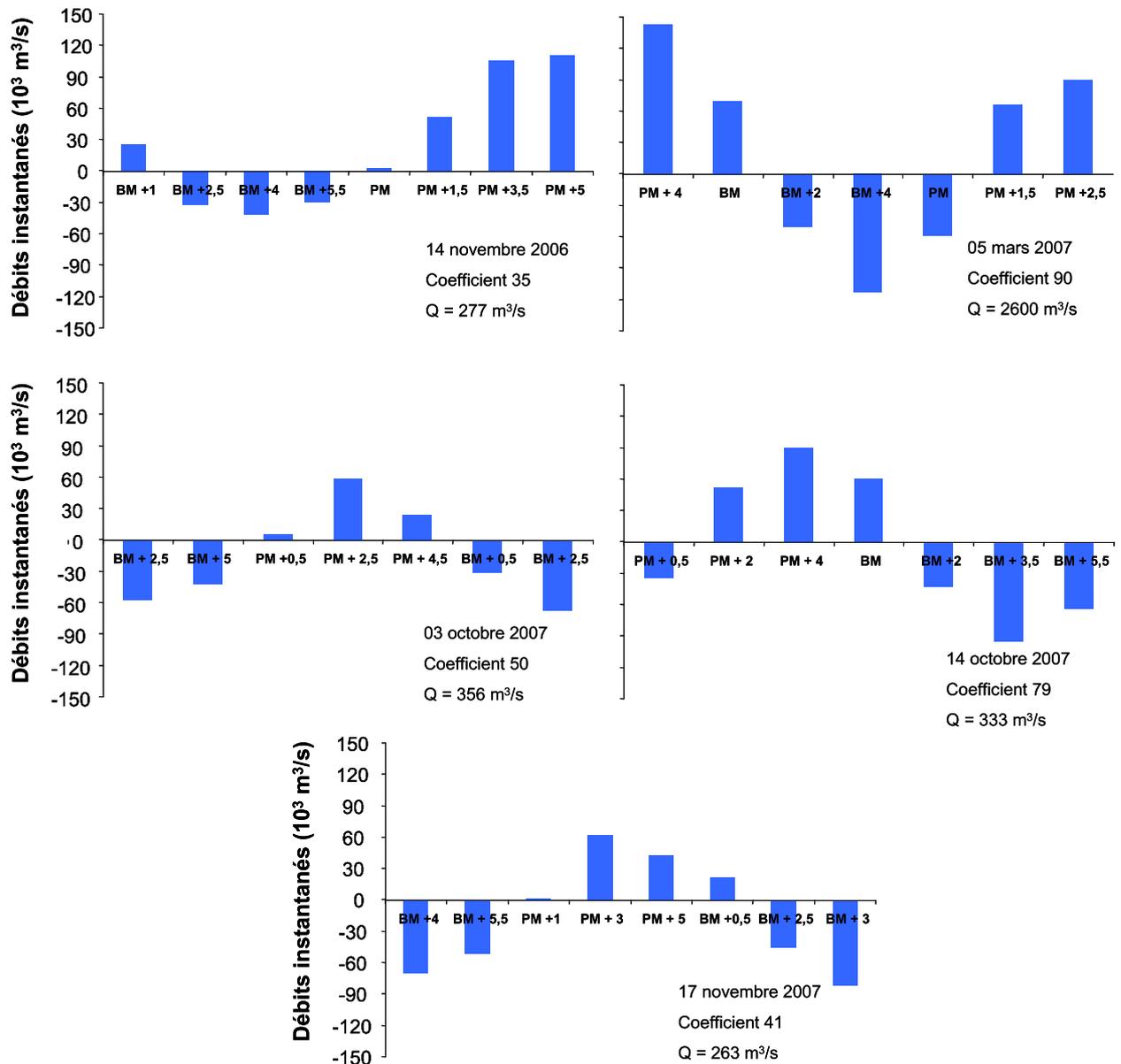


Figure 6 - 8: Débits instantanés de l'estuaire de la Gironde entre Port Bloc et la Pointe de Suzac pour différents instants du cycle tidal et pour différentes conditions hydrologiques. Les flux positifs correspondent aux flux durant le jusant et les flux négatifs correspondent aux flux durant le flot. Les horaires sont donnés en heures après la pleine mer (PM) et basse mer (BM).

Ces résultats permettent de dire que les débits de la Gironde n'auront pas d'impact majeur sur les échanges hydriques à ce niveau de l'estuaire en comparaison avec l'influence de la marée. Bien que le nombre de campagnes soit limité, les maxima de débits lors du flot et du jusant sont bien corrélés avec les coefficients de marée (Figure 6 - 9). Ceci suggère que le cycle des vives eaux et mortes eaux jouent un rôle prépondérant dans les échanges hydriques à l'embouchure de la Gironde par rapport au rôle joué par le débit de la Gironde.

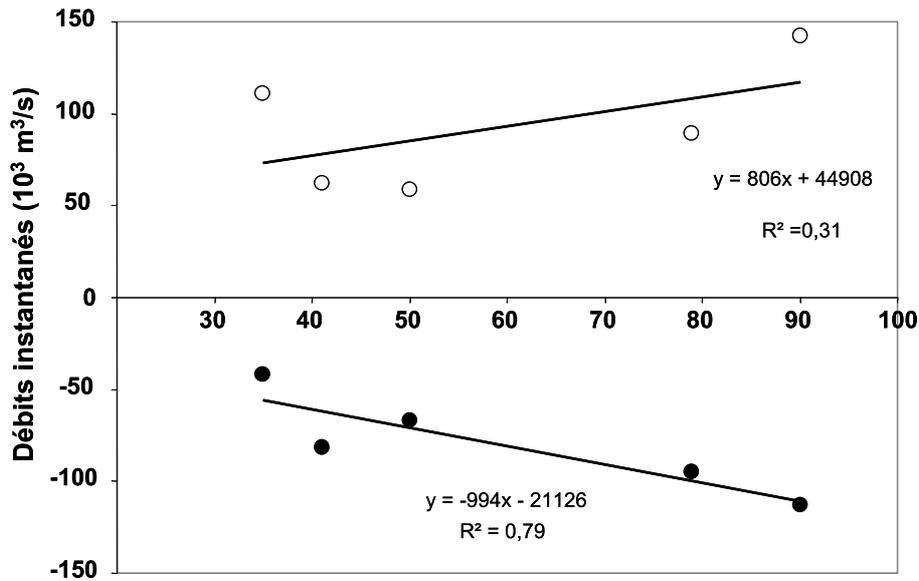


Figure 6 - 9: Distribution des débits instantanés maximums lors du flot (noir) et du jusant (blanc) des différentes campagnes en fonction du coefficient de marée.

## 6.E Evolution des concentrations en MES à l'embouchure de la Gironde pendant un cycle tidal

Doxaran et al. (2009) ont reporté la variation de la charge MES pendant un cycle tidal, par le biais d'images satellites, mais sur la partie centrale de l'estuaire à Pauillac. Sur la partie aval de l'estuaire, nos résultats sont les premiers à montrer l'évolution de la charge en particules en fonction du cycle tidal et différents coefficients de marée. Nous avons obtenu quatre campagnes avec des conditions hydrologiques sensiblement similaires et faibles, à savoir des débits compris entre 263 et 356 m<sup>3</sup>/s. En revanche, la campagne de mars 2007 a été réalisée lors d'une crue avec un débit de 2600 m<sup>3</sup>/s. Lors des cinq campagnes les concentrations moyennes en MES sont en général décroissantes du fond vers la surface (Figure 6 - 10). Ces différences de concentrations témoignent de la décantation des particules les plus denses qui se retrouvent plus en profondeur et de la remise en suspension de particules plus sableuses au fond de la colonne d'eau. En étiage (4 missions) nous notons que les concentrations moyennes en surface, au milieu et au fond sont toujours inférieures à 200 mg/l. Les campagnes du 14 novembre 2006 et du 17 novembre 2007, dont les coefficients sont relativement proches (35 et 41), les concentrations montrent des niveaux inférieurs à 40 mg/l durant tout le cycle de marée. Lors de la mission du 3 octobre 2007 (coefficient de 50), les niveaux de concentrations sont légèrement plus élevés atteignant des moyennes de

70 mg/l au le fond, 55 mg/l au milieu et 40 mg/l en surface. Lors de la mission du 14 octobre 2007, 11 jours après celle du 3 octobre 2007, les débits n'ont pas évolués mais le coefficient est plus important (79) et nous constatons que les niveaux moyens de la charge en particules sont clairement supérieurs avec des concentrations atteignant 115 mg/l en surface, 160 mg/l au milieu et 185 mg/l au fond.

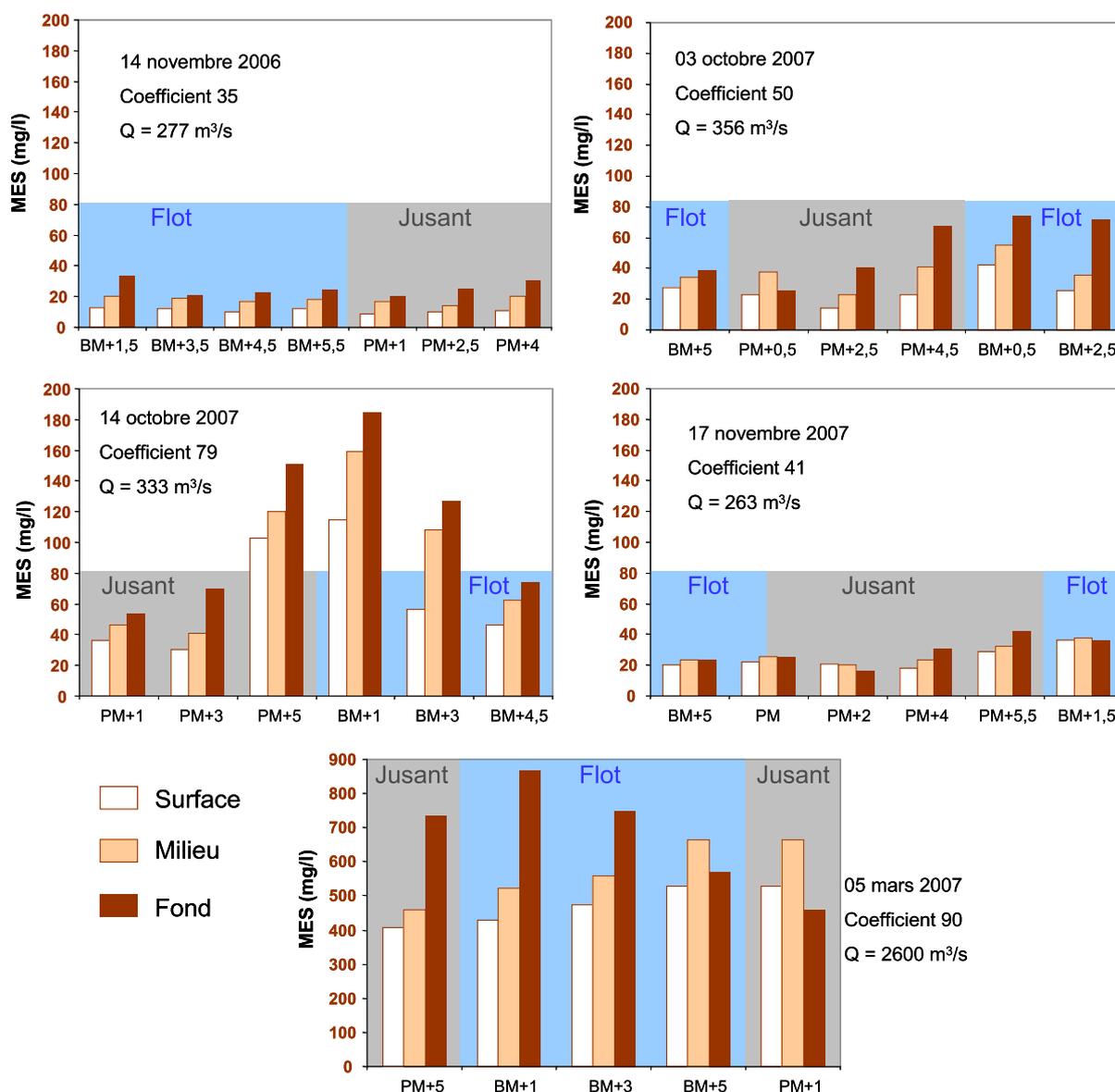


Figure 6 – 10 : Répartition des concentrations moyennes en MES (n = 5) pour la surface, le milieu et le fond entre Port Bloc et la Pointe de Suzac en fonction du cycle tidal. L'échelle des ordonnées est différente pour la mission effectuée lors de la crue (5 mars 2007).

Lors de la crue en mars 2007, les concentrations moyennes en MES sont beaucoup plus importantes que pour les quatre autres missions puisque les concentrations moyennes

atteignent 530 mg/l en surface, 665 mg/l au milieu et 865 mg/l au fond. Ces concentrations sont proches de celles rencontrées au sein de la ZTM (1 g/l) et témoignent de la position aval de la ZTM lors de cette campagne. Ces variations sont contrôlées majoritairement par le débit de la Gironde et sont modulées par les coefficients de marée, notamment en étiage dans notre cas. Les coefficients contrôlent donc principalement les flux hydriques à l'embouchure alors que les concentrations en particules en suspension dans cette zone sont principalement en rapport avec les débits de la Gironde qui contrôlent la position de la ZTM.

Les concentrations des MES en fonction de la marée (Figure 6 - 10) montrent une évolution commune à toutes les missions excepté pour la campagne du 14 novembre 2006 pour laquelle les concentrations sont constantes et faibles (< 40 mg/l) durant tout le cycle tidal. En effet, les concentrations en particules augmentent durant tout le jusant pour atteindre une charge maximale à l'étale de basse mer qui se stabilise durant le début du flot. Ensuite les concentrations diminuent durant le flot. Cette constatation a également été faite par Doxaran et al. (2009) pour la partie centrale de l'estuaire à Pauillac. Cette évolution de la charge en particule montre que même pour des conditions de faible débit, la turbidité à l'embouchure de la Gironde augmente pendant le jusant, engendrant de manière fort probable un non retour d'une partie de ces particules lors du flot et donc une expulsion d'une certaine masse de particules. Ce résultat suggère également que l'augmentation de la charge en particules n'est pas dû aux courants mais au déplacement de la MTZ.

## **6.F Flux instantanés de MES à l'embouchure de la Gironde pendant un cycle tidal**

Sachant que 15 points de prélèvements ont été réalisés pour chaque radiale nous avons une bonne représentativité du champ des concentrations en MES transitant au travers de la radiale étudiée entre le Verdon et la Pointe de Suzac. En appliquant les concentrations MES aux débits de chaque cellule mesurée par l'ADCP, il est possible d'avoir une représentation des flux de MES instantanés à travers la radiale étudiée. Les séries de données de flux de MES estimés pour toutes les cellules ont été traitées par le logiciel Surfer<sup>®</sup>8 en utilisant la méthode des plus proches voisins. Cette méthode permet de représenter les données en assignant à chaque nœud de la grille la valeur se situant dans le plus proche environnement. Cette méthode est utilisée lorsque les données sont régulièrement espacées (Surfer<sup>®</sup>8), ce qui est notre cas. Comme les radiales effectuées demandent en moyenne une durée de 50 minutes pour traverser les 4700 mètres et que le temps d'intégration de l'ADCP est réglé sur 60

secondes, nous obtenons des flux de matières en suspension dont l'unité se rapporte à une surface d'environ 105 m<sup>2</sup> (en estimant que la vitesse du bateau est la plus constante possible). Les Figure 6 - 11 à Figure 6 - 15 reportent les représentations des flux de MES entre Port Bloc et la Pointe de Suzac pour les différents moments de la marée et pour les cinq campagnes. La représentation du sens des flux de MES est figurée par deux couleurs, le bleu représentant les flux de MES entrant dans l'estuaire et le marron les flux de MES dirigés vers l'océan.

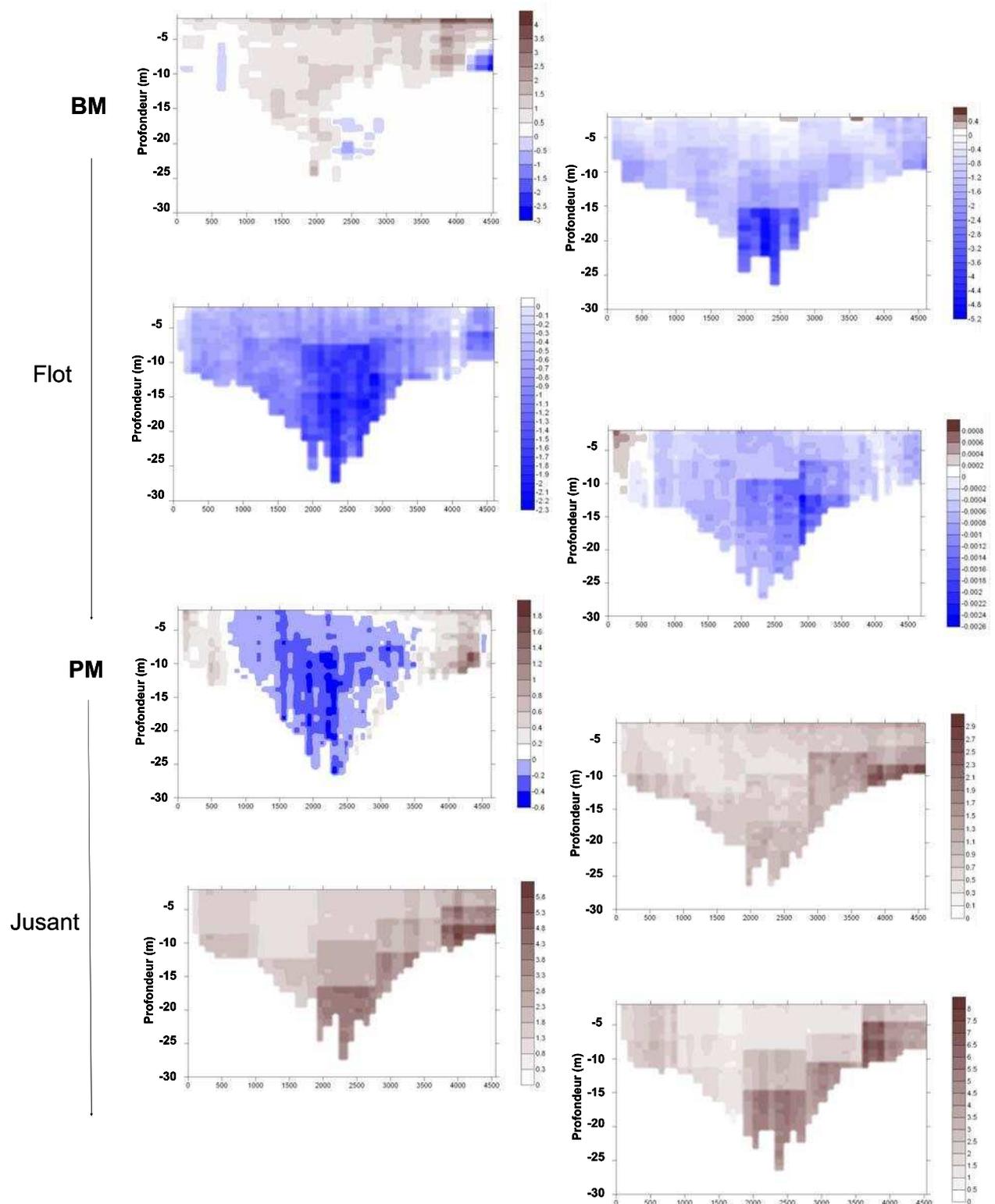


Figure 6 - 11 : Distribution des flux instantanés de MES ( $\text{kg/s}/105 \text{ m}^2$ ) en fonction de la marée le 14 novembre 2006 (Coefficient 35 ;  $277 \text{ m}^3/\text{s}$ ). Bleu : flux de MES entrant ; Marron : flux de MES sortant.

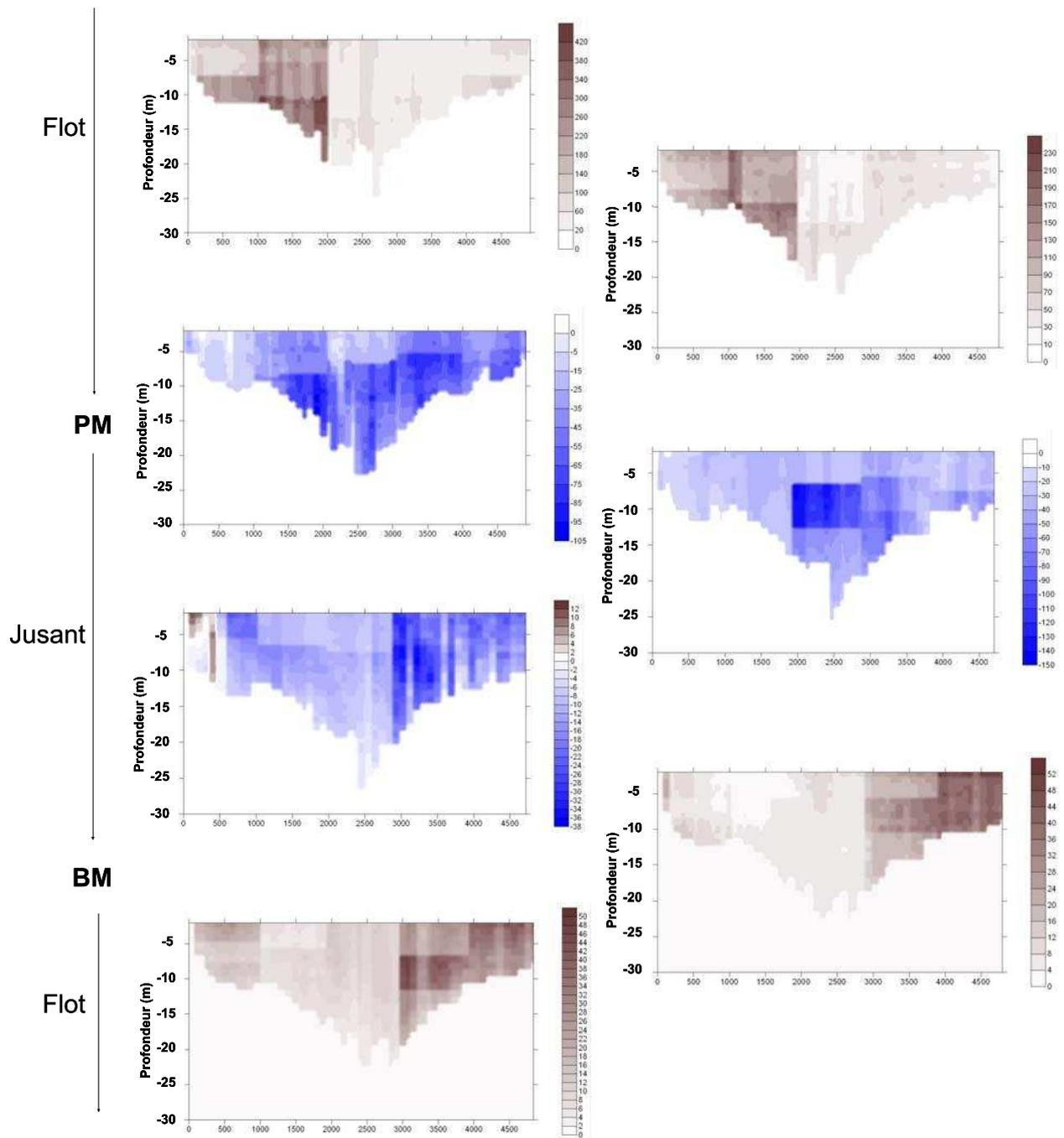


Figure 6 - 12 : Distribution des flux instantanés de MES ( $\text{kg/s}/105 \text{ m}^2$ ) en fonction de la marée le 3 mars 2007 (Coefficient 90 ;  $2600 \text{ m}^3/\text{s}$ ). Bleu : flux de MES entrant ; Marron : flux de MES sortant.

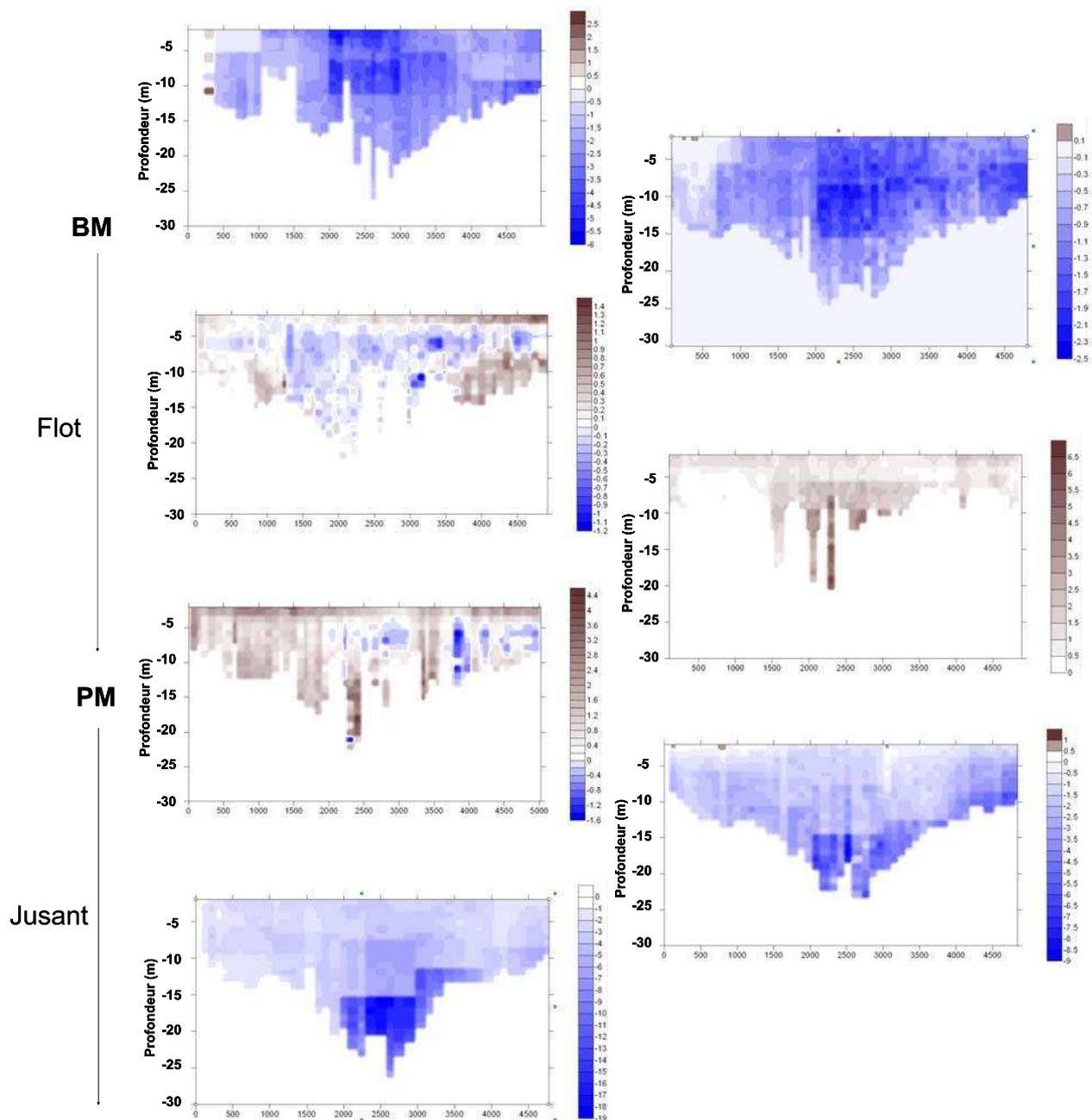


Figure 6 - 13 : Distribution des flux instantanés de MES (kg/s/105 m<sup>2</sup>) en fonction de la marée le 3 octobre 2007 (Coefficient 50 ; 356 m<sup>3</sup>/s). Bleu : flux de MES entrant ; Marron : flux de MES sortant.

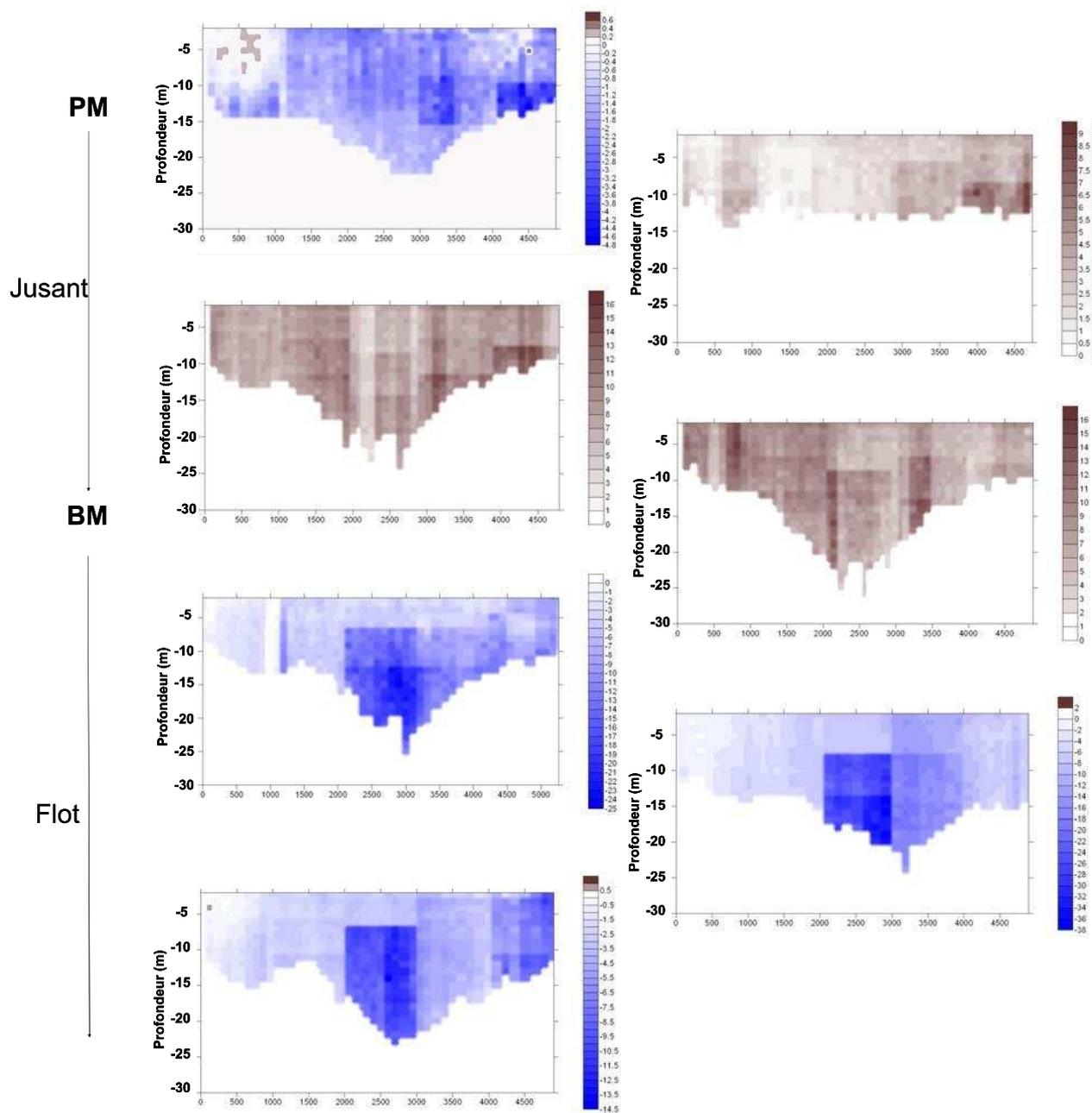


Figure 6 - 14 : Distribution des flux instantanés de MES (kg/s/105 m<sup>2</sup>) en fonction de la marée le 14 octobre 2007 (Coefficient 79 ; 333 m<sup>3</sup>/s). Bleu : flux de MES entrant ; Marron : flux de MES sortant.

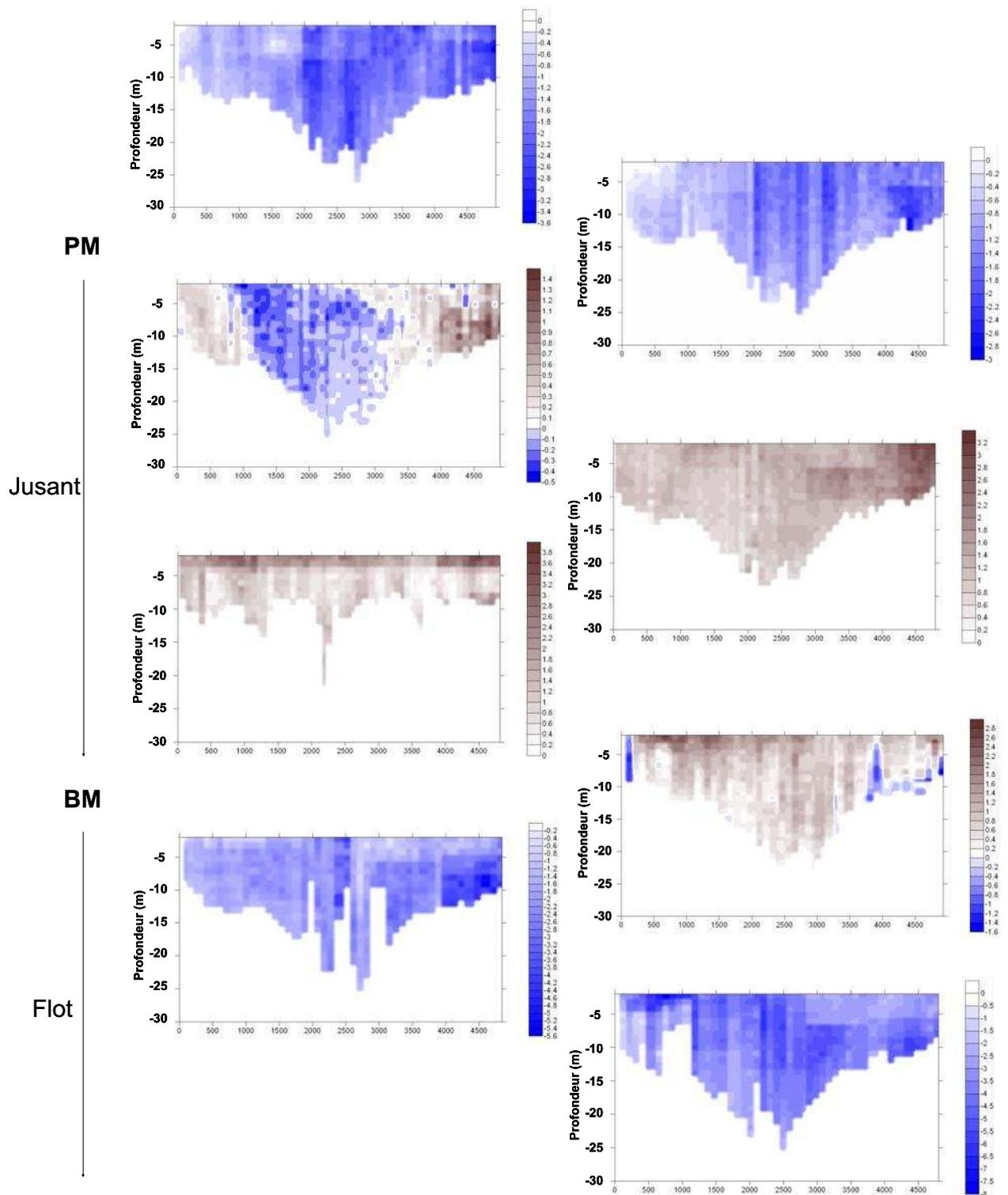


Figure 6 - 15 : Distribution des flux instantanés de MES ( $\text{kg/s}/105 \text{ m}^2$ ) en fonction de la marée le 17 novembre 2007 (Coefficient 41 ;  $263 \text{ m}^3/\text{s}$ ). Bleu : flux de MES entrant ; Marron : flux de MES sortant.

La comparaison des résultats compilés ci-dessus montre que pour les trois campagnes dont le débit est inférieur à  $400 \text{ m}^3/\text{s}$  et dont les coefficients sont inférieurs à 50, les flux instantanés de MES ont des variations similaires (Tableau 6 - 1). Ainsi, ces flux instantanés

spécifiques fluctuent entre -5 et 7 kg/s/105m<sup>2</sup> pour la campagne de novembre 2006, entre -19 et 6 kg/s/105m<sup>2</sup> pour la campagne du 3 octobre 2007 et entre -8 et 4 kg/s/105m<sup>2</sup> pour la campagne de novembre 2007. Pour la mission du 14 octobre 2007, les flux instantanés sont plus importants puisqu'ils varient entre -38 et 116 kg/s/105m<sup>2</sup>. Ces flux instantanés plus importants témoignent du rôle joué par le coefficient de marée puisqu'il est de 79 alors que le débit est similaire aux trois autres campagnes. Pour la campagne de mars 2007 (GMC 3), réalisée en période de crue, les flux instantanés de particules sont beaucoup plus importants et fluctuent entre -146 et 432 kg/s/105m<sup>2</sup>.

Flux instantanés spécifiques (kg/s/105m <sup>2</sup> )	nov-06	mars-07	03-oct-07	14-oct-07	17-nov-07
Flot	-5	-146	-19	-38	-8
Jusant	7	432	6	116	4

Tableau 6 - 1 : Flux instantanés spécifiques en MES minimum et maximum lors des cinq campagnes.

L'évolution des flux de MES en fonction du cycle tidal montre une évolution systématique malgré les différentes conditions rencontrées. Nous constatons en général qu'à l'étape de haute mer, il existe un flux résiduel de particules dirigé vers l'amont qui est situé dans la partie centrale de la radiale (chenalisée) et que simultanément les flux de MES dirigés vers l'océan s'installent au niveau des rives (Port Bloc et Pointe de Suzac). Lors du jusant, les flux de MES s'homogénéisent avec toutefois des flux légèrement plus importants en rive droite. A l'étape de basse mer, les flux de MES sont dirigés vers l'océan excepté pour la campagne du 3 octobre 2007 pour laquelle les flux dirigés vers l'océan sont seulement présents en surface. Ainsi, sur l'ensemble du cycle tidal, nous constatons que les périodes pendant lesquelles les particules sont expulsées sont plus longues que celles pendant lesquelles les particules entrent dans l'estuaire. Il semble exister une asymétrie tidale au niveau des flux de MES qui favorise l'expulsion des particules vers la zone côtière. Cependant, c'est l'importance relative de la durée des flux des MES qui joue un rôle prépondérant dans l'expulsion ou l'entrée de particules pendant un cycle de marée.

En intégrant les flux sur la totalité de chaque radiale, nous obtenons les flux instantanés de MES véhiculés à travers la section entre Port Bloc et la Pointe de Suzac. Sachant que le temps nécessaire pour réaliser les radiales est d'environ 50 minutes, ce flux instantané de particules représente une valeur moyenne qui intègre ce laps de temps. Si nous comparons les flux instantanés de MES en fonction du cycle tidal des différentes missions

(Figure 6 - 16), nous constatons que pour trois missions sur cinq ces flux instantanés présentent des niveaux assez similaires. En effet, pour les campagnes de Novembre 2006, du 3 Octobre 2007 et de Novembre 2007 les flux instantanés de MES varient respectivement entre -0,71 et 2,25 t/s, -3,11 et 2,19 t/s, -2,98 et 1,32 t/s. Cette similitude entre ces trois campagnes est à mettre en relation avec les débits et les coefficients de marée qui sont assez proches pour ces trois campagnes (débits de 263 à 356 m<sup>3</sup>/s et coefficients de 35 à 50). **Ces résultats mettent également en évidence l'excellente reproductibilité de la mesure puisque pour des conditions hydrologiques, des coefficients et des concentrations en MES relativement proches les flux instantanés de MES lors des cycles tidaux présentent des niveaux et des fluctuations qui sont comparables.** Pour la mission du 14 octobre 2007 réalisée 11 jours après celle du 3 octobre 2007, les conditions hydrologiques n'ont pas changées mais les concentrations en MES atteignent des valeurs trois fois plus fortes que celles relevées quelques jours plus tôt. Cette constatation suggère que le coefficient de marée plus important (79) est probablement responsable de cette augmentation (migration de la MTZ vers l'aval). Par conséquent, les flux instantanés de MES à l'embouchure lors de cette campagne présentent des niveaux supérieurs aux trois autres dont le débit était similaire, avec des flux instantanés fluctuant entre -8,0 et 7,9 t/s. Pour la campagne de mars 2007, les conditions étaient exceptionnelles puisque la Gironde était en crue (2600 m<sup>3</sup>/s) et le coefficient était de 90, conditions optimales pour l'expulsion (Castaing et Allen, 1981). Précédemment nous avons vu que ces conditions avaient engendré une migration du maximum de turbidité vers l'aval de l'estuaire, avec des concentrations en MES proches de 1 g/l au niveau du site de mesure. Cette conjonction entre des flux hydriques importants (débit de la Gironde et coefficient de marée) et des concentrations en particules élevées engendre des flux instantanés de particules très important fluctuant entre -41 et 118 t/s. A titre de comparaison, si nous prenons l'exemple de la Garonne (affluent majeur de la Gironde) à La Réole en 2006, les flux instantanés de particules sont compris entre 0,001 t/s en étiage et 2,35 t/s en crue pour une moyenne annuelle de 29 t/s (n=365).

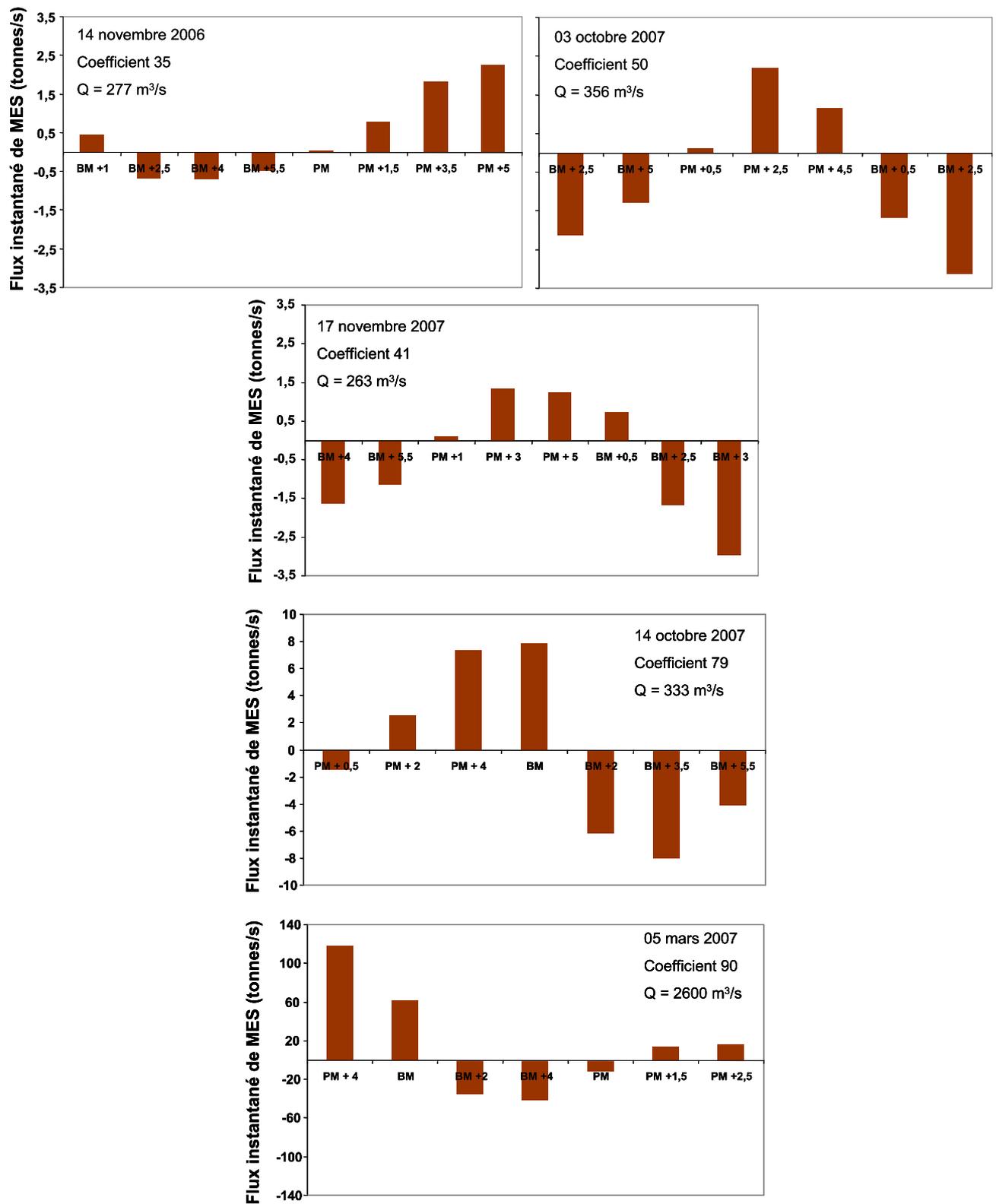


Figure 6 – 16 : Flux instantanés de MES (tonnes/s) à l’embouchure de la Gironde entre Port Bloc et la Pointe de Suzac en fonction de la marée et des différentes campagnes. (Les échelles en ordonnée sont modifiées pour les campagnes d’Octobre 2007 et Mars 2007). Les horaires sont donnés en heures après la pleine mer (PM) et la basse mer (BM).

L'évolution des flux instantanés de MES lors du cycle de marée (Figure 6 - 16) montre qu'au flot le maximum des flux est atteint lors du mi-flot ( $\sim$ BM + 3) alors qu'il serait plutôt obtenu entre mi-jusant et la fin du jusant pendant la marée descendante, c'est-à-dire lorsque les concentrations en MES atteignent leur maximum lors du cycle tidal. La comparaison entre les maxima des flux instantanés de MES entrants et sortants en fonction des coefficients de marée (Figure 6 - 17), met en évidence plusieurs constatations :

- pour les quatre missions dont le débit est inférieur à  $400 \text{ m}^3/\text{s}$ , les flux maximum instantanés ne dépassent pas les 10 t/s pour des coefficients variant de 35 à 79.

- avec un débit de  $2600 \text{ m}^3/\text{s}$  et un coefficient de 90, les flux maximum instantanés de MES relevés lors du 5 mars 2007 (120 t/s lors du jusant) suggèrent que ce sont certainement les flux maxima instantanés que nous pouvons rencontrer sur une année à l'embouchure de l'estuaire.

- la comparaison entre les quatre missions dont le débit était faible et similaire fait apparaître une augmentation qui semble liée au coefficient de marée (effet coefficient). Ceci devra faire parti des perspectives futures. En revanche, la nette différence des flux maximum instantanés entre les campagnes de coefficient 79 et 90, révèle surtout l'influence des débits qui étaient très différents (effet crue).

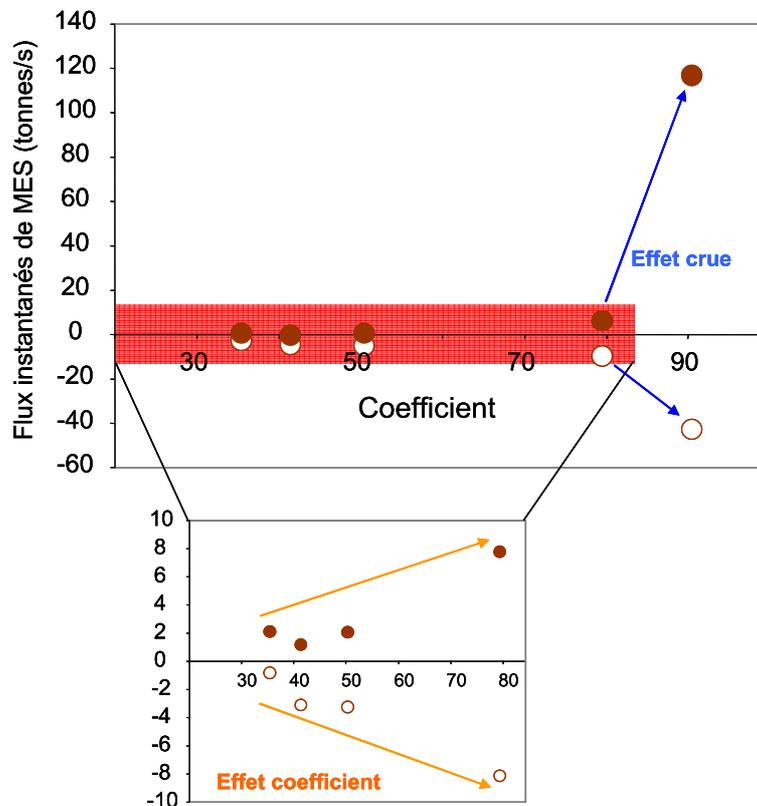


Figure 6 – 17 : Maximum des flux instantanés de MES en fonction des coefficients. Les valeurs positives correspondent au jusant, les valeurs négatives au flot.

## **6.G Evolution des concentrations en ETM lors d'un cycle tidal à l'embouchure de la Gironde**

### **6.G.1 Evolution et niveaux de concentrations en Cd particulaire**

L'analyse des concentrations en Cd particulaire lors des différentes campagnes en fonction de la charge en MES, met en évidence l'homogénéité des particules de la Gironde transitant à l'embouchure de la Gironde entre différentes campagnes (Figure 6 - 18). Ainsi, les concentrations fluctuent entre 0,20 et 0,85 mg/kg avec des moyennes très semblables entre les cinq campagnes :  $0,44 \pm 0,04$  mg/kg. Ces concentrations sont similaires à celles reportées par Robert (2004) et Kraepiel et al. (2007). Nous pouvons noter que les différences de concentrations des quatre campagnes réalisées à l'étiage semblent liées à un effet granulométrique puisque les concentrations sont toujours plus importantes en surface, diminuent pour le milieu de la colonne d'eau et présentent les concentrations les plus faibles pour le fond. En effet, les particules les plus fines présentent plus de surface spécifique à la fixation d'ETM (De Groot et al., 1976 ; Loring, 1991 ; Loring et Rantala, 1992). Elles décantent plus difficilement et restent en surface alors que les particules les plus grossières se retrouvent dans la partie basse de la colonne d'eau et sont influencées par la remise en suspension de particules plus sableuses moins chargées en ETM. Contrairement aux campagnes réalisées en période d'étiage, la mission réalisée en crue présente des concentrations très homogènes pour toute la colonne d'eau avec la moyenne la plus faible (0,39 mg/kg). La grande différence avec les quatre missions précédentes concerne les niveaux de concentrations en MES qui sont très élevés suggérant un mélange et une homogénéisation des particules sur toute la colonne d'eau en raison des forts débits. Le fait que les concentrations moyennes sont légèrement inférieures témoigne très certainement de la mise en suspension de matériel plus sableux qui a pu rester en suspension dans toute la colonne d'eau en raison d'un hydrodynamisme important. La présence de micas blancs et de sables fins lors des prélèvements étaye cette hypothèse.

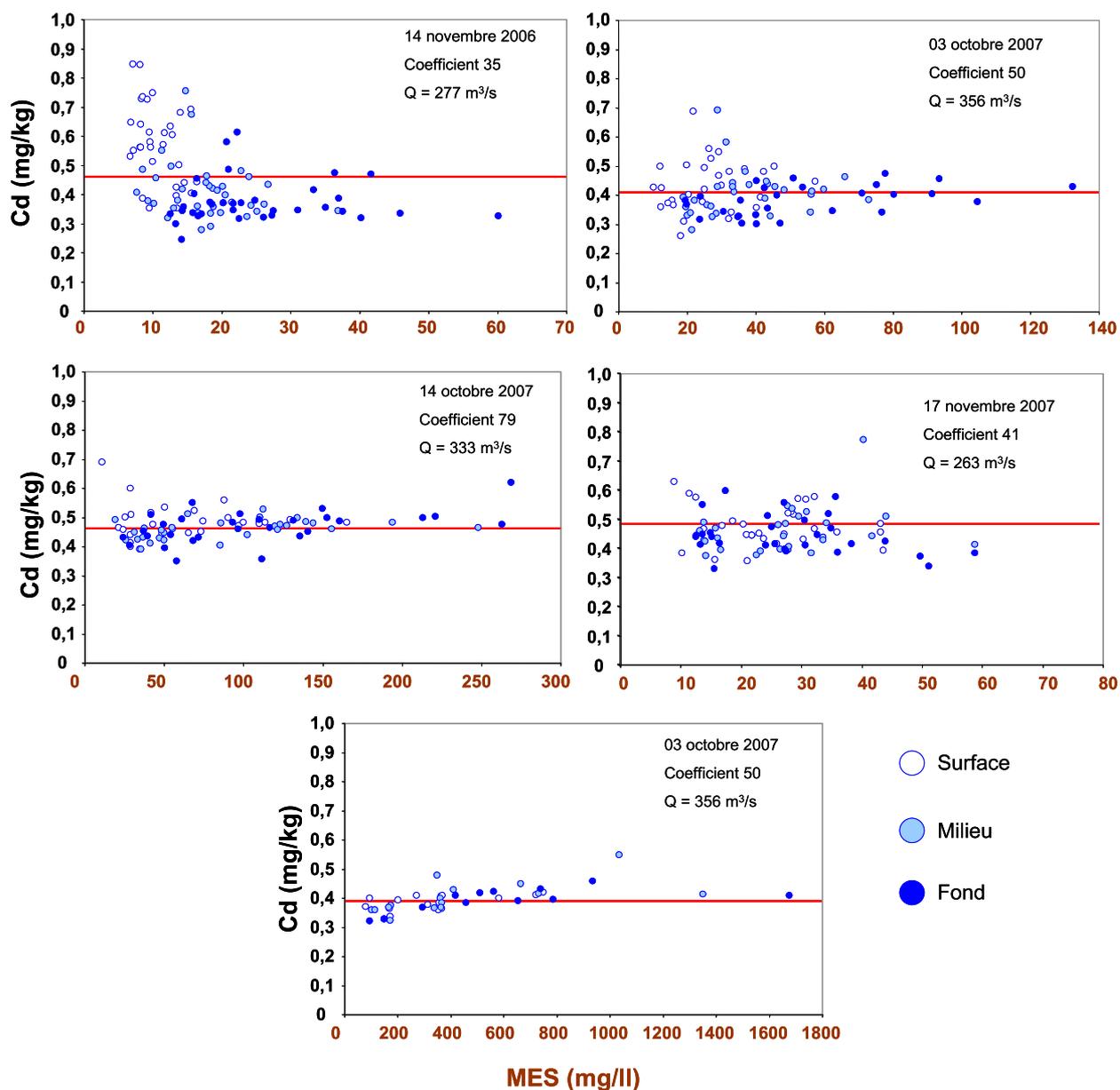


Figure 6 – 18 : Distributions des concentrations en Cd particulaire pour la surface, le milieu et le fond lors des profils à l’embouchure de la Gironde.

L’évolution de la moyenne des concentrations en Cd particulaire en fonction du cycle tidal (Figure 6 - 19) montre qu’il n’y a pas de variabilité temporelle entre le flot et le jusant. En effet, les concentrations moyennes relevées durant les cinq missions présentent des niveaux de concentrations qui sont très stables et homogènes durant tout le cycle de marée.

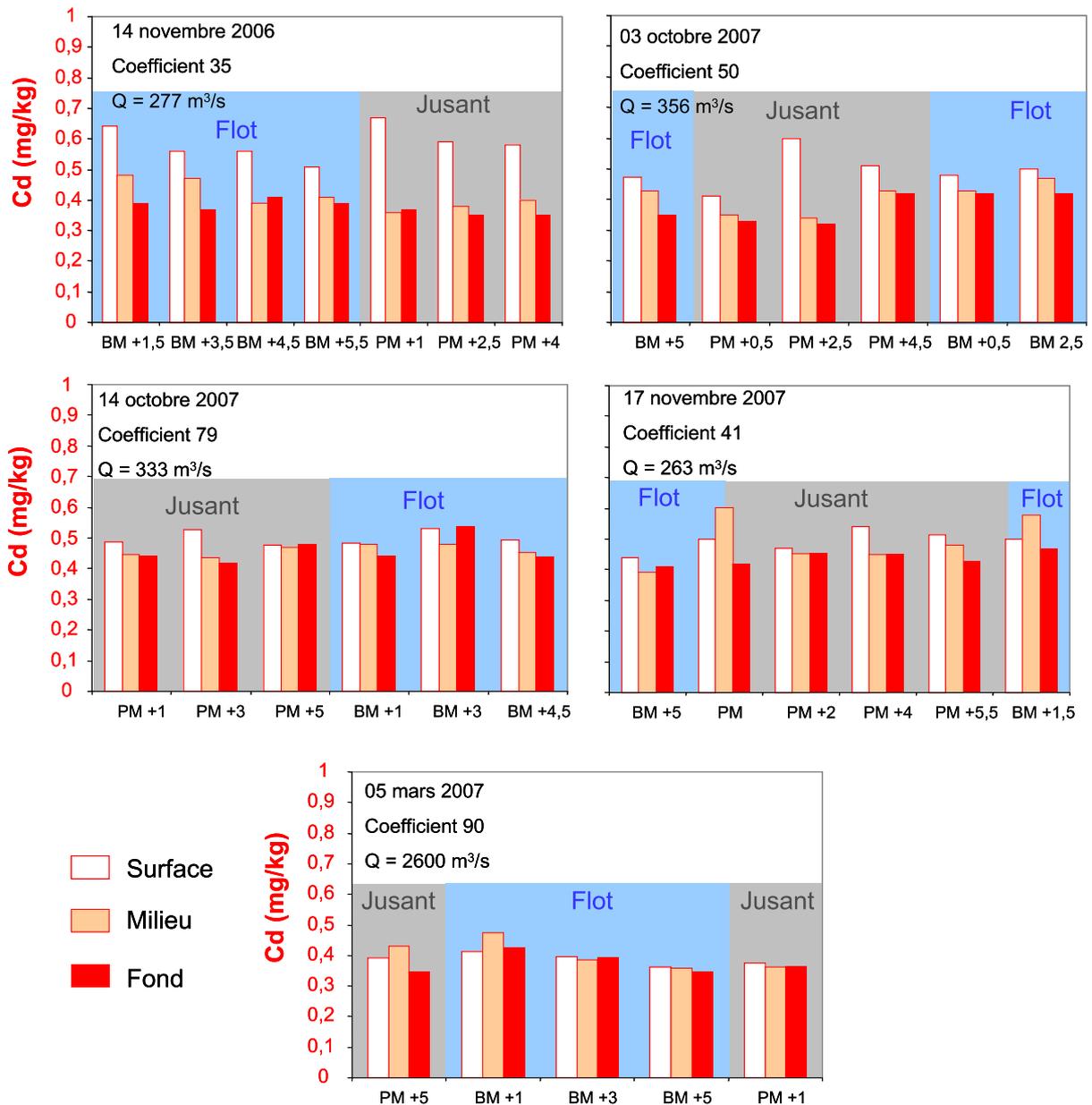


Figure 6 - 19 : Répartition des concentrations moyennes en Cd particulaire ( $n = 5$  ; 5 prélèvements par radiale pour chaque niveau : surface, milieu et fond) entre Port Bloc et la Pointe de Suzac en fonction du cycle tidal.

### 6.G.2 Comparaison avec les concentrations en Cd particulaire de l'estuaire

Les concentrations en Cd particulaire relevées à l'embouchure de l'estuaire montrent une grande similitude avec les concentrations relevées sur l'ensemble de l'estuaire de la Gironde que ce soit en période d'étiage ou en crue (Figure 6 - 20). En effet, en période

d'étiage les concentrations varient entre 0,3 et 0,7 mg/kg avec les teneurs plus importantes localisées en amont de l'estuaire et une plus grande variabilité en aval. De la même manière en crue, nous notons des concentrations variant entre 0,4 et 0,8 mg/kg avec les concentrations les plus élevées situées sur la partie amont de l'estuaire. **Dans les deux cas, les concentrations montrent des concentrations moyennes de 0,49 et 0,55 mg/kg.** Elles sont semblables mais légèrement supérieures aux moyennes des concentrations relevées à l'embouchure de la Gironde en raison de l'influence des particules « fluviales ». Ainsi, l'estuaire présente un pool de particules qui apparaît comme très homogène au sein de l'estuaire, quel que soient les conditions ou les salinités rencontrées, suggérant un transit de particules à l'embouchure de la Gironde dont la teneur en Cd particulaire reste relativement constante. Ceci témoigne qu'un état stationnaire est atteint pour Cd dans l'estuaire de la Gironde. La comparaison avec les concentrations en Cd particulaire relevées sur la Garonne (tributaire majeur en particules de la Gironde ; Masson, 2007) montre une nette différence. En effet la moyenne des concentrations en Cd particulaire sur la Garonne les 9 dernières années est de 5,6 mg/kg, soit dix fois plus qu'à l'embouchure. Ceci témoigne de la très forte réactivité du Cd particulaire lorsqu'il entre dans le système Girondin et confirme nos observations sur son caractère systématiquement additif (Chapitre 5).

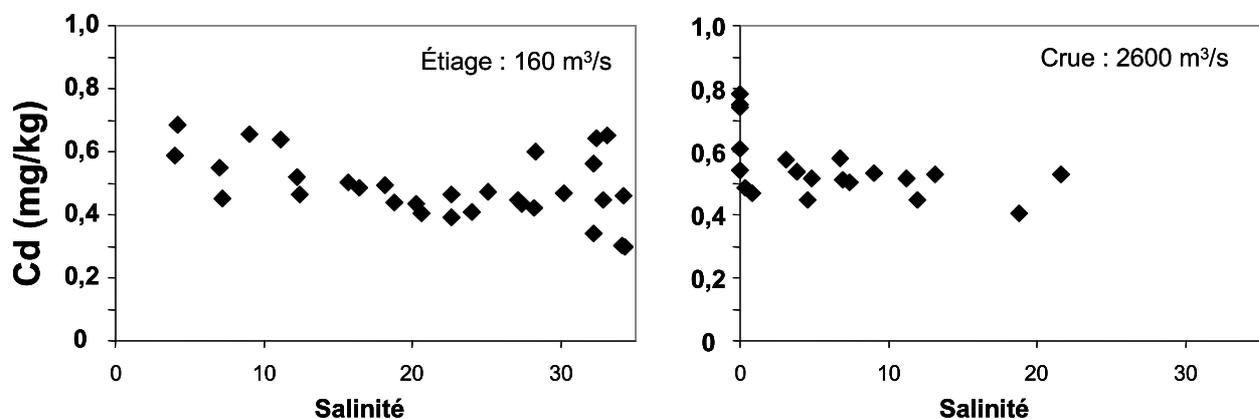


Figure 6 - 20: Distribution des concentrations en Cd particulaire le long de l'estuaire de la Gironde en période d'étiage (Gimercad 2, Septembre 2006) et de crue (Gimercad 3, Mars 2007).

### 6.G.3 Concentrations en V, U, Cu, Ni, Co, Zn, Pb et Mo particulaire dans les MES à l'embouchure

Le Tableau 6 - 2 reporte les moyennes des concentrations en V, Co, Ni, Cu, Mo, U, Zn et Pb particulaire pour chaque mission réalisée, sachant que les moyennes sont établies pour une série d'au minimum 90 points. Comme pour Cd, ces métaux étudiés montrent une très forte homogénéité quel que soient les conditions hydrologiques, le moment de la marée, ou la position des particules échantillonnées dans la colonne d'eau. Bien que nous puissions noter une certaine variabilité, il faut noter que ces résultats englobent des concentrations issues de toute la colonne d'eau et notamment du fond pour lequel le signal est facilement biaisé par l'apport d'une infime partie de matériel plus sableux, très présent à cet endroit de l'estuaire (Mallet et al., 2000).

Campagne	Cd	V	U	Cu	Ni	Co	Zn	Pb	Mo
14 novembre 2006	0,46 ± 33%	117 ± 9%	1,99 ± 9%	31,4 ± 19%	39,7 ± 15%	15,3 ± 9%	203 ± 12%	52,5 ± 12%	0,78 ± 22%
5 mars 2007	0,39 ± 13%	126 ± 9%	2,06 ± 8%	28,7 ± 10%	40,3 ± 10%	15,8 ± 8%	222 ± 10%	54,4 ± 8%	0,64 ± 9%
3 octobre 2007	0,41 ± 24%	120 ± 9%	2,4 ± 10%	27 ± 10%	41 ± 10%	15,3 ± 10%	187 ± 18%	56,4 ± 13%	0,87 ± 10%
14 octobre 2007	0,47 ± 15%	115 ± 12%	2,4 ± 9%	29,5 ± 20%	38,8 ± 14%	13,2 ± 12%	220 ± 17%	54,9 ± 17%	0,97 ± 27%
17 novembre 2007	0,48 ± 30 %	123 ± 13%	2,3 ± 12%	28,6 ± 22%	42,8 ± 18%	13,8 ± 12%	225 ± 15%	55,1 ± 11%	0,9 ± 23%
Moyenne inter-missions	0,44 9%	120 4%	2,23 9%	29,0 6%	40,5 4%	14,7 8%	211 8%	52,5 3%	0,83 15%
Moyenne Garonne (1999-2005)	5,6	108	2,52	85	88	16,1	689	89	3

Tableau 6 – 2 : Moyennes et variabilités des concentrations en ETM particulières (mg/kg) lors d'un cycle tidal à l'embouchure de la Gironde pour les cinq campagnes effectuées ainsi que les moyennes entre 1999 et 2005 sur la Garonne amont (Masson, 2007). Cadmium reporté à titre de comparaison.

De la même manière que pour Cd, ces concentrations reflètent les concentrations moyennes que nous retrouvons dans l'estuaire de la Gironde.

Afin de comprendre le comportement global des ETM, nous pouvons comparer les concentrations moyennes particulières à l'embouchure de la Gironde avec celles de la Garonne. Pour V, Co, et U les concentrations de ces 6 dernières années sur la Garonne sont respectivement de 108 mg/kg, 16 mg/kg et 2,5 mg/kg et sont très proches de celles obtenues à l'embouchure de la Gironde (120 mg/kg, 14,7 mg/kg et 2,23 mg/kg). Pour Ni et Cu, les concentrations moyennes sur la Garonne sont de 88 mg/kg et 85 mg/kg alors qu'elles sont beaucoup plus faibles pour celles des particules de la Gironde (40,5 mg/kg et 29 mg/kg) Pour Mo, les concentrations moyennes sur la Garonne sont de 3 mg/kg alors qu'elles ne sont plus que de 0,83 mg/kg à l'embouchure. Pour Zn et Pb, les concentrations particulières

l'embouchure de l'estuaire sont 3 et 1,5 fois plus faibles que celles des particules apportées par la Garonne (Zn = 689/211 ; Pb = 89/52).

La comparaison de ces deux types de particules (entre l'embouchure et l'amont de l'estuaire) et la compréhension du comportement global des ETM nécessite de s'affranchir des effets granulométriques. Pour cela, des approches standards peuvent être utilisées comme la normalisation des concentrations par un élément caractéristique des variations granulométriques (Loring, 1991). Généralement, la correction des effets granulométriques dans les milieux aquatiques est réalisée par la normalisation avec Al (Din, 1992 ; Tam et yao, 1998). La normalisation par Th est très récente et peu utilisée (Braun et al., 1998 ; Wenbo et al., 2004 ; Coynel et al., 2007). Cet élément est pourtant peu soluble et provient principalement de la croûte terrestre (Van Calsteren et Thomas, 2006). C'est pourquoi nous avons utilisé Th pour normaliser les concentrations et ensuite pouvoir les comparer. Le Tableau 6 - 3 reporte les concentrations métalliques particulières normalisées par Th pour les campagnes réalisées à l'embouchure de la Gironde et pour la Garonne amont.

Campagne	Cd/Th	V/Th	U/Th	Cu/Th	Ni/Th	Co/Th	Zn/Th	Pb/Th	Mo/Th
14 novembre 2006	0,04	10,2	0,17	2,74	3,47	1,33	17,4	4,48	0,07
5 mars 2007	0,05	14,5	0,24	3,31	4,61	1,82	25,4	6,30	0,07
3 octobre 2007	0,03	9,72	0,20	2,19	3,33	1,24	15,3	4,54	0,07
14 octobre 2007	0,04	10,7	0,22	2,71	3,59	1,22	20,3	5,08	0,09
17 novembre 2007	0,04	10,8	0,20	2,51	3,76	1,22	18,7	4,79	0,08
<b>Moyenne inter-missions</b>	0,04	11,2	0,21	2,69	3,75	1,37	19,4	5,04	0,08
<b>Moyenne Garonne (1999-2005)</b>	17%	17%	12%	15%	14%	19%	20%	15%	9%
	0,57	9,48	0,23	7,42	8,88	1,45	62,8	8,04	0,43

Tableau 6 - 3: Moyennes des concentrations en ETM particulières normalisées par Th lors d'un cycle tidal à l'embouchure de la Gironde pour les cinq campagnes effectuées ainsi que les moyennes entre 1999 et 2005 sur la Garonne amont. Cadmium reporté à titre de comparaison.

Les rapports V/Th et Co/Th à l'embouchure de la Gironde sont très proches de ceux de la Garonne amont. Ce résultat suggère que malgré leur comportement occasionnellement additif pour V (en fonction du débit) et additif/soustractif pour Co, les concentrations métalliques entre l'amont et l'aval de l'estuaire ne varient pas beaucoup. Pour U, les rapports sont également très proches confirmant sa faible réactivité dans l'estuaire. Les rapports Ni/Th et Cu/Th montrent une nette décroissance entre l'amont et l'aval. Ces résultats vont dans le sens de nos précédentes constatations qui montraient un comportement additif de ces deux éléments avec toutefois, une réactivité de moindre importance en comparaison avec Cd. Ces résultats suggèrent que 57% de Ni et 64% de Cu sont mobilisables et réactifs lors du passage

dans l'estuaire. Les rapports Zn/Th et Pb/Th montrent également une nette décroissance entre l'amont et l'aval. Ces résultats sont originaux et suggèrent que ces ETM ont un comportement certainement additif comme l'ont noté Waeles et al. (2007) ou Martino et al. (2002) dans d'autres systèmes pour le plomb, ou comme l'ont déjà reporté Michel et al. (2000) ou Kraepiel et al. (1997) sur la Gironde pour le zinc. Ces résultats permettent de dire que 70% de Zn et 37% de Pb sont mobilisables lors de leur transfert dans l'estuaire de la Gironde.

## **6.H Flux instantanés en ETM particulières à l'embouchure de la Gironde lors d'un cycle tidal**

### **6.H.1 Flux instantanés de Cd particulaire**

Les flux de Cd particulaire sont obtenus à partir des matrices de flux en matières en suspension auxquelles sont appliquées les concentrations en Cd particulaire relevées en 15 points de chaque radiale. Comme pour les flux de MES, nous obtenons des flux de Cd particulaire dont l'unité se rapporte à une surface d'environ 105 m<sup>2</sup>, lié au temps d'intégration de l'ADCP, la longueur de la radiale et la vitesse du navire. Les Figure 6 - 21 à la Figure 6 - 25 reportent les distributions spatiales des flux de Cd particulaire entre Port Bloc et la Pointe de Suzac pour les différents moments de la marée et pour les cinq campagnes. La représentation du sens des flux de Cd particulaire est figurée par deux couleurs, le vert représentant les flux de Cd particulaire entrant dans l'estuaire et le rouge les flux de Cd particulaire dirigés vers l'océan.

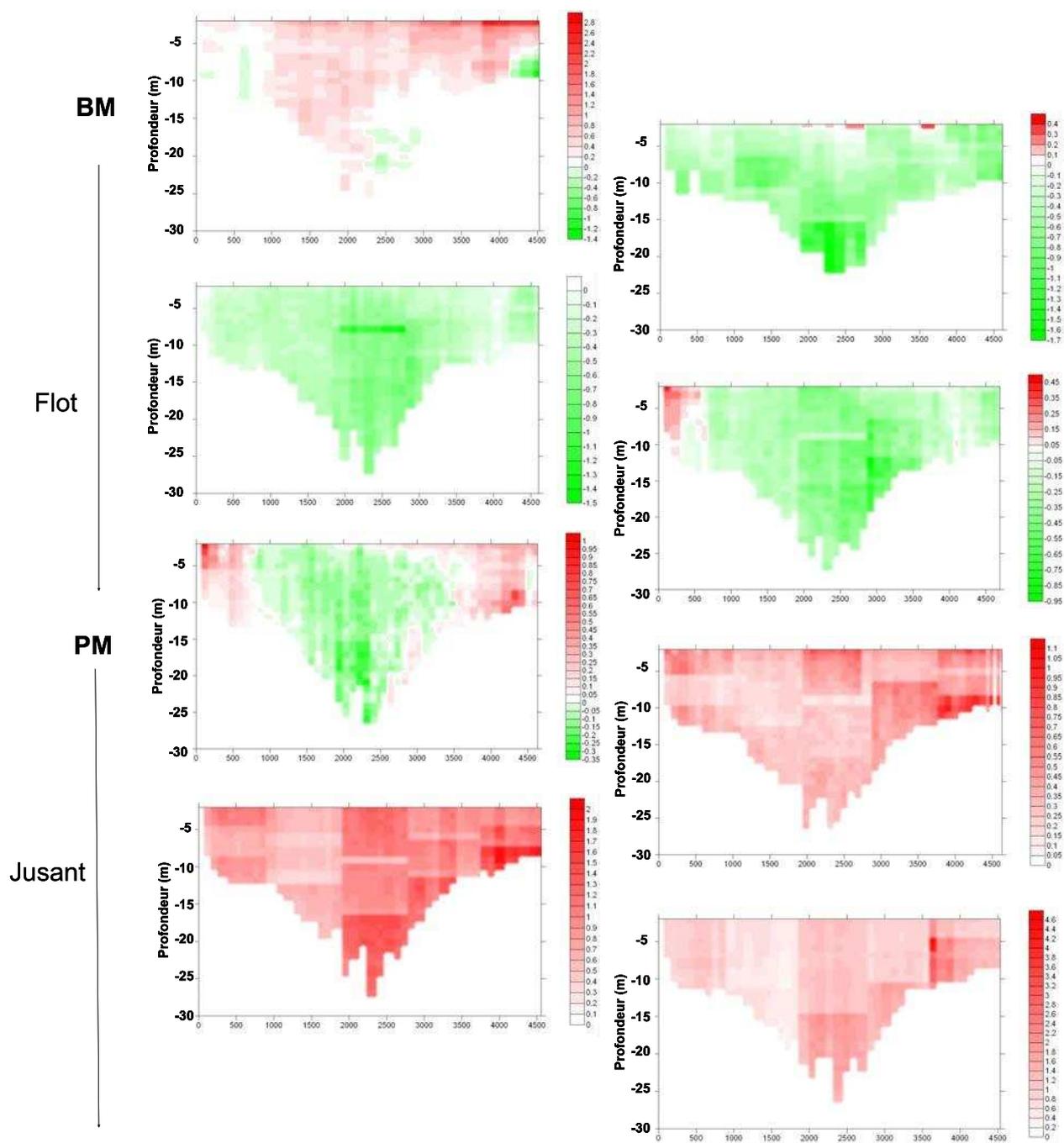


Figure 6 - 21 : Distribution des flux instantanés de Cd particulaire ( $\text{mg/s}/105 \text{ m}^2$ ) en fonction de la marée le 14 novembre 2006 (Coefficient 35 ;  $277 \text{ m}^3/\text{s}$ ). Vert : flux de  $\text{Cd}_p$  entrant ; Rouge : flux de  $\text{Cd}_p$  sortant.

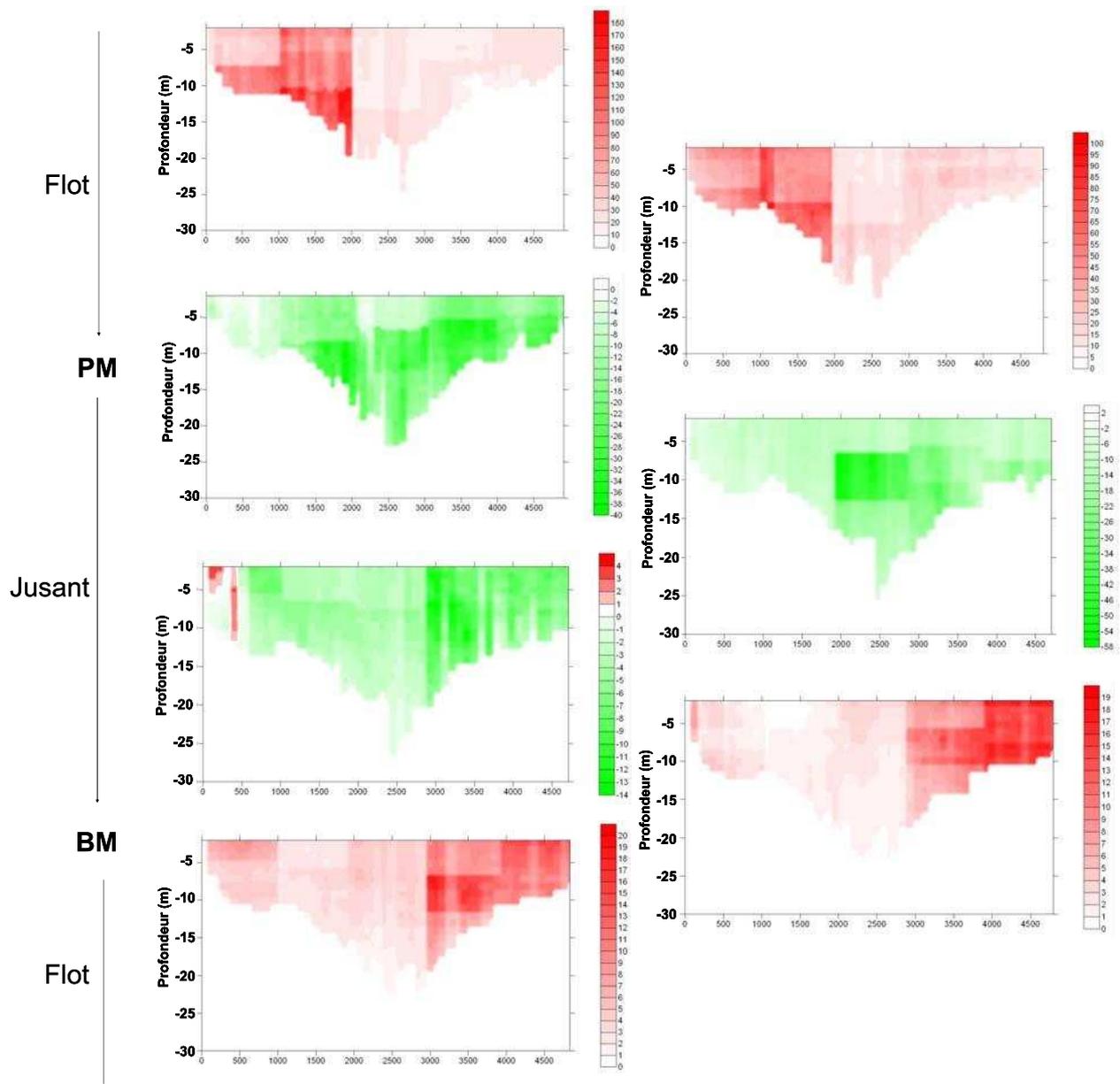


Figure 6 - 22 : Distribution des flux instantanés de Cd particulaire ( $\text{mg/s}/105 \text{ m}^2$ ) en fonction de la marée le 5 mars 2007 (Coefficient 90 ;  $2600 \text{ m}^3/\text{s}$ ). Vert : flux de  $\text{Cd}_p$  entrant ; Rouge : flux de  $\text{Cd}_p$  sortant.

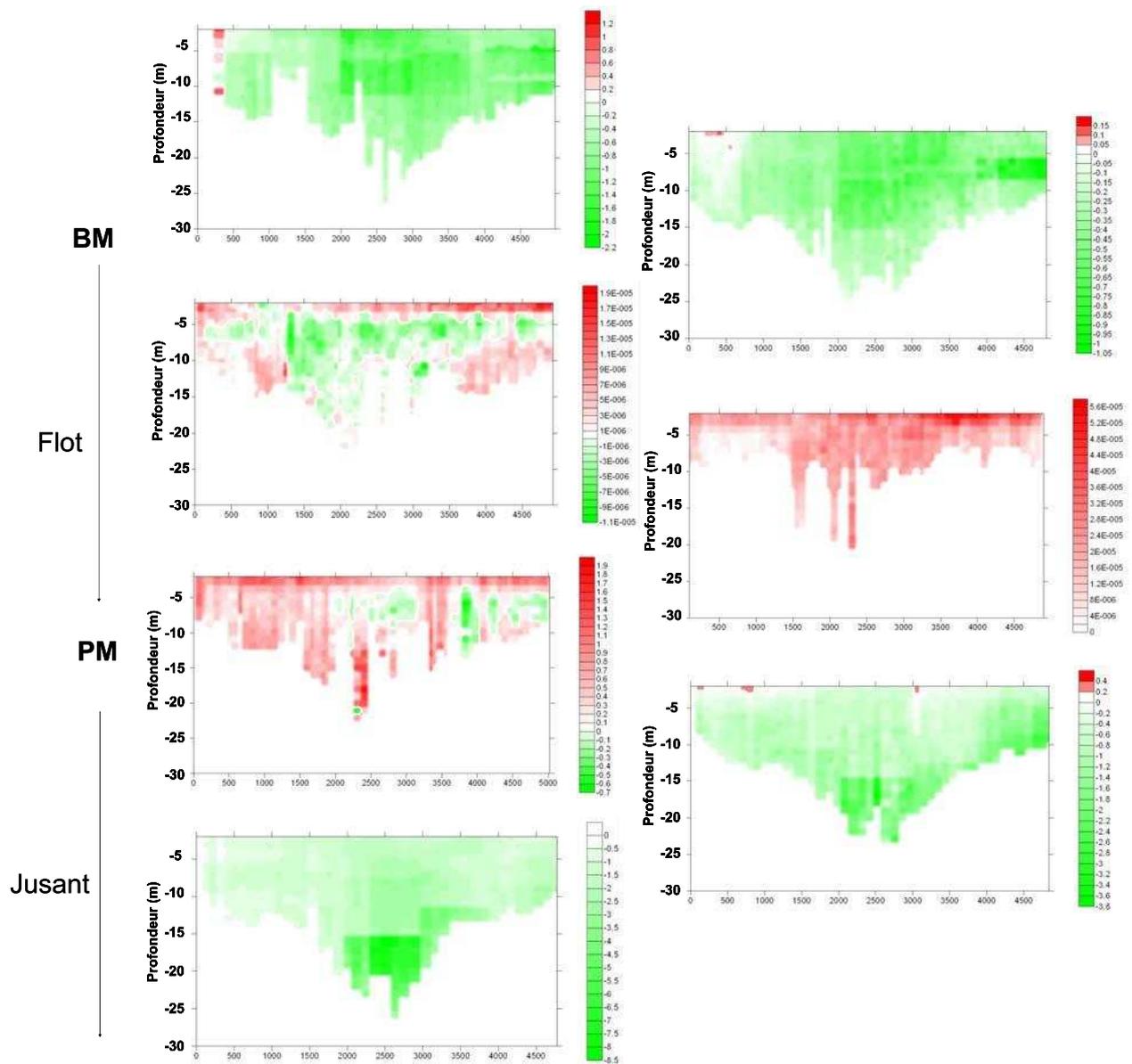


Figure 6 - 23 : Distribution des flux instantanés de Cd particulaire ( $\text{mg/s}/105 \text{ m}^2$ ) en fonction de la marée le 4 octobre 2007 (Coefficient 50 ;  $356 \text{ m}^3/\text{s}$ ). Vert : flux de  $\text{Cd}_p$  entrant ; Rouge : flux de  $\text{Cd}_p$  sortant.

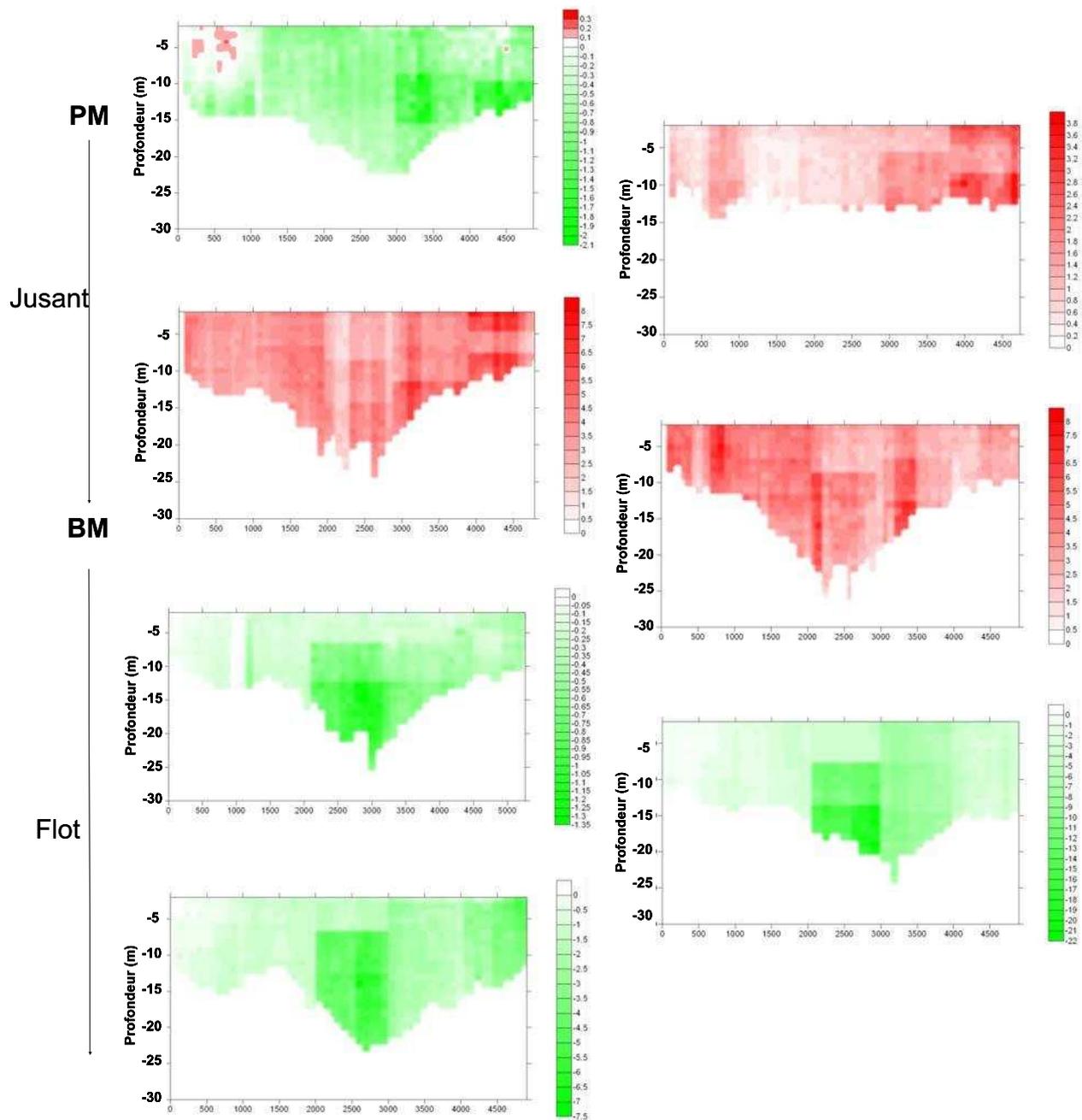


Figure 6 - 24 : Distribution des flux instantanés de Cd particulaire ( $\text{mg/s}/105 \text{ m}^2$ ) en fonction de la marée le 14 octobre 2007 (Coefficient 79 ;  $333 \text{ m}^3/\text{s}$ ). Vert : flux de  $\text{Cd}_p$  entrant ; Rouge : flux de  $\text{Cd}_p$  sortant.

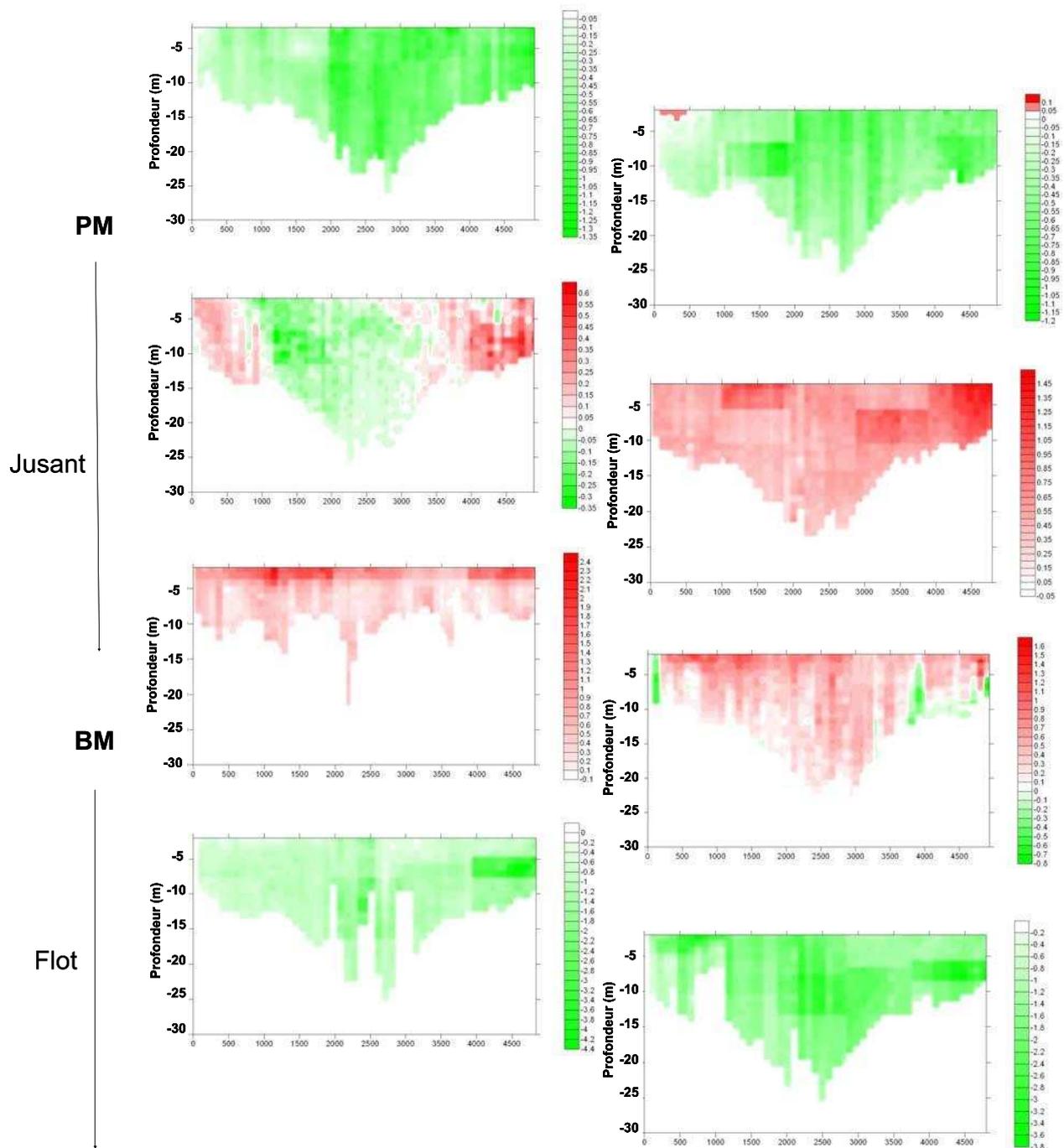


Figure 6 - 25 : Distribution des flux instantanés de Cd particulaire ( $\text{mg/s}/105 \text{ m}^2$ ) en fonction de la marée le 17 novembre 2007 (Coefficient 41 ;  $263 \text{ m}^3/\text{s}$ ). Vert : flux de  $\text{Cd}_p$  entrant ; Rouge : flux de  $\text{Cd}_p$  sortant.

Les maxima des flux instantanés spécifiques de Cd particulaire sont reportés dans le Tableau 6 - 4. Les flux plus importants semblent être liés au coefficient plus fort. Pendant la crue (Mars 2007), les flux instantanés de Cd particulaire sont beaucoup plus importants et varient entre  $-57$  et  $177 \text{ mg/s}/105\text{m}^2$ . Ces résultats suivent les observations faites pour les flux

de MES et confirment que les flux en ETM particulières sont directement liés au flux de matières en suspension, en raison de la faible variabilité des concentrations métalliques par rapport à la variabilité de la charge en MES. Ainsi, l'évolution et la localisation des flux de Cd particulaire en fonction du cycle tidal montrent une parfaite reproduction à celles notées pour les MES.

Flux instantanés spécifiques de Cd (mg/s/105m <sup>2</sup> )	nov-06	mars-07	03-oct-07	14-oct-07	17-nov-07
Flot	-1,68	-57	-8,15	-21	-4,64
Jusant	4,5	177	1,85	7,87	2,38

Tableau 6 - 4 : Flux instantanés spécifiques en Cd particulaire (minimum et maximum) lors des cinq campagnes

En intégrant les flux sur la totalité de chaque radiale, nous obtenons les flux instantanés de Cd particulaire véhiculés à travers la section entre Port Bloc et la Pointe de Suzac. Les flux instantanés en Cd particulaire sont reportés dans la Figure 6 - 26. Ces flux instantanés sont de l'ordre de 1 g/s en étiage avec des coefficients inférieurs à 50, de 4 g/s en étiage et avec un coefficient de 79 et de plus de 40 g/s en crue. A titre de comparaison, si nous prenons l'exemple de la Garonne (affluent majeur de la Gironde) à La Réole en 2006, les flux instantanés de Cd particulaire sont en moyenne de 0,096 g/s (n=365) et de 11 g/s en crue. **Ainsi, les flux instantanés de Cd particulaire échangés à l'embouchure de la Gironde sont du même ordre de grandeur que les flux de Cd particulaire véhiculés lors d'une crue sur la Garonne.**

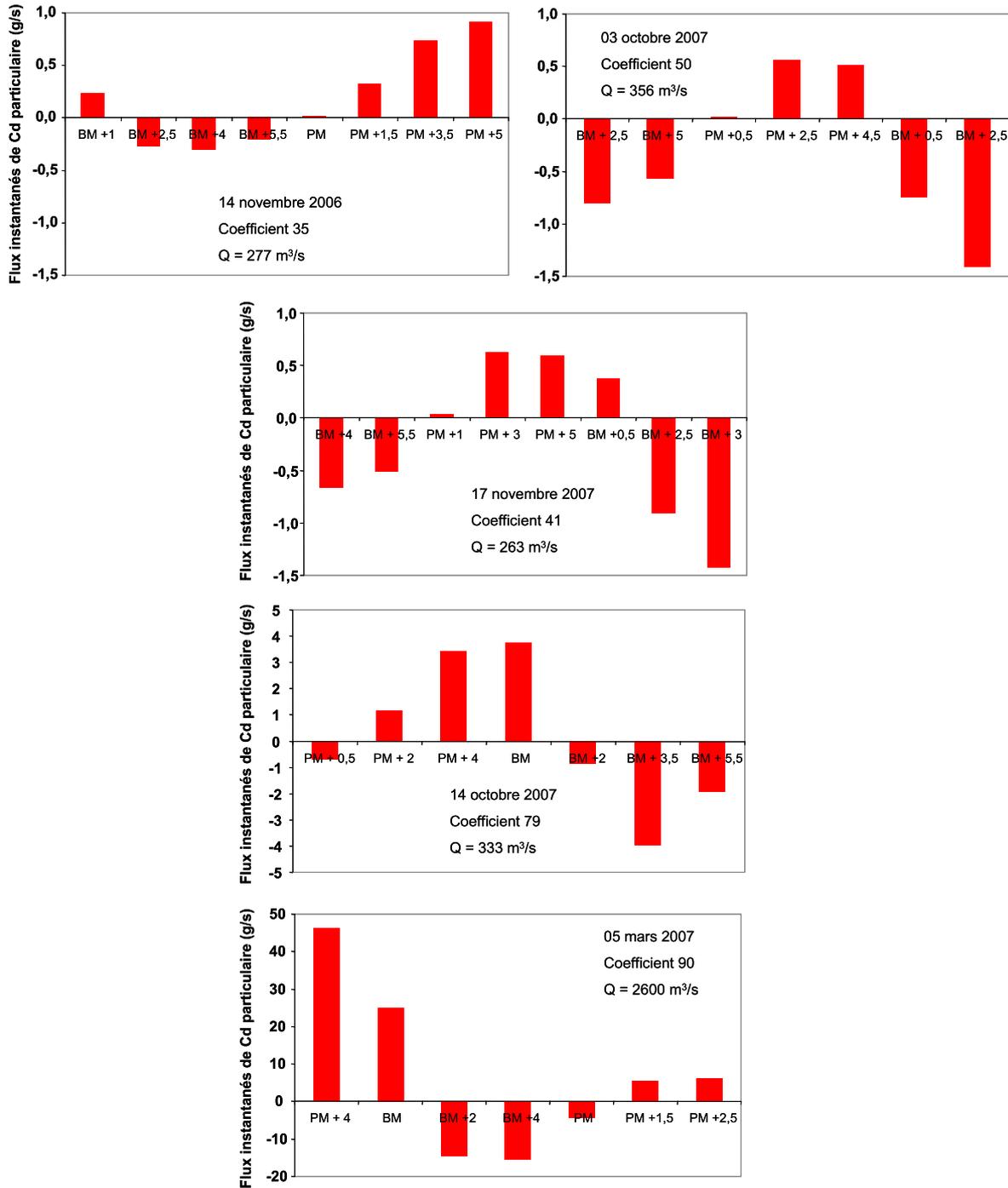


Figure 6 - 26 : Flux instantanés de Cd particulaire (g/s) à l'embouchure de la Gironde entre Port Bloc et la Pointe de Suzac en fonction de la marée et des différentes campagnes. L'échelle des ordonnées est changée pour les campagnes d'Octobre et Mars 2007.

## 6.H.2 Flux instantanés de V, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb et U particulaire

Les flux instantanés en V, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb et U particulaire suivent la même évolution que les flux instantanés de Cd particulaire, et sont contrôlés par les flux de matières en suspension en raison de leurs concentrations qui sont peu variables durant le cycle de marée. Les valeurs maximales (jusant) et minimales (flot) des flux instantanés sont reportées dans le Tableau 6 - 5, en fonction des différentes campagnes. En étiage, les flux instantanés en ETM particulaire à l'embouchure de la Gironde sont du même ordre de grandeur que les flux instantanés en ETM particulaire à la Réole lors de la crue en mars 2006 (4000 m<sup>3</sup>/s ; **Tableau 6 – Tableau 6 - 5**).

Date	Débits campagne	g/s	Cd	V	U	Cu	Ni	Co	Zn	Pb	Mo
14-nov-06	277	Min	-1,68	-83,0	-1,40	-24,0	-28,5	-10,8	-153	-40,0	-0,59
		Max	4,50	260	4,45	70,7	88,9	34,1	447	120	1,71
05-mars-07	2600	Min	-57	-5044	-82,2	-1167	-1647	-643	-9152	-2209	-26,4
		Max	177	14328	239	3304	4535	1824	25458	6371	72,2
03-oct-07	350	Min	-8,15	-405	-8,41	-86,6	-140	-52,3	-501	-185	-2,83
		Max	1,85	252	5,10	58,0	87,2	32,2	410	124	1,91
14-oct-07	333	Min	-21	-936	-19,1	-239	-319	-107	-1817	-444	-8,16
		Max	7,87	870	18,3	218	294	101	1685	425	6,56
17-nov-07	263	Min	-4,64	-361	-6,71	-86	-128	-41,1	-659	-168	-2,59
		Max	2,38	162	3,11	37	57,4	18,4	355	74,8	1,22
La Réole	4000	Crue 2006	11	289	5,6	152	118	37	1555	191	6,56

Tableau 6 – 5 : Flux instantanés minimum et maximum de V, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb et U particulaire à l'embouchure de la Gironde pour les cinq campagnes et flux instantanés en ETM particulaire à la Réole lors de la crue sur la Garonne en 2006. Cadmium reporté à titre de comparaison.

## 6.I Estimation du flux résiduel en particules et en ETM à l'embouchure de la Gironde

Précédemment nous avons vu que la marée imposait une oscillation de larges volumes d'eau et de matières en suspension en direction de l'océan et de l'intérieur de l'estuaire. Ces mouvements opposés de matières en suspension sont responsables d'un transport d'ETM particulaires très important puisque les flux instantanés de Cd par exemple peuvent atteindre près de 45 g/s. Le transport net tidal d'eau, de particules et des métaux associés correspond à la relative petite différence qu'il peut exister entre les flux entrants lors de la période du flot et les flux sortants lors de la période de jusant. La durée et le volume d'eau ayant transité lors du flot et du jusant sont deux composantes cruciales pour obtenir ce flux net résiduel. Dans notre étude nous avons intégré les flux instantanés mesurés, sur la durée complète et théorique du

cycle de marée (Figure 6 - 27). Ainsi, le flux net résiduel est le résultat de l'intégration des mesures réalisées sur la période du cycle de marée. En effet, la différence des échanges hydriques à l'interface estuaire-océan est théoriquement égale au flux d'eau entrant dans l'estuaire, mais ceci est vrai dans le cas où nous nous plaçons sur une étude à long terme (un an par exemple). Dans notre cas, nous mesurons des événements qui sont de l'ordre de la demi-journée et qui sont susceptibles d'être influencés par différents facteurs comme le vent, le coefficient de marée ou le forçage par la houle qui sont des agents pouvant faire varier ces « données théoriques ».

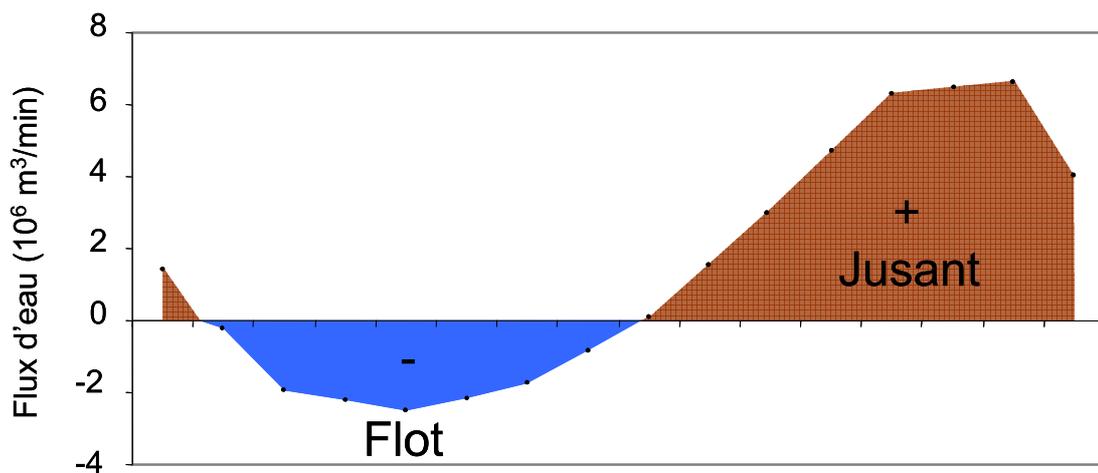


Figure 6 – 27 : Représentation de l'intégration des flux hydriques normalisés sur le temps ( $10^6 \text{ m}^3/\text{min}$ ) pour la campagne du 14 novembre 2006.

### 6.1.1 Transport d'eau

Le Tableau 6 - 6 reporte les résultats de l'intégration des flux instantanés d'eau sur la durée du cycle tidal. Bien que les coefficients soient très différents entre les différentes campagnes, le transport d'eau durant le flot ne varie que de  $0,54$  à  $1,34 \cdot 10^9 \text{ m}^3$  et entre  $0,58$  et  $1,93 \cdot 10^9 \text{ m}^3$  pour le jusant. Ces volumes d'eau exportés lors du jusant ou importés lors du flot sont très importants puisqu'à titre comparatif, les volumes expulsés lors du jusant sont près de 33 (crue) à 273 (étiage) fois supérieurs à ceux apportés par la Garonne et la Dordogne sur la même période (~6 heures). Cole et Whitelaw (2001) ont effectué un travail similaire sur le Mersey en Angleterre, dont les débits entrant étaient en moyenne de  $36 \text{ m}^3/\text{s}$  lors de leurs mesures. Ils ont reporté à l'embouchure des transports d'eau lors du jusant et du flot qui étaient de  $0,25 \cdot 10^9 \text{ m}^3/\text{s}$  en moyenne. La Gironde présente donc des transports d'eau à l'embouchure qui sont en moyenne 4,5 fois supérieurs à ceux reportés pour le Mersey. Cette

différence s'explique en raison d'un débit moyen entrant nettement inférieur pour le Mersey, et une section à l'embouchure moins importante (~1,5 km).

La différence entre l'intégration du flot et du jusant sur la période de la marée permet d'obtenir le flux résiduel d'eau du cycle tidal. Les flux résiduels tidaux obtenus sont soit positifs, soit négatifs c'est-à-dire que les flux résiduels en eau peuvent être dirigés vers l'océan mais paradoxalement, également vers l'estuaire.

Mission	Coefficient	Durée du cycle	Flot (-) 10 <sup>9</sup> m <sup>3</sup>	Jusant (+) 10 <sup>9</sup> m <sup>3</sup>	Net 10 <sup>9</sup> m <sup>3</sup>	Net/Jusant	Net/Flot
14 novembre 2006	35	12:50	0,537	1,639	1,102	67%	-
5 mars 2007	90	12:15	1,336	1,932	0,596	31%	-
3 octobre 2007	50	13:01	1,154	0,585	-0,569	-	49%
14 octobre 2007	79	12:14	1,218	1,288	0,07	5%	-
17 novembre 2007	41	12:46	1,113	0,795	-0,318	-	29%

Tableau 6 – 6 : Transport d'eau durant le flot et le jusant et transport net sur l'ensemble du cycle tidal pour les cinq campagnes effectuées.

Ces flux résiduels hydriques sont compris entre -0,59 et 1,10. 10<sup>9</sup> m<sup>3</sup>. Ces valeurs sont les premières estimations de flux résiduels hydriques obtenus par mesure directes sur l'estuaire de la Gironde. Ces flux résiduels n'apparaissent pas liés au débit de l'estuaire (Figure 6 - 28). De la même manière, il semblerait que ces flux résiduels hydriques ne soient pas corrélés avec le coefficient de marée (Figure 6 – 28). En revanche, ces flux montrent une corrélation significative avec la direction du vent (Test R avec  $r = 0,95$  ;  $p = 0,05$ , Figure 6 – 28). Si nous analysons en détail la direction du vent, les vents de 50 et 60° (Est) sont responsables d'un flux résiduel rentrant. Les vents de 260° (Ouest) sont responsables d'un flux résiduel sortant. Ces résultats vont à l'encontre de ce que nous pouvions attendre (vents d'Est, sortie d'eau et vents d'Ouest, rentrée d'eau). Ces résultats demandent à être complétés pour en tirer des conclusions.

Le rapport entre les flux nets résiduels et les flux sortants (jusant) ou rentrants (flot) montre que pour quatre missions sur cinq, ces flux résiduels sont significatifs pour être utilisés pour la suite puisqu'ils représentent entre 29 et 67% des flux du flot ou du jusant. En revanche le flux résiduel obtenu pour la mission du 14 octobre ne représente que 5% du flux du jusant et se trouve dans la marge d'erreur de notre estimation. Lane et al. (1997) ont estimé que lorsque les flux nets étaient inférieurs à quelques pour cent de l'oscillation tidale, les flux nets ne pouvaient être estimés par une mesure directe.

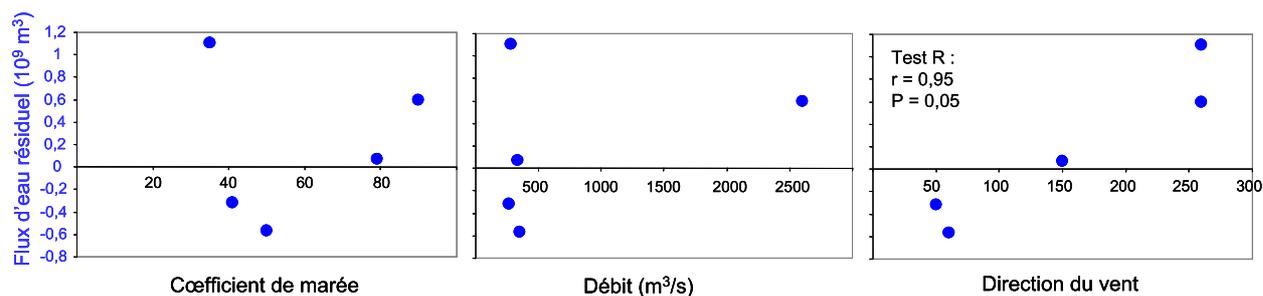


Figure 6 – 28 : Flux résiduels en fonction des coefficients de marée, des débits et des directions du vent.

### 6.1.2 Transport de particules

De la même manière que pour le transport d'eau, les flux instantanés de particules ont été intégrés sur la durée théorique de la marée afin de déterminer les flux de particules durant le flot et le jusant. La différence entre ces deux mouvements de flux de particules permet d'estimer le flux résiduel en particules lors du cycle tidal. Les flux de particules transitant lors du flot et du jusant sont semblables et compris entre 9,74 et 46,5 Kt pour les trois campagnes réalisées en étiage avec des coefficients faibles à moyens (Tableau 6 - 7 ; Novembre 2006, 3 octobre 2007 et 14 novembre 2007). Pour la campagne d'étiage avec un coefficient de 79, nous avons noté que les concentrations en MES étaient plus importantes. Il en résulte des flux de particules qui varient entre 102 Kt lors du flot et 114 Kt lors du jusant. Lors de la crue (5 mars 2007), les transports de particules sont bien plus importants puisqu'ils sont de 453 Kt lors du flot et de 1019 Kt lors du jusant. Sur le Mersey, Cole et Whitelaw (2001) ont reporté un transport moyen de particules lors du flot et du jusant qui était de 36,5 Kt. Sur le Mersey, le transport de particules lors du jusant est systématiquement très proche de celui du flot alors que pour la Gironde nous obtenons des transports qui sont différents entre le flot et le jusant excepté pour la campagne du 14 octobre pour laquelle les transports sont assez proches (Tableau 6 – 7). A titre de comparaison, les transports de particules à La Réole pour la même période (demi marée, ~6H30) en 2006, sont en moyenne de 0,67 Kt pour un maximum en crue de 55 Kt.

Mission	Coefficient	Durée du cycle	Flot (-) Kt	Jusant (+) Kt	Net Kt	Net/Jusant	Net/Flot
14 novembre 2006	35	12:50	9,74	29,7	20	67%	-
5 mars 2007	90	12:15	453	1019	565	55%	-
3 octobre 2007	50	13:01	46,5	22,9	-21	-	45%
14 octobre 2007	79	12:14	102	114	11,4	10%	-
17 novembre 2007	41	12:46	31	20,8	-10,1	-	33%

Tableau 6 – 7 : Transport de particules (Kt) durant le flot et le jusant et transport net sur l'ensemble du cycle tidal pour les cinq campagnes effectuées.

Les flux résiduels de particules suivent les résultats obtenus pour les flux résiduels en eau, à savoir trois campagnes pour lesquelles le bilan est positif (sortie de particules de l'estuaire) et deux campagnes pour lesquelles le bilan est négatif (rentrée de particules dans l'estuaire). Ces flux résiduels rapportés aux flux sortants ou entrants sont systématiquement supérieurs à 10% et suggèrent qu'ils sont significatifs. Pour les quatre campagnes réalisées en étiage ces flux résiduels sont assez proches en valeur absolue puisqu'ils varient entre 10,1 et 21,0 Kt/marée. Ces flux sortants ou entrants en période d'étiage, sont probablement influencés par les vents, mais cette hypothèse demande à être confirmée. Sur le Mersey (Cole et Whitelaw, 2001), les flux nets de particules sont trois fois sur quatre dirigés vers l'intérieur de l'estuaire, mais sont expliqués par un rapport flux net sur flux entrant inférieurs à 2%, donc peu significatifs. Pour la mission réalisée durant la crue en mars 2007, le flux résiduel en particules est nettement plus important qu'en étiage puisqu'il est de 565 Kt/marée. Ce flux résiduel rapporté à la journée représente une expulsion de près de 1,11 Mt/jour de particules. Castaing (1978) avait estimé que la masse de particules expulsée en une journée de crue était de 0,030 Kt. Notre résultat apparaît très important, mais nos mesures se sont déroulées pour un débit très élevé pour 2007, avec un coefficient très important (90) et une position aval du bouchon vaseux en raison d'une première poussée de débit en mi-février (Figure 6 - 29). Ce résultat signifierait également que lors de cette journée, 74% de la masse annuelle expulsée par la Gironde (1,5 Mt ; Jouanneau, 1982) aurait eu lieu. Ce résultat paraît très important et demande à prendre quelques précautions :

- ces résultats sont issus d'une seule série de mesure pour ces conditions de crue et demandent à être mieux documentés pour d'autres missions dans les mêmes conditions
- l'estimation de l'expulsion annuelle des particules de la Gironde effectuée par Jouanneau (1982) demande à être affinée par d'autres méthodes

- une partie des particules expulsée peut-elle être reprise par l'estuaire les journées suivantes ?

Toutefois, les résultats de ces mesures sont issus d'une journée particulière avec un coefficient important et un débit élevé. De plus, les travaux de Benaouda (2008) ont montré que sur une période de simulation de trois mois de débits moyens, l'export des particules était supérieur à 2 Mt, laissant supposer une expulsion annuelle certainement supérieure à celle proposée par Jouanneau en 1982.

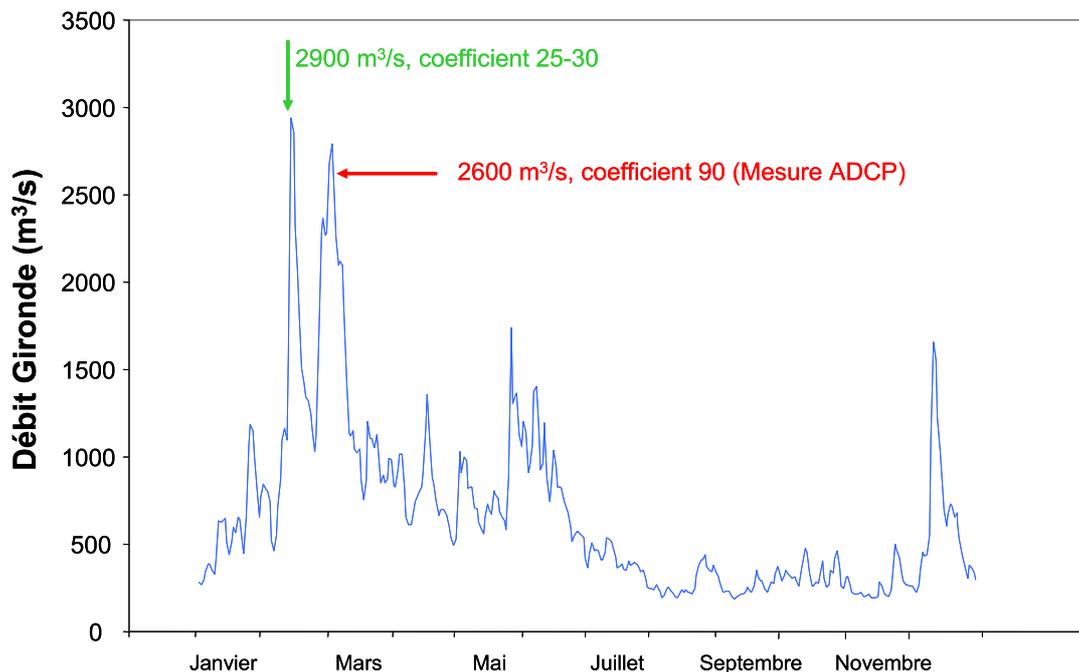


Figure 6 – 29 : Représentation de l'évolution des débits de la Gironde en 2007 et situation temporelle de la campagne ADCP effectuée en mars 2007 (rouge) et du premier pic de crue en février 2007 (vert).

### 6.1.3 Transport de Cd particulaire

Comme pour les MES, la différence entre les deux mouvements opposés permet d'estimer un flux résiduel en Cd particulaire pour le cycle tidal considéré. En période d'étiage les flux en Cd particulaire véhiculés lors du flot et du jusant varient entre 3,89 et 56,8 kg (Tableau 6 - 8). Pour la crue, ces flux sont compris entre 494 kg pour le jusant et 202 kg pour le flot. Sur le Mersey, Cole et Whitelaw (2001) reportent des flux moyens de 38 kg, ce qui semble assez important pour ce système. En comparant avec les flux de Cd particulaire véhiculés à La Réole pour la même période (demi-marée, ~6H30), nous constatons que les

flux moyens de 224 kg sont du même ordre de grandeur que ce qui est échangé à l'embouchure en période d'étiage. Ces résultats similaires sont le résultat d'une nette différence dans les concentrations en Cd particulaire à l'embouchure (0,5 mg/kg) et à La Réole (5 mg/kg ; Masson, 2007).

Les flux nets sont soit dirigés vers l'océan soit vers l'estuaire en période d'étiage et suivent le transport résiduel des particules. Pour ces conditions, les flux résiduels sont compris entre -12,9 et 8,47 kg/marée. Pour la mission effectuée en crue, le flux expulsé en Cd particulaire serait de 292 kg sur la marée soit près de 580 kg/jour de Cd expulsé. Pour cette même année, les flux annuels en Cd particulaire apportés par la Garonne étaient de 2,16 t. **Ce résultat suggère que la Gironde, dans ces conditions exceptionnelles (2600 m<sup>3</sup>/s, coefficient de 90) a expulsé une quantité de Cd particulaire qui représente près de 25% des apports annuels bruts en Cd particulaire.**

Mission	Coefficient	Durée du cycle	Flot (-) Kg	Jusant (+) Kg	Net Kg	Net/Jusant	Net/Flot
14 novembre 2006	35	12:50	3,89	12,4	8,47	68%	-
5 mars 2007	90	12:15	202	494	292	59%	-
3 octobre 2007	50	13:01	19,9	6,98	-12,9	-	65%
14 octobre 2007	79	12:14	40,2	56,8	16,6	29%	-
17 novembre 2007	41	12:46	14,4	9,97	-4,47	-	31%

Tableau 6 – 8 : Transport de Cd particulaire (kg) durant le flot et le jusant et transport net sur l'ensemble du cycle tidal pour les cinq campagnes effectuées.

#### 6.1.4 Transport de V, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb et U particulaire

Le Tableau 6 - 9 reporte les flux en V, Ni, Co, Zn, Mo, Pb, et U particulaire lors du flot et du jusant lors des différentes missions ainsi que les flux résiduels respectifs. Comme pour les MES ou Cd particulaire, les flux résiduels lors de la période d'étiage sont dirigés vers l'océan ou vers l'estuaire et présentent des niveaux très proches avec une moyenne sur le cycle de marée (12H30) de 1780 kg/marée pour V, 230 kg/marée pour Co, 600 kg/marée pour Ni, 430 kg/marée pour Cu, 2540 kg/marée pour Zn, 13 kg/marée pour Mo, 830 kg/marée pour Pb et 34 kg/marée pour U. Pour la crue, les flux nets résiduels en ETM particulières sont beaucoup plus importants et sont de 89 000 kg/marée pour V, 9 000 kg/marée pour Co, 22 000 kg/marée pour Ni, 16 000 kg/marée pour Cu, 120 000 kg/marée pour Zn, 300 kg/marée pour Mo, 30 000 kg/marée pour Pb et de 1 000 kg/marée pour U.

	14 novembre 2006					5 mars 2007					3 octobre 2007					14 octobre 2007					17 novembre 2007									
	Flot (-)	Jusant (+)	Net	Flot (-)	Jusant (+)	Net	Flot (-)	Jusant (+)	Net	Flot (-)	Jusant (+)	Net	Flot (-)	Jusant (+)	Net	Flot (-)	Jusant (+)	Net	Flot (-)	Jusant (+)	Net	Flot (-)	Jusant (+)	Net						
	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg	Kg						
V	1140	3440	<b>2300</b>	64920	153700	<b>88780</b>	5850	2690	<b>-3160</b>	12280	12600	<b>320</b>	3800	2480	<b>-1320</b>	3%	54%	58%	5850	2690	<b>-3160</b>	12280	12600	<b>320</b>	3800	2480	<b>-1320</b>	3%	54%	58%
Co	150	450	<b>300</b>	4620	13360	<b>8740</b>	750	350	<b>-400</b>	1400	1450	<b>50</b>	430	280	<b>-150</b>	67%	67%	65%	750	350	<b>-400</b>	1400	1450	<b>50</b>	430	280	<b>-150</b>	3%	54%	65%
Ni	390	1180	<b>790</b>	11820	33430	<b>21610</b>	2010	930	<b>-1080</b>	4170	4210	<b>40</b>	1340	870	<b>-470</b>	67%	67%	65%	2010	930	<b>-1080</b>	4170	4210	<b>40</b>	1340	870	<b>-470</b>	1%	54%	65%
Cu	320	950	<b>630</b>	8430	24210	<b>15780</b>	1290	620	<b>-670</b>	3120	3190	<b>70</b>	910	570	<b>-340</b>	66%	66%	65%	1290	620	<b>-670</b>	3120	3190	<b>70</b>	910	570	<b>-340</b>	2%	52%	65%
Zn	2080	5950	<b>3870</b>	65200	186000	<b>120800</b>	8980	4280	<b>-4700</b>	23850	23710	<b>-140</b>	6860	5400	<b>-1460</b>	65%	65%	65%	8980	4280	<b>-4700</b>	23850	23710	<b>-140</b>	6860	5400	<b>-1460</b>	1%	52%	65%
Mo	8	23	<b>15</b>	190	530	<b>340</b>	42	20	<b>-22</b>	110	100	<b>-10</b>	27	18	<b>-9</b>	65%	65%	64%	42	20	<b>-22</b>	110	100	<b>-10</b>	27	18	<b>-9</b>	7%	52%	64%
Pb	530	1580	<b>1050</b>	15940	46440	<b>30500</b>	2780	1310	<b>-1470</b>	5820	6030	<b>210</b>	1750	1140	<b>-610</b>	66%	66%	66%	2780	1310	<b>-1470</b>	5820	6030	<b>210</b>	1750	1140	<b>-610</b>	3%	53%	66%
U	19	59	<b>40</b>	600	1750	<b>1150</b>	120	55	<b>-65</b>	250	260	<b>10</b>	71	47	<b>-24</b>	68%	68%	66%	120	55	<b>-65</b>	250	260	<b>10</b>	71	47	<b>-24</b>	4%	53%	66%

Tableau 6 - 9 : Transport de V, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Pb et U particulaire (kg) durant le flot et le jusant et transport net sur l'ensemble du cycle tidal pour les cinq campagnes effectuées.

### **6.1.5 Extrapolation à l'année de l'expulsion des MES et des ETM particulières**

Nous avons eu l'opportunité d'effectuer une série de mesures lors de conditions exceptionnelles puisque le débit était de  $2600 \text{ m}^3/\text{s}$ , avec un coefficient de 90 et un bouchon vaseux localisé à l'embouchure (MES =  $1000 \text{ mg/l}$ ). Cette condition est la condition la plus favorable à l'expulsion des particules (Castaing, 1981). Le flux résiduel de particules fait état d'une expulsion de 565 kt lors d'un cycle de marée soit près de  $1,11 \text{ Mt/jour}$ . Ce résultat est important puisque les premières estimations réalisées par Jouanneau (1982) proposaient une expulsion de 0,5 à 1,5 Mt de particules par an. Ceci voudrait dire que lors de notre campagne de mesure près de 75% de l'expulsion de l'année aurait eu lieu. Ce résultat est similaire à ce que nous pouvons noter en milieu continental puisque sur le Lot, près de 75% du flux annuel de particules s'est effectué en 5 jours de crue en 2003 (Coynel et al., 2007). Or, ces estimations se basent sur les estimations annuelles qui s'appuient sur des résultats de Castaing qui stipulait que les flux de MES expulsées de l'estuaire lors d'une journée de crue étaient de seulement 30000 tonnes par jour. Aujourd'hui, nous savons que les flux maximum de MES expulsés par jour sont de l'ordre de 1 Mt (crue et vive eau). De plus, notre résultat ne peut pas conclure à un non-retour définitif des particules. Seule une multiplication de ces mesures dans des conditions similaires pourra appuyer nos premiers résultats.

Le but ultime de ce travail était de proposer une estimation de la masse de MES et d'ETM particulières expulsés annuellement. Il est possible de proposer une première estimation pour l'année 2007 en s'appuyant sur ces premiers résultats et les travaux antérieurs :

Nous avons eu la possibilité d'effectuer quatre campagnes pour des conditions d'étiage (toutes inférieurs à  $350 \text{ m}^3/\text{s}$ ) lors desquelles les coefficients étaient variables et nous avons réalisé une campagne pour laquelle le débit était le deuxième le plus élevé de l'année 2007 et pour lequel nous étions en vive-eau.

La série de résultats concernant la période d'étiage montre que les flux résiduels de particules sont dirigés vers l'amont ou dirigés vers l'aval et sont de l'ordre de quelques milliers de tonnes par jour. Le fait qu'ils soient dirigés vers l'océan ou l'estuaire suppose qu'en période d'étiage, les vents et l'alternance des vives-eaux et mortes-eaux arrivent à jouer sur le transit résiduel des particules. Pendant ces périodes hydrologiques, les flux résiduels sortants ou rentrants suggèrent qu'en période d'étiage, les flux résiduels exportés vers l'océan sont quasi nuls. Ces résultats vont dans le sens des travaux de Benaouda (2008), dont les

simulations hydro sédimentaires sur trois mois d'étiage, montrent que le flux de particules exportées au Verdon est très faible, voir quasi nul. Sachant que ses simulations intègrent des débits allant jusqu'à  $700 \text{ m}^3/\text{s}$ , nous pouvons émettre l'hypothèse que le résultat de mesures ADCP jusqu'à cette limite de débits, donnerait sensiblement les mêmes fluctuations de flux résiduels rentrant ou sortant. **Ainsi, pour les débits inférieurs à  $700 \text{ m}^3/\text{s}$  et qui représentent près de 65% des débits journaliers de l'année 2007, nous pouvons suggérer que les flux résiduels sont négligeables (Figure 6 – 30).**

Pour la campagne de mesure réalisée en crue avec un coefficient de 90 et la ZTM en position aval, nous trouvons un flux résiduel journalier de particules d'environ 1,11 Mt. Comme nous l'avons vu précédemment, nous ne pouvons pas exclure qu'une part de ces particules est reprise la journée suivante. Ce résultat apparaît comme très important, mais si nous considérons que l'estuaire est en crue lorsque son débit est équivalent à  $\sim 2,5$  fois son débit interannuel (Audry et al., 2004 pour la Garonne ; Masson, 2008 pour la Dordogne), la Gironde n'a présenté que 4 jours de crue ( $> 2500 \text{ m}^3/\text{s}$ ) en 2007 soit moins de 2% de l'année. De plus, si nous rejoignons les résultats de Benaouda (2008) qui stipulent que les expulsions se font surtout en période de vives eaux, la journée du 5 mars apparaît comme unique en 2007 pour la combinaison de débit supérieur à  $2500 \text{ m}^3/\text{s}$  et coefficient supérieur à 90. En supposant que notre mesure surestime légèrement le flux résiduel de MES lors de la journée du 5 mars 2007, nous pouvons dire que ce flux est équivalent à la somme des flux pour les débits supérieurs à  $2500 \text{ m}^3/\text{s}$  (4 jours). Sur ces quatre jours, seule notre journée de mesure combine des débits supérieurs à  $2500 \text{ m}^3/\text{s}$ , des vives-eaux et une ZTM en position aval.

La dernière gamme de débits à documenter concerne les débits compris entre 700 et  $2500 \text{ m}^3/\text{s}$ . Ce panel de débits n'a pas été échantillonné. Si nous prenons les débits compris entre 700 et  $2500 \text{ m}^3/\text{s}$  en 2007, ils représentent 34% (124 jours) de l'année pour un débit moyen de  $1100 \text{ m}^3/\text{s}$ . Les simulations de Benaouda (2008) sur un cycle de trois et demi avec un débit constant de  $900 \text{ m}^3/\text{s}$  font état d'un flux de particules d'environ 0,5 Mt (3 mois et demi). Assumant que ce débit utilisé est représentatif des débits compris entre  $700 \text{ m}^3/\text{s}$  et  $2500 \text{ m}^3/\text{s}$  et que la période de ces gammes de débits est équivalente aux nombres de jours de simulation, nous pouvons estimer que l'expulsion des particules pour cette gamme de débits est de l'ordre de 0,5 Mt pour ces 124 jours en 2007 (Figure 6 – 30).

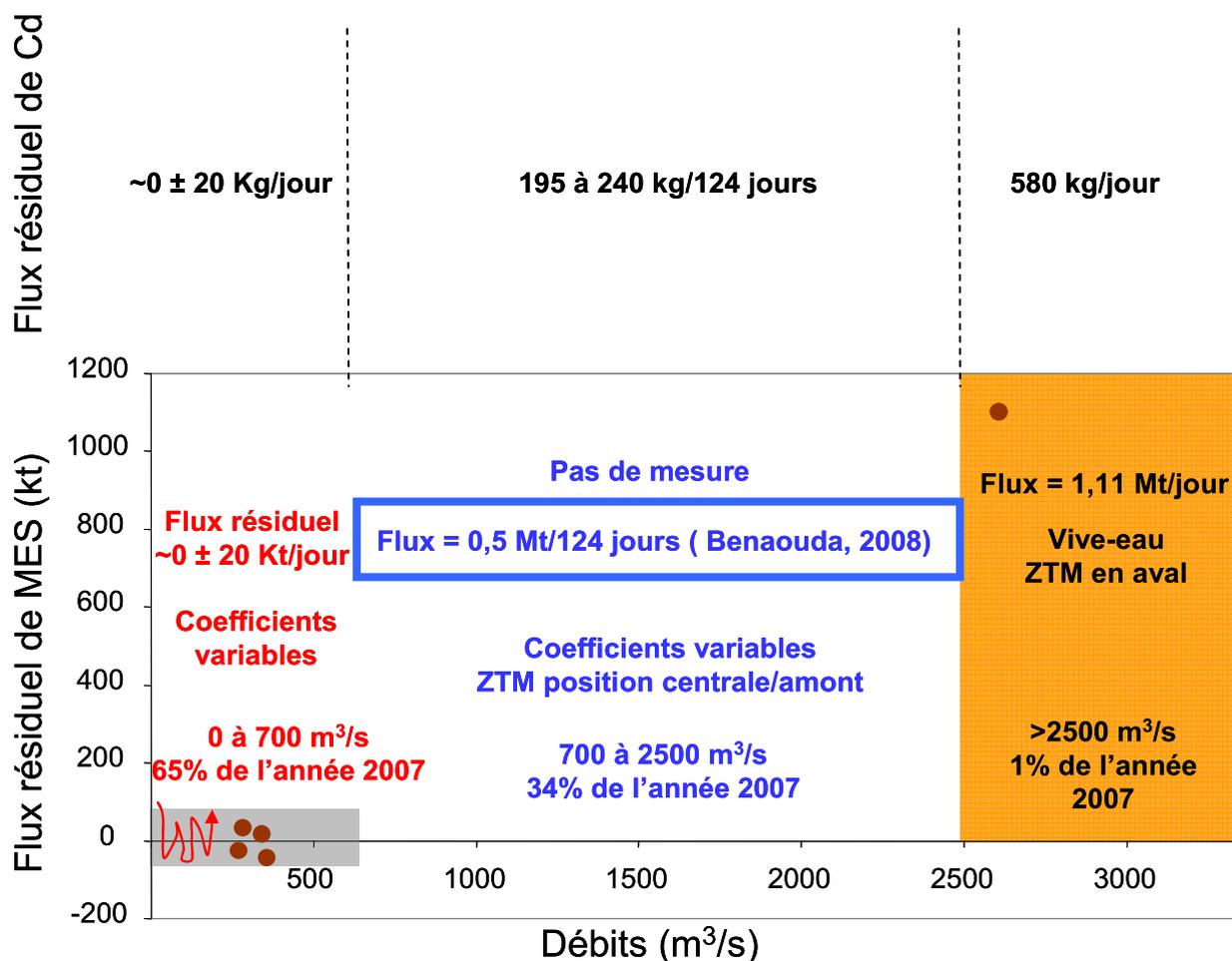


Figure 6 – 30 : Flux résiduels en ETM mesurés en fonction des débits échantillonnés et estimation des flux en particules et en Cd pour l'année 2007 en fonction de l'occurrence des débits.

En intégrant les flux journaliers pour l'année 2007 en fonction des débits journaliers nous pouvons estimer que le flux total de particules expulsées dans la zone littorale est d'environ 1,61 Mt. Ce résultat est comparable aux estimations de Jouanneau (1980) qui étaient comprises entre 0,5 et 1,5 Mt par an. Ainsi, bien que l'année 2007 ne fût pas une année très humide (21 km<sup>3</sup> d'eau), ces flux semblent cohérents. **Il est à noter que la journée de crue du 5 mars 2007 serait responsable à elle seule de 69% du flux total annuel en particules.** Les flux bruts de particules véhiculés par les deux affluents majeurs de la Gironde (Garonne et Dordogne) furent de 1,13 Mt pour l'année 2007 et suggèrent qu'une partie de la ZTM a été « éliminée » d'une masse équivalente à 0,48 Mt soit environ 8 à 12% de sa masse estimée (4 à 6 Mt, Jouanneau, 1990). Ces résultats sont cohérents avec ceux de Benaouda (2008) qui a montré que lors d'une crue la ZTM se scinde en deux, avec une partie qui

remonte vers l'amont et une seconde qui se positionne en aval de l'estuaire en rive droite et qui se fait expulser au fur et à mesure. En 2007, le scénario a été probablement le suivant :

- le premier pic de crue en février a fait migrer la ZTM vers l'aval
- le second pic de crue en mars a expulsé une partie de la ZTM
- les débits moyens ont évacués progressivement l'équivalent de 30% du flux annuel lors des coefficients de vive-eau

Pour accéder à la masse de Cd particulaire expulsée dans la zone côtière, il convient de prendre le résultat obtenu pour la mission du 5 mars 2007 (0,580 t) et de le sommer avec le flux de Cd particulaire pour les débits compris entre 700 et 2500 m<sup>3</sup>/s. Sachant que les variations des concentrations en Cd particulaire sont très homogènes quelque soient les conditions de débit ou de coefficient il est alors possible d'accéder à une estimation des flux en Cd particulaire. Ces concentrations moyennes varient entre 0,39 mg/kg et 0,48 mg/kg. Cela implique un flux de Cd particulaire compris entre 0,195 tonnes et 0,240 tonnes pour les 124 jours (conditions moyennes de débit). **Pour 2007, les flux de Cd particulaire expulsés dans la zone littorale sont donc compris entre 0,780 et 0,820 t/an (Figure 6 - 31). Sachant que les flux nets de Cd dissous que nous avons estimés (Chapitre 5) sont en moyenne de 5 tonnes pour cette même année, la Gironde a expulsé en 2007 environ 5,8 t/an de Cd dans la zone littorale, dont 86% sous forme dissoute.**

En appliquant le même principe de raisonnement pour les autres métaux, nous obtenons leurs flux nets métalliques particuliers annuels pour 2007. **Ainsi, les flux nets particuliers de la Gironde dans la zone littorale en 2007 sont compris entre 57,6 et 62,4 t/an pour V, entre 1,0 et 1,2 t/an pour U, entre 13,6 et 15,3 t/an pour Cu, entre 19,4 et 21 t/an pour Ni, entre 6,76 et 7,94 t/an pour Co, entre 97 et 114 t/an pour Zn, entre 25,4 et 27,0 t/an pour Pb, et entre 0,35 et 0,48 t/an pour Mo (Figure 6 - 31).**

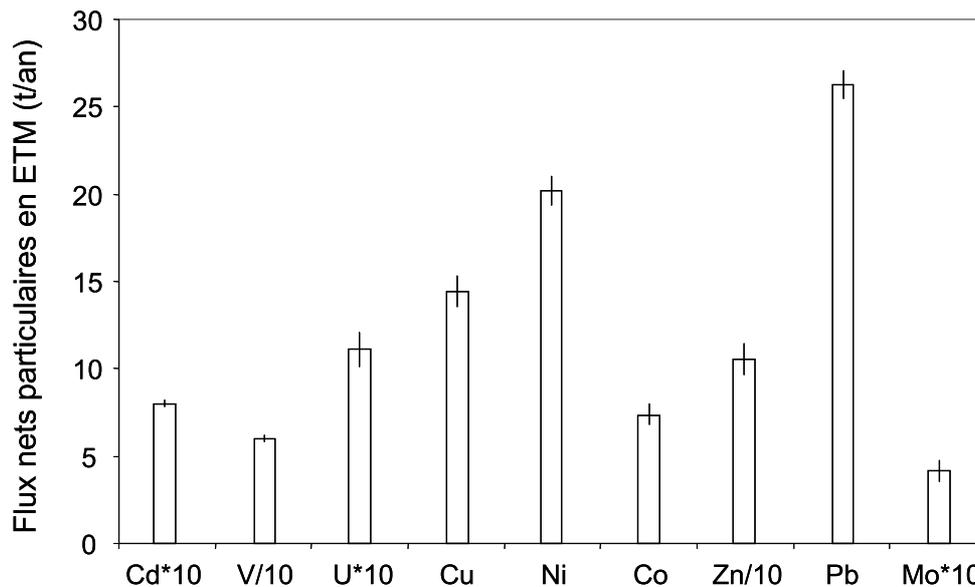


Figure 6 – 31 : Flux nets particulaires en ETM de l'estuaire de la Gironde pour l'année 2007.

La Figure 6 – 32 synthétise l'ensemble des flux nets métalliques dissous et particulaire au Verdon en 2007 et les flux bruts métalliques de la Réole pour la même année. **Ces résultats proposent pour la première fois un bilan annuel des flux métalliques dissous et particuliers exportés par la Gironde en zone littorale.**

Seul Cd présente des flux nets totaux annuels supérieurs aux flux bruts annuels (5,7 t/an contre 3,7 t/an), alors que les flux nets annuels totaux de V, U, Cu, Ni et Co sont systématiquement inférieurs aux flux bruts annuels totaux apportés par la Garonne et la Dordogne (Figure 6 – 32). Ainsi, le sédiment de la Gironde est très probablement une source de Cd supplémentaire alors qu'une part importante des apports en V, U, Cu, Ni, et Co a été très probablement piégée dans la ZTM de l'estuaire de la Gironde.

**Les flux nets totaux annuels en 2007 de la Gironde sont donc de 5,7 t/an pour Cd, 93 t/an pour V, 12,4 t/an pour U, 47 t/an pour Cu, 39 t/an pour Ni et de 7,9 t/an pour Co.** Entre les flux bruts et les flux nets totaux, nous notons une nette augmentation de la contribution des flux dissous, qui passent de 15% à 86% pour Cd, de 12% à 36% pour V, de 21% à 69% pour Cu et de 13% à 49% pour Ni. Cette tendance est moins nette pour U (12% à 36%) et elle est nulle pour Co (11% à 7%).

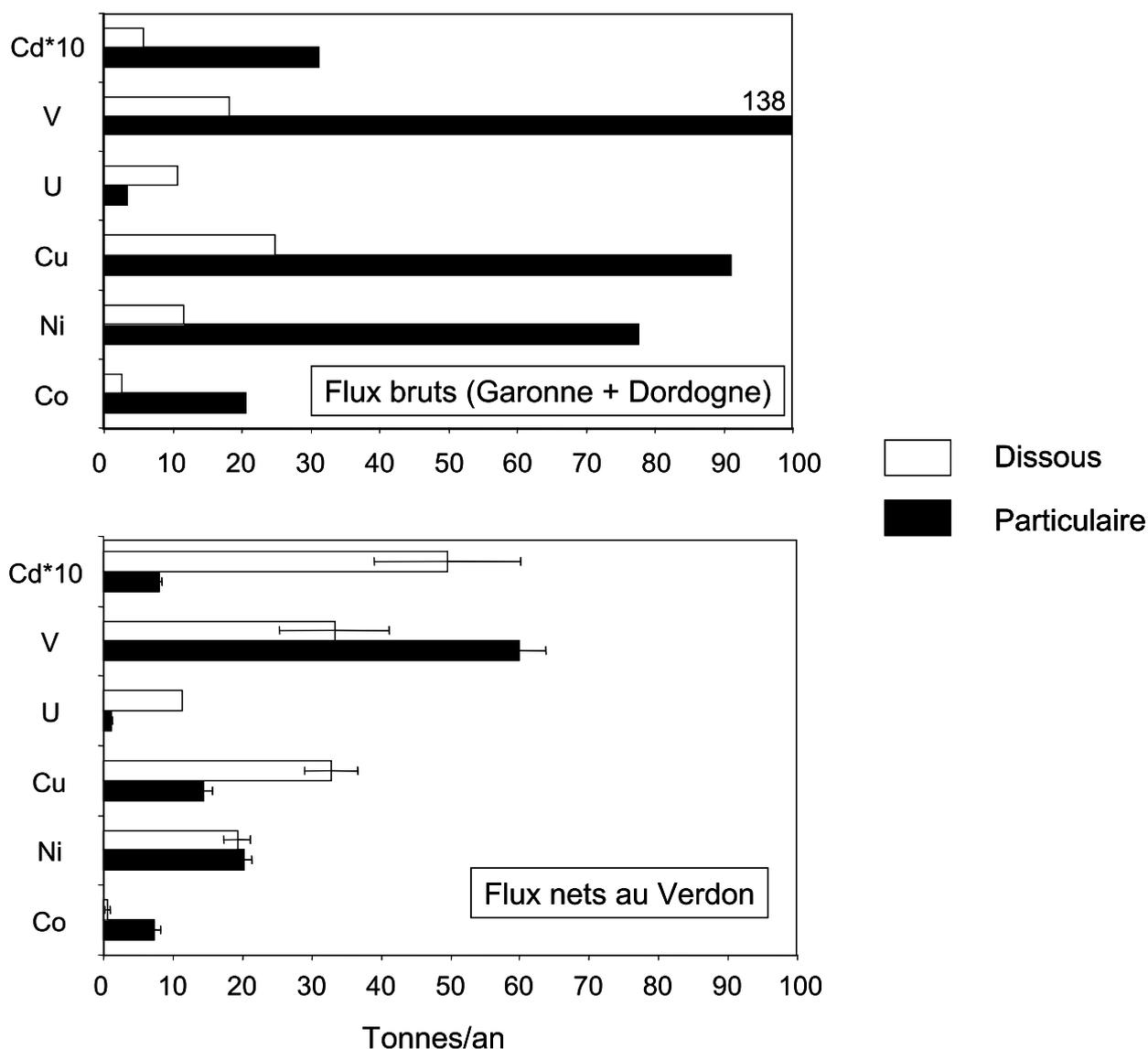


Figure 6 – 32 : Flux bruts dissous et particulaires à La Réole et flux nets dissous et particulaires au Verdon en 2007 pour Cd, V, U, Cu, Ni et Co.

## Conclusions

Ce chapitre a permis de proposer une nouvelle méthode permettant d’obtenir de façon directe et fiable les flux d’eau, de particules et de métaux transitant à l’embouchure de la Gironde lors de différents cycles tidaux. Cette méthode consiste à réaliser durant des cycles de marée des mesures ADCP entre Port Bloc en rive gauche et la Pointe de Suzac en rive droite et de les combiner avec des prélèvements de particules en surface, milieu et fond. Lors de cette thèse, 5 cinq campagnes ont pu être réalisées dont quatre en période d’été (<300 m<sup>3</sup>/s) avec des coefficients variables. La cinquième a été réalisée pour le deuxième pic de crue de

l'année 2007 avec une position aval du bouchon vaseux et un coefficient de 90 (conditions optimales d'expulsion).

Cette approche de l'estimation des flux hydriques, sédimentaires et métalliques a permis dans un premier temps d'apporter des informations uniques sur les masses d'eau, les masses de particules et de métaux échangés à l'embouchure de la Gironde. Les résultats de mesures de courant permettent de mettre en évidence l'évolution des débits instantanés en fonction de l'heure de marée. Ces premières estimations de débits instantanés peuvent atteindre près de 140 000 m<sup>3</sup>/s lors de coefficient de vive-eau, ce qui représente plus de 100 fois le débit moyen de l'estuaire de la Gironde (1000 m<sup>3</sup>/s).

En période d'étiage, les variations de la charge en particules lors du cycle tidal montre de très faibles écarts excepté pour des coefficients de vive-eau, avec des concentrations moyennes qui augmentent de la surface vers le fond. Lors de ces conditions hydrologiques, les concentrations moyennes en MES transitant à l'embouchure sont inférieures à 200 mg/l. Pour la campagne réalisée en crue, avec un coefficient de 90, les concentrations en MES pouvaient atteindre 1 g/l lors du jusant, en raison d'une position aval de la ZTM. **Ainsi, les flux instantanés de particules véhiculées à l'embouchure de la Gironde atteignent près de 3 t/s en période d'étiage et de morte eau, 8 t/s en période d'étiage et de vive eau alors qu'en période de crue et de vive-eau ces flux instantanés atteignent près de 120 t/s lors du jusant.**

Les concentrations en ETM particulières montrent une très grande homogénéité, que ce soit sur la colonne d'eau, lors du cycle de marée ou bien entre les différentes conditions hydrologiques rencontrées. Les flux en ETM particulières dépendent donc essentiellement des flux hydriques et de la fluctuation de la charge en MES à l'embouchure. **A titre d'exemple, les flux instantanés de Cd particulaire peuvent atteindre près de 1,4 g/s pour les conditions d'étiage et de morte-eau, 4 g/s pour des conditions d'étiage et des vives-eaux et 46 g/s pour une crue en vive-eau.**

L'intégration sur les cycles de marée a permis d'estimer les flux résiduels en particules et en ETM associés qui seraient expulsés hors de l'estuaire. En période d'étiage (< 400 m<sup>3</sup>/s), il semblerait que les flux résiduels en particules soient dirigés aussi bien vers le large que vers l'estuaire avec des flux résiduels de quelques milliers de tonnes de MES. Nous avons eu le privilège de réaliser plusieurs missions pour ces conditions d'étiage avec des coefficients différents. Nos résultats suggèrent que les vents peuvent représenter un forçage pour le sens de ce flux résiduel. **La campagne réalisée en crue et en vive-eau fait état d'un flux résiduel de près de 0,56 Mt dirigés vers l'océan, soit ~1,1 Mt pour la journée. Donc en**

**période de crue, ce sont bien les particules qui sont susceptibles d'être à l'origine de l'alimentation en ETM à la Baie de Marennes Oléron. Vers un outil de gestion, il est donc primordial de ne pas effectuer de dragages de l'estuaire en période de crue (> 2500 m<sup>3</sup>/s).**

La combinaison de nos résultats avec ceux récemment issus de modèles hydro sédimentaires (Benaouda, 2008), permet de proposer un bilan des particules et des métaux particulaires expulsés par la Gironde, en 2007. **Les flux annuels de particules seraient de 1,61 Mt avec près de 69% du flux qui aurait eu lieu lors de la crue du 5 mars 2007. Ce résultat suppose que sur cette période, la ZTM aurait été « appauvrie » de 8 à 12% de sa masse. Pour cette année, près de 780 à 820 kg/an de Cd particulaire et 13 600 à 15 300 kg/an de Cu particulaire auraient été expulsés de l'estuaire de la Gironde dans la zone littorale. La comparaison avec les résultats des flux nets dissous métalliques permet de dire que les flux exportés par la Gironde se font à 86% et 69% sous forme dissoute pour Cd et Cu, respectivement.**

Bien que ces résultats demandent à être complétés par d'autres mesures, surtout pour des périodes de débit moyen, ce travail constitue une toute première estimation des flux de métaux particulaires expulsés dans la zone littorale.



---

Chapitre 7 – Comportement des ETM en  
zone littorale et traçage des particules  
girondines dans la Baie de Marennes  
Oléron

---



# **Chapitre 7. Comportement des ETM en zone littorale et traçage des particules girondines dans la Baie de Marennes Oléron**

---

## **Introduction**

Ce dernier chapitre a pour objectif de répondre à différentes questions : (i) Comment se comportent les ETM en zone littorale au large de la Gironde et dans la baie de Marennes Oléron ? (ii) Quelle est la forme principale des ETM dans ce système ? (iii) Quelle est l'influence du panache turbide de la Gironde sur l'apport en particules et en ETM à la baie de Marennes Oléron ? Pour cela nous tracerons les particules par l'étude de leur composition géochimique résiduelle d'une part et par l'analyse d'images satellites du panache turbide d'autre part. L'ensemble de ces résultats, associés à ceux obtenus lors des précédents chapitres, permettra alors de proposer un premier bilan des différents apports en ETM dans la zone littorale et le système de la Baie de Marennes Oléron.

## **7.A Comportement des ETM en zone littorale et dans la Baie de Marennes Oléron**

### **7.A.1 Coefficient de partition des ETM de la Gironde et de la Charente**

Afin de déterminer la réactivité des ETM en zone littorale, l'analyse de leur coefficient de partition ( $K_d = \text{rapport entre la concentration particulaire et la concentration dissoute d'un élément} = [P]/[D]$ ) est un outil susceptible de donner des indications sur les échanges entre les phases dissoutes et particulaires (Honeyman et Santschi, 1988 ; Benoit, 1995 ; Benoit et Rozan, 1999). La Baie de Marennes Oléron est influencée par des particules de deux systèmes bien différents, celui de la Charente et celui de la Gironde. La compréhension du comportement des ETM et de leur transfert dans la Baie de Marennes Oléron demande dans un premier temps de caractériser les coefficients de partition des deux systèmes. Plusieurs études (Turner et al., 1993 ; Benoît et al., 1994 ; Paucot et Wollast, 1997 ; Nolting et al., 1999 ; Wen et al., 1999) ont montré que la partition entre les phases dissoutes et particulaires

dépendent d'un grand nombre de facteurs comme le pH, la salinité, la température, les conditions redox, la teneur en carbone organique dissous et de la composition/nature des particules. Ces conditions sont sensiblement similaires dans la baie puisque nous sommes dans un milieu fortement influencé par d'importantes salinités, et pour lequel les conditions de pH et redox sont très proches. De plus, Balls (1989) a noté que les variations de Kd dans des systèmes où la salinité est supérieure à 20 ne pouvaient être le résultat de variations physicochimiques comme le pH ou la température. Ainsi, au large de la Gironde et dans la baie de Marennes Oléron les variations du coefficient de partition (Kd) reflètent en grande partie l'influence de trois facteurs :

- une soustraction par le phytoplancton qui est le principal facteur responsable d'un passage de la phase dissoute vers la phase particulaire (Boyle, 1976)
- la charge en particules
- la nature des particules

Il convient donc de s'attacher à décrire les résultats globaux des Kd en les comparant avec d'autres systèmes européens et à commenter les distributions des Kd en fonction de la salinité. La comparaison avec d'autres systèmes (Tableau 7 - 1) montre que la Charente et la Gironde présentent les Log Kd les plus importants pour Zn par rapport aux autres systèmes suggérant une certaine affinité de Zn avec ces particules. En revanche, les Kd de Cd de la Charente et de la Gironde sont les plus faibles des différents systèmes, suggérant une forte réactivité de Cd dans ces deux estuaires. Les Kd de Ni en Gironde et en Charente sont similaires aux autres systèmes. La Charente présente le Kd le plus faible pour Cu, suggérant une réactivité importante de Cu dans cet estuaire. U et Mo présentent les Log Kd les plus faibles en raison de la dilution des eaux continentales par les eaux de mer dont les concentrations dissoutes sont importantes. Le manque de résultats sur d'autres systèmes (e.g. Co, U, Mo) montre que ce jeu de données est très rare. Les ordres relatifs des Log Kd de la Gironde et de la Charente sont similaires et suivent la série suivante :  $Co > Zn > Ni > Cu > V > Cd > U > Mo$ . Suite à ces résultats, nous avons comparé les Log Kd en zone littorale Ouest Oléronaise et dans la Baie de Marennes Oléron.

Log Kd		Gironde	Charente	Seine (1)	Scheldt (2)	Rhône (3)	Mersey (4)
Cd	Moyenne	<b>3,9 ±0,3</b>	<b>4,0 ±0,4</b>	<b>4,8</b>	-	-	-
	Min-Max			-	3,9-5,3	-	4,0-5,1
V	Moyenne	<b>4,9 ±0,1</b>	<b>4,6 ±0,2</b>	-	-	-	-
	Min-Max			-	-	-	-
U	Moyenne	<b>3,3 ±0,3</b>	<b>3,0 ±0,3</b>	-	-	-	-
	Min-Max			-	-	-	-
Cu	Moyenne	<b>4,7 ±0,3</b>	<b>4,5 ±0,2</b>	<b>5,8</b>	-	<b>4,6</b>	-
	Min-Max			-	4,2-5,6	-	4,7-5,0
Ni	Moyenne	<b>5,0 ±0,2</b>	<b>4,6 ±0,1</b>	<b>5,1</b>	-	<b>4,5</b>	-
	Min-Max			-	3,8-4,2	-	3,7-4,3
Co	Moyenne	<b>5,8 ±0,3</b>	<b>5,7 ±0,2</b>	-	-	-	-
	Min-Max			-	-	-	-
Zn	Moyenne	<b>5,4 ±0,2</b>	<b>5,3 ±0,4</b>	<b>5,2</b>	-	-	-
	Min-Max			-	4,3-4,6	-	4,4-4,5
Mo	Moyenne	<b>2,9 ±0,4</b>	<b>2,5 ±0,4</b>	-	-	-	-
	Min-Max			-	-	-	-

Tableau 7 - 1 : Moyenne, minimum et maximum des logarithmes décimaux du coefficient de partition de V, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd et U sur l'estuaire de la Charente, de la Gironde et d'autres systèmes (1 : Chiffoleau et al., 1994 ; 2 : Paucot et Wollast, 1997 ; 3 : Campbell, 1988 ; 4 : Turner et al., 2002)

L'influence de la production primaire, la charge en particules ou la nature des particules sont susceptibles d'expliquer des différences de Kd dans ce type de système fortement influencé par la salinité. Or, les charges en MES sont similaires dans ces deux systèmes et les fortes concentrations, notamment en milieu d'estuaire, empêchent une intense production primaire (la turbidité limite la pénétration de la lumière). Ainsi, la nature et la taille des particules semblent être à l'origine des différences entre les Kd de la Charente et de la Gironde.

### **7.A.2 Coefficient de partition en zone littorale et dans la Baie de Marennes Oléron**

Malgré des conditions météorologiques souvent difficiles, deux campagnes océanographiques ont permis d'échantillonner au large de l'île d'Oléron et dans la partie Nord de la Baie de Marennes Oléron (Metogir et Gimercad 2, cf Chapitre 3, Figure 3 - 3). Lors de ces deux campagnes, les débits étaient inférieurs à 300 m<sup>3</sup>/s en Gironde et inférieurs à 12 m<sup>3</sup>/s en Charente. Ainsi, les charges en MES étaient très faibles, inférieures à 40 mg/l dans la Baie de Marennes Oléron, et de quelques milligrammes par litre sur la face Ouest de l'île d'Oléron.

Parallèlement à ces campagnes, un suivi annuel a été effectué dans la zone où les concentrations en Cd sont les plus importantes dans les huîtres, c'est-à-dire au sud de la baie. Ces sites sont ceux de Fort Louvois, Cayenne, Ronces les Bains et Galon Or (cf. chapitre 3, Figure 3 - 11) et sont caractérisés par des charges en particules plus importantes ( $> 100$  mg/l) en raison, dans cette partie de la baie, de la remobilisation des vases par les courants.

#### 7.A.2.a Rôle de la production primaire pélagique en zone littorale

Le report des Log Kd des ETM de la zone littorale, de la partie nord de la baie, de la partie sud de la baie et du pôle marin des profils de la Gironde et de la Charente, en fonction de la salinité montrent des différences significatives pour Cu, Cd, Zn (Figure 7 - 1). Pour ces quatre ETM, nous notons que les Log Kd sont supérieurs à ceux relevés sur les fins de profils des estuaires de la Gironde et de la Charente que ce soit au large de la Gironde, dans la partie Nord ou la partie Sud de la Baie de Marennes Oléron. Plus précisément, les Log Kd de Cu sont systématiquement très supérieurs à ceux notés sur les estuaires de la Gironde ou de la Charente. Ceci est également vrai pour Cd, mais l'écart est deux fois plus faible que pour Cu. Zinc présente une augmentation du Log Kd qui est surtout perceptible pour les échantillons situés dans le sud de la Baie de Marennes Oléron.

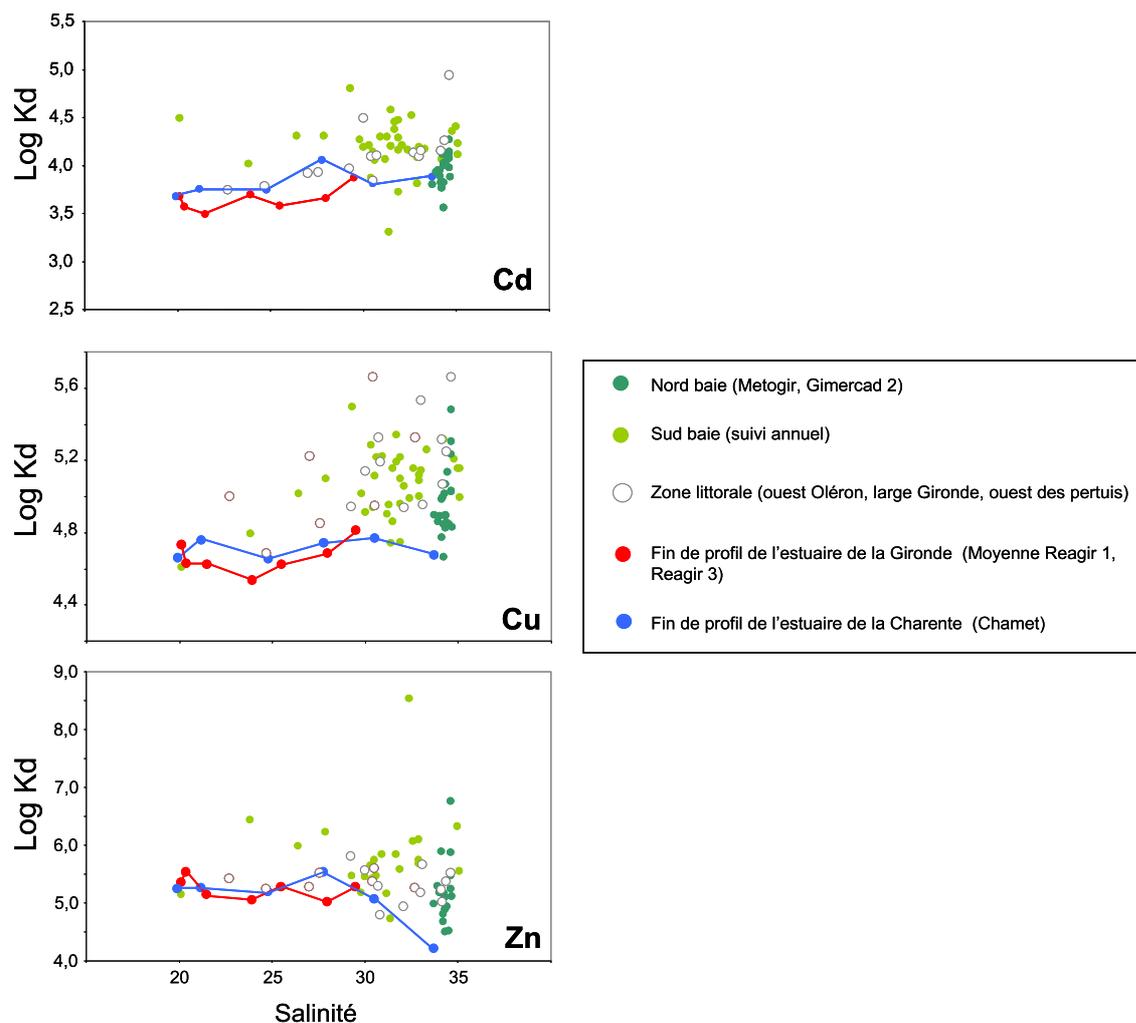


Figure 7 - 1 : Distribution des Log Kd de Cu, Cd et Zn en fonction de la salinité dans la Baie de Marennes Oléron et la zone littorale (Ouest Oléron et au large de la Gironde).

Dans un milieu où les conditions physicochimiques ont peu d'influence sur la répartition des ETM (Balls, 1989) en raison d'une salinité très importante, cette augmentation du Kd de ces ETM est très probablement à mettre en relation avec la productivité primaire. Cette augmentation du Log Kd avec la salinité a été notée au large de l'estuaire de Port Jackson en Australie pour Ni, Cu et Zn (Hatje et al., 2003) et a été mis en relation avec la production biologique primaire. Dans le système « Baie de Marennes Oléron et la côte adjacente à la Gironde », Boutier et al. (2000) ont également mis en évidence cette augmentation du coefficient de partition au large de l'île Oléron et dans la baie pour Cd. La confrontation de ces données avec les nôtres montre une grande similitude (Figure 7 - 2). Pour Boutier et al., (2000), la production phytoplanktonique serait également à l'origine de ce transfert vers la phase particulaire, puisqu'il met en évidence une relation entre les concentrations en Cd particulaire et la chlorophylle *a*.

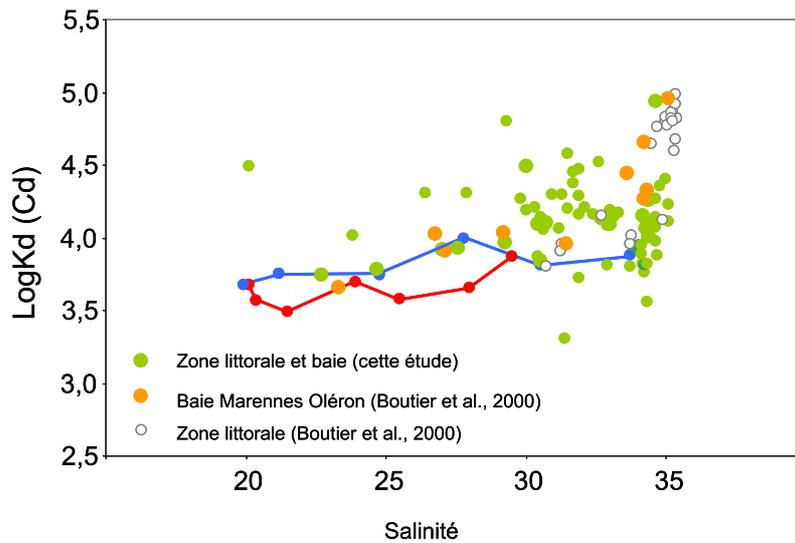


Figure 7 - 2 : Distribution du Log Kd de Cd en zone littorale et dans la Baie de Marennes Oléron pendant notre étude et celle de Boutier et al. (2000).

Lors de la campagne Gimercad 2 (Septembre 2006), nous avons réalisé des prélèvements au large de la Gironde, de l’Ile d’Oléron et dans la partie Nord de la baie, afin de récupérer essentiellement la phase planctonique sans les particules terrigènes. Pour cela nous avons effectué des traits de filets de plancton avec un collecteur fractionné permettant de récupérer la classe de taille comprise entre 63 et 200  $\mu\text{m}$ . Cette classe de taille permet de récupérer essentiellement la biomasse appelée microplancton qui est comprise arbitrairement entre 20 et 200  $\mu\text{m}$  et qui est principalement représentée par le phytoplancton. De plus, l’analyse granulométrique des particules en suspension des estuaires de la Charente et de la Gironde montre que 91% des MES sont constituées de particules inférieures à 63  $\mu\text{m}$  (Figure 7 – 3), ce qui évite de récupérer une masse trop importante de particules minérales. Les concentrations en ETM de la fraction 63-200  $\mu\text{m}$  sont systématiquement supérieures dans la phase planctonique pour Cd, Cu, et Zn (Figure 7 - 4).

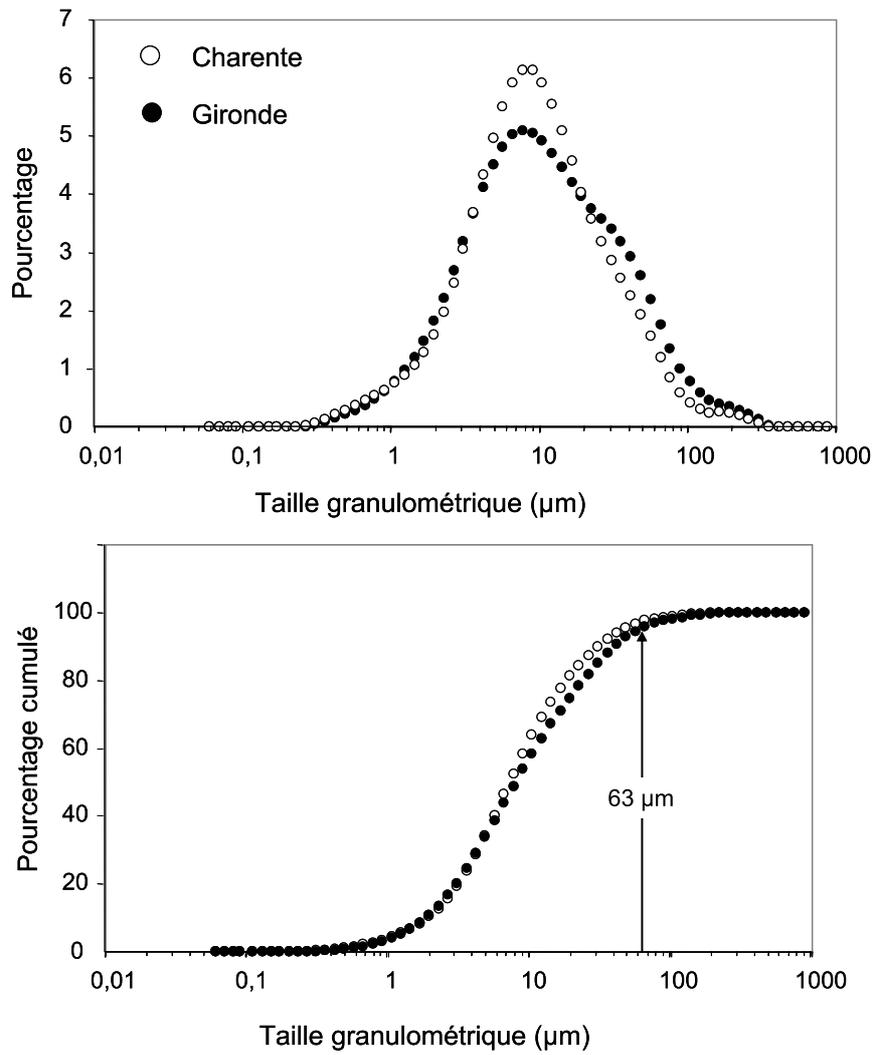


Figure 7 – 3 : Distribution granulométrique et pourcentage cumulé de cette distribution pour les particules estuariennes de la Gironde (n = 10) et de la Charente (n = 10).

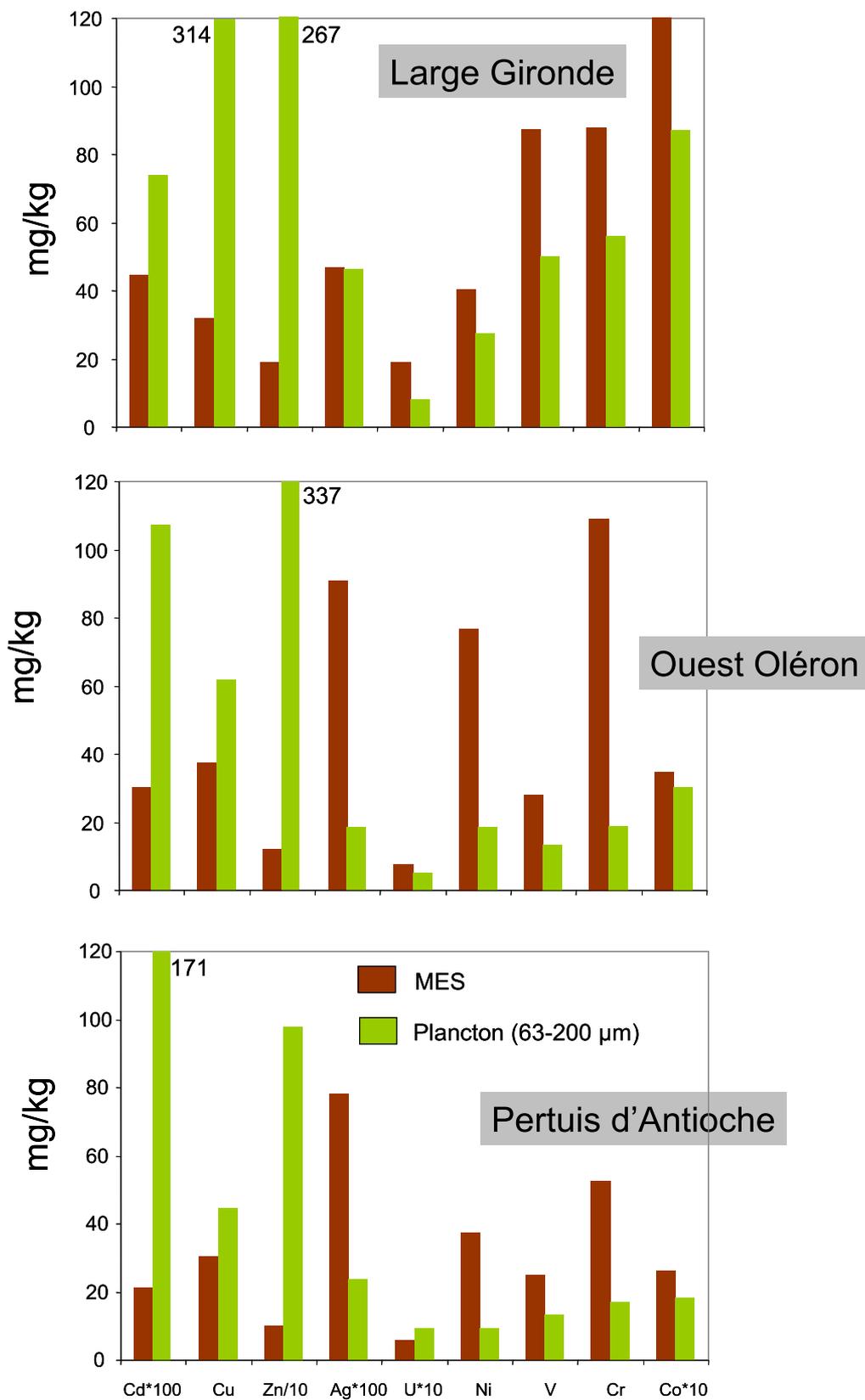


Figure 7 - 4 : Concentrations en ETM des particules en suspension et de la fraction planctonique (63-200 µm) pour le Pertuis d'Antioche, l'ouest de l'île d'Oléron et au large de la Gironde en septembre 2006.

Ainsi, en accord avec l'augmentation du  $K_d$  en zone littorale et dans la baie pour ces trois ETM, le réseau trophique joue très certainement un rôle prépondérant dans la redistribution de ces ETM dans la zone littorale et dans la Baie de Marennes Oléron en période estivale caractérisée par une charge en particules très faible ( $<40$  mg/l) et d'une période propice à la production primaire (juillet et septembre). Bien que nous n'avons pas d'échantillons typiques d'une période hivernale avec une charge importante en MES dans la zone littorale, Labry et al. (2001) ont montré l'existence de blooms hivernaux au large de la Gironde. Ceci suggère que ces processus s'opèrent également en périodes hivernales. Les points réalisés dans la partie sud de la baie qui ont été effectués pendant une année entière avec des saisons et des conditions très variables ( $MES > 100$  mg/l), montrent systématiquement des  $K_d$  supérieurs à ceux des estuaires de la Charente ou de la Gironde. Sachant que la production primaire pélagique est beaucoup moins intense en période hivernale dans la baie (Strusky et Bacher, 2006) et notamment lorsque la turbidité est importante (Irigoien et Castel, 1997), comment expliquer un enrichissement en ETM particulaire dans le sud de la baie ?

#### 7.A.2.b Rôle de la production primaire benthique dans la baie

La mesure systématique des concentrations en chlorophylle *a* pour les prélèvements effectués entre Octobre 2006 et Novembre 2007 dans le Sud de la baie permet de proposer une hypothèse pour expliquer la redistribution systématique de Cu, Zn et Cd de la phase dissoute vers la phase particulaire (Figure 7 - 5). En effet, les concentrations sont comprises entre 1 et 12  $\mu\text{g/l}$  tout au long de l'année quelque soit la saison.

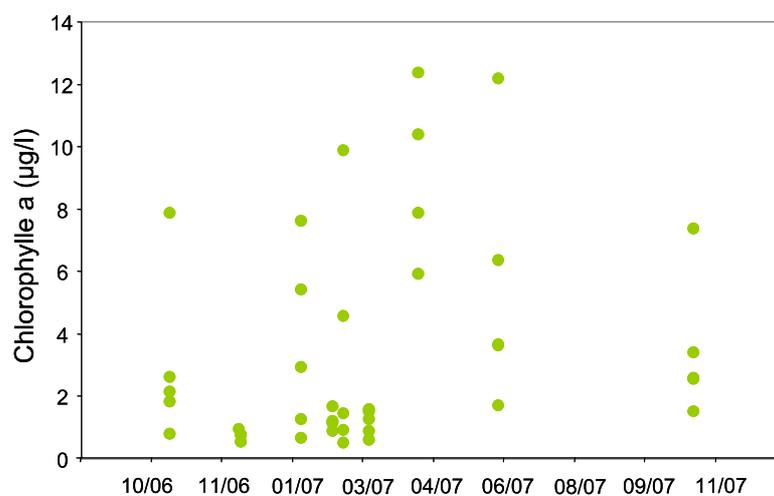


Figure 7 - 5 : Concentrations en chlorophylle *a* dans la partie sud de la Baie de Marennes Oléron d'Octobre 2006 à Octobre 2007.

A titre de comparaison, Boutier et al., (2000) ont reporté des concentrations maxima de 3  $\mu\text{g/l}$  au large de l'île d' Oléron et dans le pertuis d'Antioche. Ces niveaux élevés en chlorophylle *a* suggèrent une influence probable de la production primaire benthique. En effet, la Baie de Marennes Oléron est représentée par près de 108 km<sup>2</sup> de vases intertidales, ce qui représente 70% de la superficie de la baie, et sur lesquelles se développent des diatomées benthiques lorsque la mer se retire (Blanchard et al., 1998). Ces micro algues se développent préférentiellement en zone intertidale sur les sédiments vaseux plutôt que sur des sédiments sableux (Lukatelich et McComb, 1986 ; Delgado, 1989 ; Burford et al., 1994 ; Brotas et al., 1995). Bien que cette production de micro-algues benthiques soit plus importante en été qu'en hiver, Guarini et al. (1998) ont montré que la biomasse en chlorophylle *a* était toujours importante dans la partie sud de la baie, que ce soit en hiver ou bien en été (Figure 7 - 6).

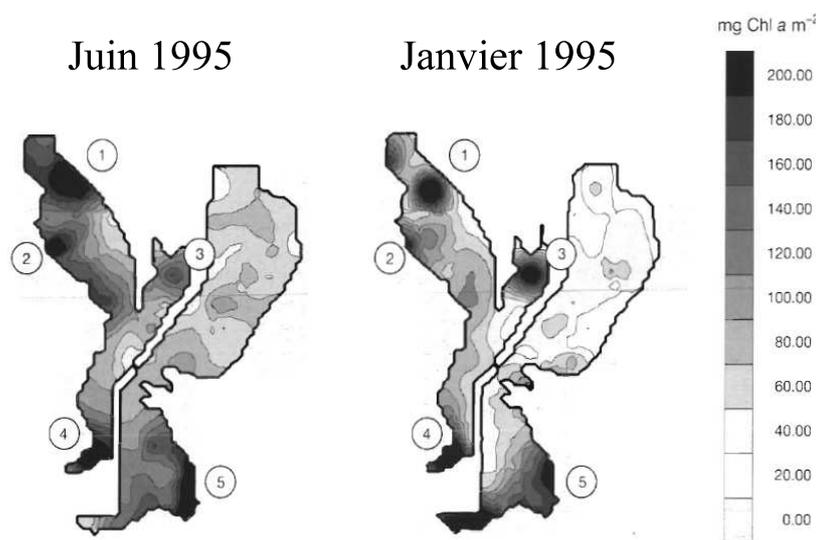


Figure 7 - 6 : Cartographie de la biomasse en chlorophylle *a* des 5 premiers centimètres de sédiments dans la baie de Marennes Oléron pour juin et janvier 1995 (d'après Guarini et al., 1998).

Guarini et al. (1998) ont également stipulé que la biomasse générée durant la marée basse est totalement remise en suspension lors de la marée haute, représentant alors près de 30 à 90% de la chlorophylle *a* dans la colonne d'eau. Ainsi, la biomasse microphytobenthique représente une source majeure de nourriture pour les producteurs secondaires. Sauriau et al. (2000) ont montré que l'alimentation des coques du bassin de Marennes Oléron était représentée à 70% par le microphytobenthos. Nos résultats associés à ces constatations suggèrent que le microphytobenthos joue un rôle essentiel dans la redistribution des ETM et notamment de Cd, Zn et Cu dans la Baie de Marennes Oléron.

L'étude du coefficient de partition des ETM a permis de mettre en évidence une redistribution de la phase dissoute vers la phase particulaire pour Cu, Cd, et Zn en zone littorale, qui serait le résultat de la production primaire pélagique en période estivale. Dans la baie de Marennes Oléron, cette redistribution aurait lieu toute l'année notamment pour Cu, Cd et Zn et serait due en grande partie à une remobilisation par le microphytobenthos.

### 7.A.3 Niveaux de concentrations en ETM dans la zone littorale et dans la Baie de Marennes Oléron

#### 7.A.3.a Répartition phase dissoute et particulaire

La Figure 7 - 7 construite à partir des points prélevés lors de Metogir (Juillet 2005) et Gimercad 2 (Septembre 2006) au large de la Gironde et durant une année dans la partie Sud de la Baie (Novembre 2006 – Novembre 2007) montrent que les proportions en Cd, Cu et Zn varient fortement entre le large de la Gironde et le Sud de la Baie de Marennes Oléron. Les proportions métalliques sous forme dissoute diminuent respectivement de 84% à 44% pour Cd, 40% à 15% pour Cu et 36% à 7% pour Zn. Ces diminutions sont liées aux différences de concentrations en MES dans les échantillons. Au large de la Gironde, la charge en particules étaient inférieures à 50 mg/l lors de notre échantillonnage en période d'étiage. Cette charge est de  $230 \pm 497$  mg/l tout au long de l'année au Sud de la Baie de Marennes Oléron.

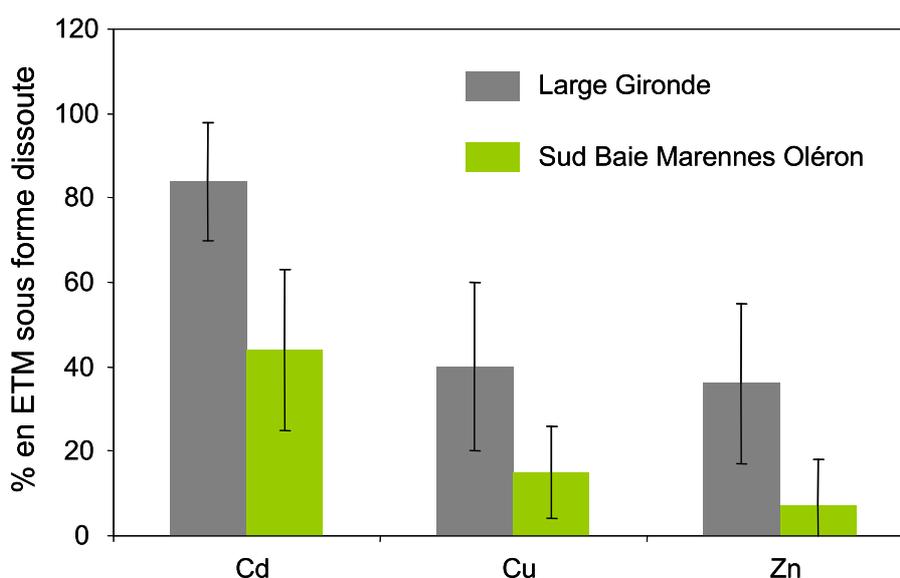


Figure 7 - 7 : Proportion de la phase dissoute en Cd, Cu et Zn par rapport à la phase particulaire au large de la Gironde (n = 19) et dans la partie sud de la Baie de Marennes Oléron (n = 56).

### 7.A.3.b Concentrations métalliques particulières

La Figure 7 - 8 reporte les concentrations particulières moyennes en Cd, Cu et Zn au large de la Gironde, pour les sites de prélèvements au sud de la Baie de Marennes Oléron et pour les estuaires de la Charente et de la Gironde.

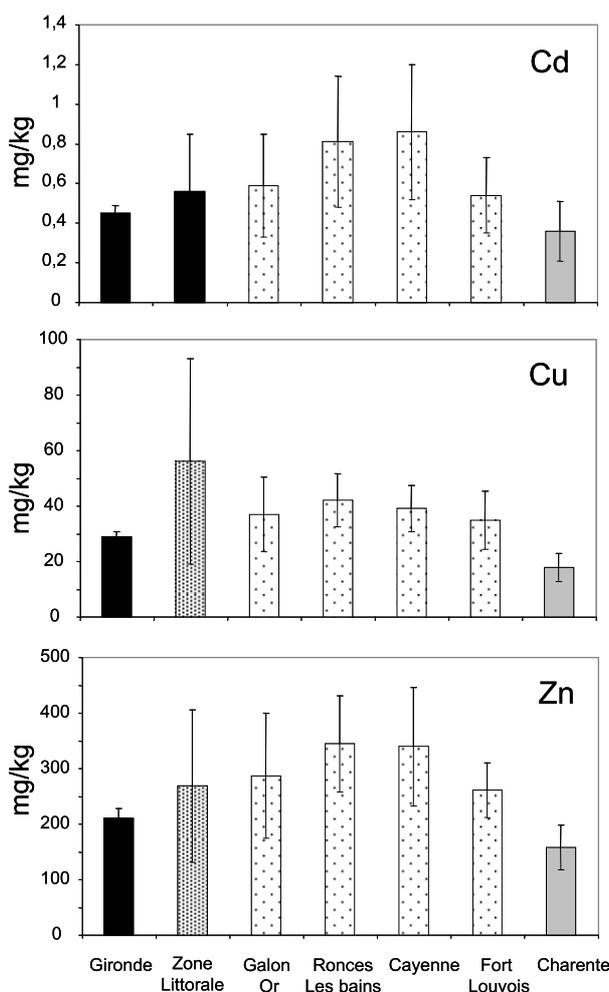


Figure 7 - 8 : Concentrations moyennes et écarts types des concentrations en Cd, Cu et Zn particulaire pour le pôle Gironde (n = 50) et Charente (n = 22) ainsi que pour la zone littorale (large Gironde, Ouest Oléron : n = 29) et les sites du sud de la Baie de Marennes Oléron (n = 10).

Ces résultats montrent que pour Cd, Cu et Zn les concentrations particulières sont systématiquement supérieures en zone littorale et dans la baie de Marennes Oléron par rapport au mélange éventuel du pôle Gironde et du pôle Charente (Figure 7 – 8). A titre d'exemple les concentrations moyennes en Cd particulaire à Cayenne sont de 0,86 mg/kg soit près de 2 et 2,4 fois supérieures aux concentrations des particules de la Gironde et de la Charente,

respectivement. Boutier et al. (2000) ont reporté dans la zone littorale des concentrations moyennes en Cd particulaire très importantes (moyenne de 1,2 mg/kg) et supérieures à nos données (0,56 mg/kg) mais la charge en MES était encore plus faible pendant leurs campagnes (moyenne de 2 mg/l). Ces résultats suggèrent donc que la biomasse planctonique est responsable de l'enrichissement en Cd, Cu et Zn de la phase particulaire tout au long de l'année dans le sud de la baie et au moins pour les conditions peu turbides dans la zone littorale (données actuelles). Cet enrichissement sera d'autant plus fort que la charge en particule sera faible, en raison de la dilution par des particules lithogènes lorsque la concentration en particule augmente. Cette hypothèse est confortée par la relation entre la concentration en ETM particulaire et la charge en particule, notamment pour Cu (Figure 7 - 9).

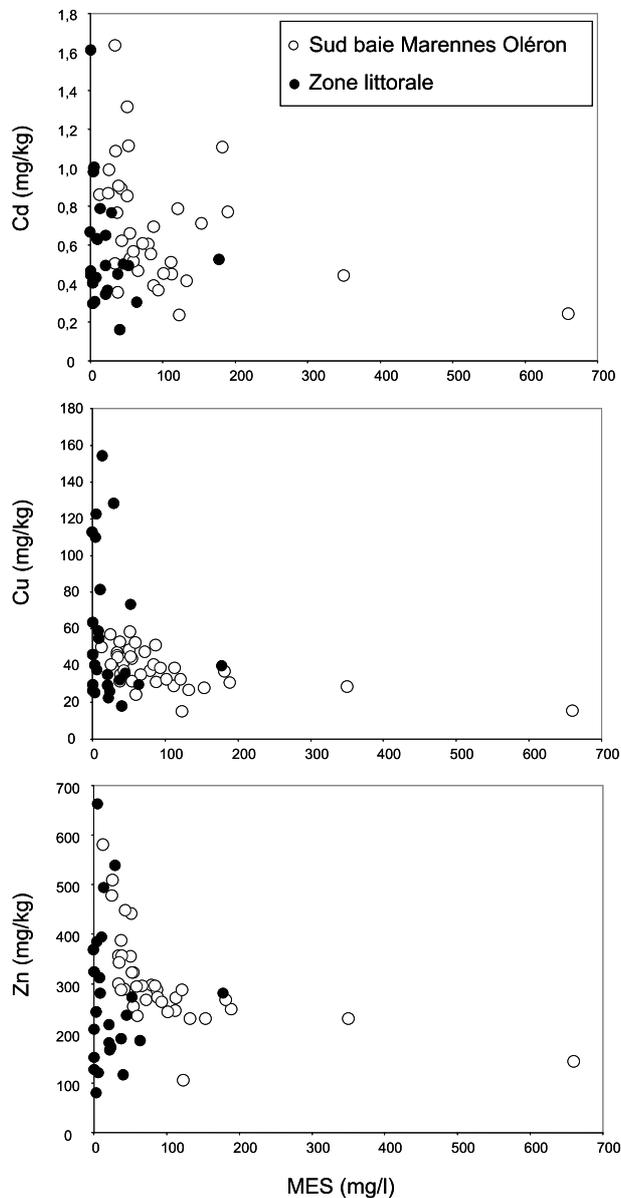


Figure 7 – 9 : Relation entre les concentrations en ETM particulières (Cd, Cu, Zn) et la charge en particules pour la zone littorale et le sud de la Baie de Marennes Oléron.

### 7.A.3.c Biodisponibilité des ETM particulières

Les ETM fixés aux particules sont associés avec différentes fractions : ils peuvent être adsorbés sur les argiles, associés à la matière organique ou aux carbonates, adsorbés et/ou coprécipités avec les oxyhydroxydes de Fe et de Mn, ou encore précipités avec les sulfures présents dans le système (Salomons et Forstner, 1980, 1984 ; Dzombak et al., 1987 ; Geffard et al., 2005 ; Audry et al., 2006b). Il est admis que l'information donnée par la concentration totale en ETM n'est pas suffisante pour savoir quel est le potentiel de leur biodisponibilité, qui dépend de leur forme chimique et de leurs phases porteuses (Salomons et Förstner, 1984 ; Pickering, 1986 ; Tessier et Campbell, 1987). Ainsi l'importance de la fraction mobilisable/dégradable des particules aura un impact sur l'assimilation des ETM par les organismes lors des processus de filtration et de digestion (Ettajani et al., 1996). Langston et al. (1999) et Morse et Luther III (1999) ont proposé d'extraire la fraction désignée empiriquement comme potentiellement biodisponible en réalisant une extraction par HCL 1M. Le but de cette attaque est de mettre en solution les métaux particuliers réactifs associés à la fraction réductible (oxydes de Fe et de Mn), à la fraction carbonatée, aux phyllosilicates et aux monosulfures amorphes (AVS). En règle générale, dans les systèmes aquatiques peu ou pas pollués, les ETM sont fortement transportés dans la fraction résiduelle (matrice cristalline) des MES et des sédiments de surface, alors que dans les systèmes soumis à une pollution anthropique, les mêmes métaux d'origine anthropique sont souvent majoritairement associés à la fraction réactive des particules (Audry et al., 2005).

Excepté pour Cd, Cu et Zn, les autres ETM (V, Cr, Co, Ni, As et Mo) montrent des contributions de la fraction HCL inférieures à 25% donc moins biodisponibles. La Figure 7 - 10 reporte les pourcentages moyens de la fraction HCL des particules de la Charente, de la Gironde et du sud de la Baie de Marennes Oléron pour Cd, Cu et Zn.

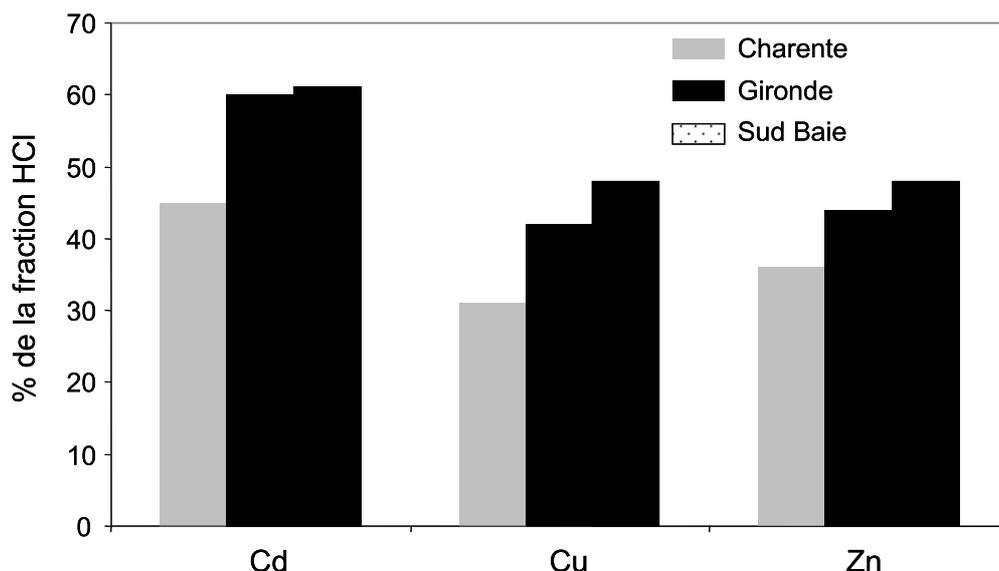


Figure 7 - 10 : Pourcentages moyens de la fraction HCl des particules de l'estuaire de la Charente, de la Gironde et du sud de la baie pour Cd, Cu et Zn.

Le premier constat montre que Cd est l'élément potentiellement le plus biodisponible avec une contribution de la fraction HCl de 45 à 61%. Les fractions potentiellement biodisponibles de Cu et Zn sont légèrement inférieures puisqu'elles sont comprises entre 31 et 48% pour Cu et entre 36 et 48% pour Zn. Les résultats de ces extractions montrent que les particules Girondines sont beaucoup plus biodisponibles en Cd, Cu et Zn que celles de la Charente. Ceci suggère que les particules estuariennes de la Gironde présentent des phases réactives plus chargées en Zn, Cd et Cu que les particules de la Charente. Ce résultat est probablement en relation avec le fait que la Gironde est fortement influencée par une pollution polymétallique historique d'origine anthropique, notamment en Zn, Cd et Cu (Blanc et al., 1999 ; Grousset et al., 1999). Pour la partie sud de la Baie de Marennes Oléron, nous notons que la fraction biodisponible est supérieure (Cu, Zn) ou proche (Cd) de celle des particules Girondines. Ces résultats étayent l'hypothèse selon laquelle la biomasse planctonique et benthique a un effet sur le passage préférentiel de Cd, Cu et Zn vers une fraction particulaire plus mobilisable, probablement organique. Cette redistribution rend ces ETM particulières plus biodisponibles pour les organismes filtreurs dans la baie.

#### 7.A.3.d Concentrations métalliques dissoutes

Nous avons mis en évidence le rôle de la biomasse planctonique dans l'enrichissement en Cd, Cu, Zn et Mo de la phase particulaire en zone littorale (étiage) et dans la Baie de

Marennes Oléron (toute l'année), quels sont les niveaux de concentrations de ces mêmes ETM dans la phase dissoute ?

Le Tableau 7 - 2 reporte les gammes de concentrations dissoutes en Cd, Cu et Zn rencontrées dans la zone littorale et pendant une année dans le sud de la Baie de Marennes Oléron. Les concentrations de Zn dissous apparaissent très variables. Les niveaux de concentrations en Cd dissous dans le sud de la Baie de Marennes Oléron sont très proches de celles au large de la Gironde. Ces résultats au large de la Gironde, sont comparables aux valeurs reportées par Boutier et al. (2000). La comparaison avec d'autres concentrations en Cd dissous dans la zone littorale de l'Océan Atlantique montre que ces concentrations sont 4 à 10 fois supérieures (Tableau 7 – 2). Ceci suggère que la Gironde représente encore aujourd'hui une influence majeure sur les concentrations en Cd dissous de la zone littorale Française.

ng/l	Cd		Cu		Zn	
Zone littorale au large Gironde (n = 27)	15 - 93	51 ± 23	139 - 771	380 ± 180	21 - 4900	1520 ± 1360
Sud Baie (n = 36)	26 - 89	43 ± 15	138 - 860	350 ± 130	107 - 2600	890 ± 770
Zone littorale au large Gironde <sup>(1)</sup>	17 - 86		-		-	
Zone littorale au large de la Loire <sup>(2)</sup>	12 - 23		107 - 504		-	
Zone littorale Nord-ouest Europe <sup>(3)</sup>	8 - 12		50 - 126		-	
Océan Nord-Atlantique <sup>(4)</sup>	2 - 9		57 - 94		-	

Tableau 7 - 2 : Minima, maxima, moyennes et écarts types des concentrations rencontrées au large de la Gironde (étiage) et dans la partie sud de la Baie de Marennes Oléron (suivi annuel) et comparaison avec des systèmes du Nord de l'Atlantique ; (1) : Boutier et al., (2000) ; (2) : Boutier et al., (1993), (2)Waeles et al., (2004) ; (3) : Le Gall et al., (1999) ; (4) : Kremling, (1985).

Les concentrations en Cu dissous dans la zone littorale sont similaires à celles de la baie. Ces concentrations en Cu dissous sont nettement plus importantes que dans le nord de l'Atlantique et sont également supérieures à celles rencontrées au large de la Loire qui est affectée par des niveaux importants de Cu (Waeles et al., 2004 ; Tableau 7 – 2). Dans la zone littorale, ces fortes concentrations dissoutes atteignent 93 ng/l (Cd) et 771 ng/l (Cu) et seraient le résultat de l'influence de la Gironde. Dans la partie sud de la baie, les concentrations dissoutes en Cd et Cu sont similaires à celles au large de la Gironde.

La Figure 7 - 11 reporte les variations des concentrations annuelles en Cd, Cu et Zn dissous dans la partie sud de la baie et à l'embouchure de la Charente, avec en parallèle le débit de la Gironde. Les concentrations en Cd et Zn dissous du sud de la baie sont

systematiquement supérieures à celles de la Charente. Plus précisément nous notons une augmentation de Cd et Zn dissous en février 2007 (pic de crue de la Gironde) avec des concentrations deux fois plus importantes en Cd et trois fois plus importantes en Zn dans le sud de la baie qu'à l'embouchure de la Charente. **Sachant que cette augmentation correspond au pic de crue de la Gironde, ces résultats suggèrent une très probable influence de l'estuaire de la Gironde sur les concentrations en Cd et Zn dissous dans la partie sud de la baie.** Cette influence correspondrait à un apport en Cd et Zn dissous et /ou une désorption de Cd et Zn des particules Girondines apportées en même temps. Contrairement à Cd et Zn, les concentrations en Cu dissous dans la partie sud de la baie sont proches de celles de l'embouchure de la Charente, ce qui suggère une influence de la Charente sur les concentrations en Cu dissous dans la baie et une moindre influence du Cu dissous de la Gironde.

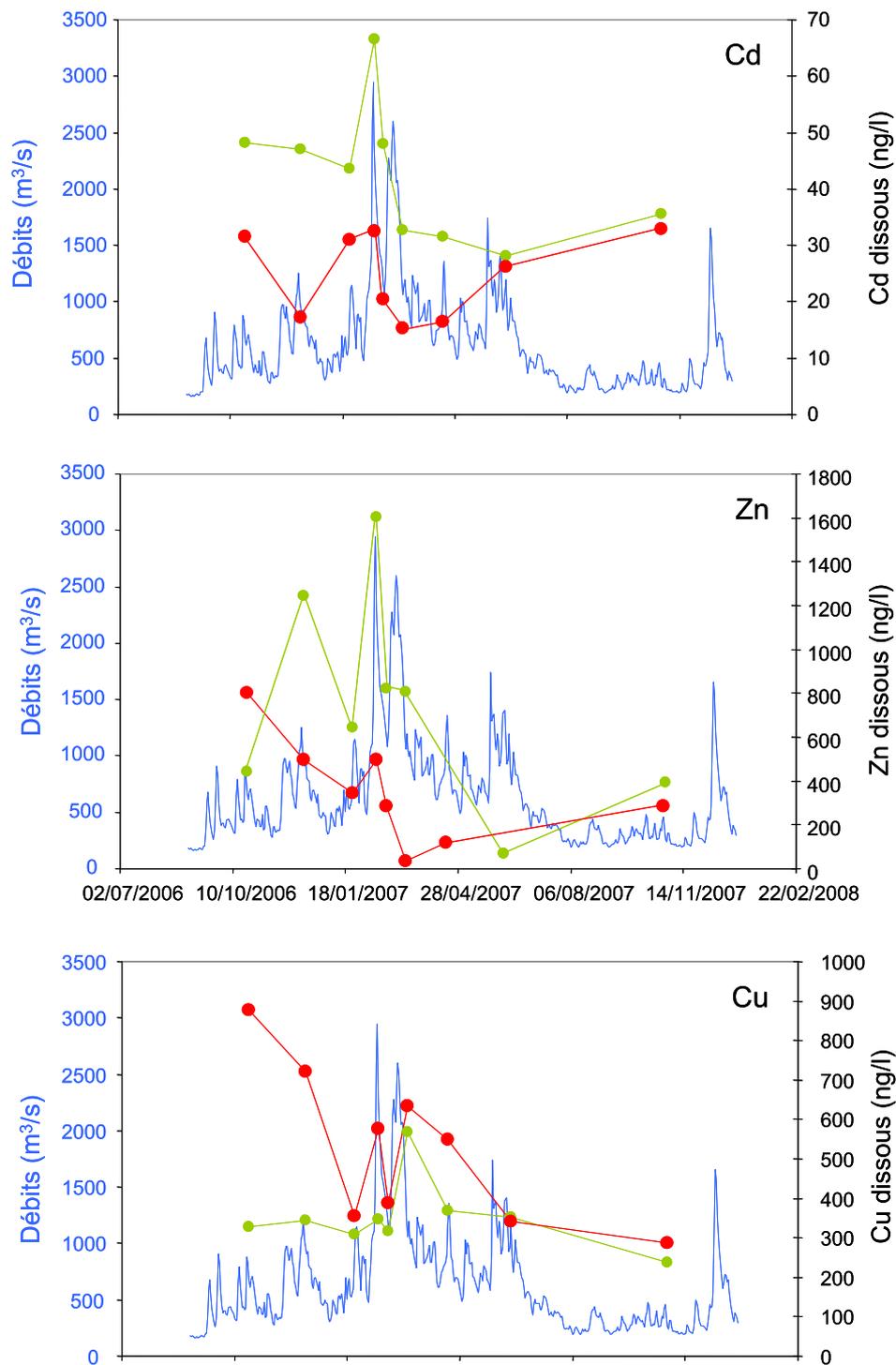


Figure 7 - 11 : Distribution des concentrations dissoutes dans le sud de la Baie (vert), à l'embouchure de la Charente (rouge) et débits de la Gironde entre octobre 2006 et octobre 2007.

## **7.B Fraction métallique particulaire potentiellement désorbable**

En période de crue nous supposons que les processus de désorption sont certainement dominants dans la zone littorale (Turner et al., 2000). Ainsi, pour déterminer la réactivité des particules de la Gironde mais également de la Charente, nous avons simulé l'expulsion des particules lors d'une crue en zone littorale. Pour cela, nous avons mélangé des particules du bouchon vaseux de l'estuaire de la Gironde puis de la Charente à une concentration de 100 mg/l de MES avec une eau de  $S = 30$ , pour simuler l'expulsion d'une importante quantité de MES en zone littorale. Le renouvellement des eaux, qui est intense en zone littorale, a été simulé en renouvelant l'eau toutes les 24 heures (équilibre atteint). Les résultats (non figurés) indiquent que l'équilibre est atteint au bout de 6 heures. Au bout des 24 heures, un aliquote est prélevé pour l'analyse de la concentration en ETM dissous. La Figure 7 - 12 reporte les pourcentages cumulés de Cu, Cd et Zn désorbés en fonction du nombre de renouvellements d'eau.

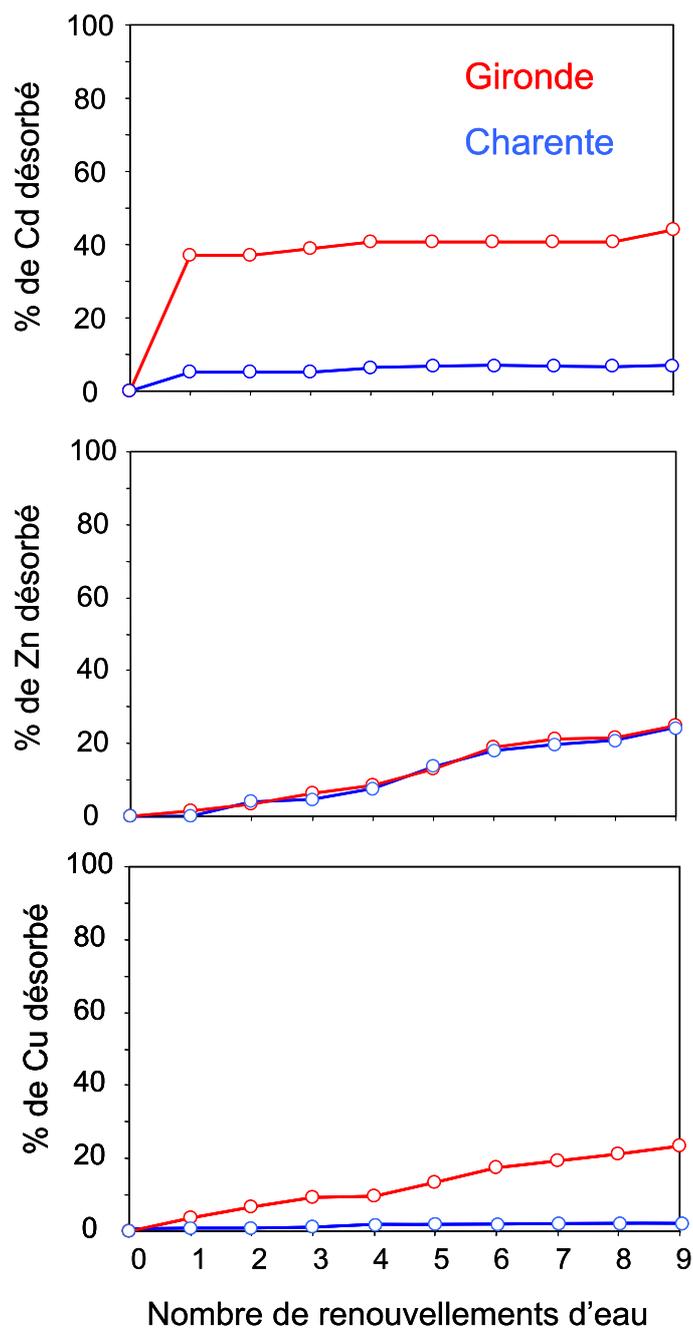


Figure 7 - 12 : Pourcentages cumulés de Cu, Cd et Zn désorbé des particules estuariennes de la Gironde et de la Charente après 9 renouvellements d'eau toutes les 24 heures ; S = 30.

Les cinétiques de désorption de Cd sont très rapides puisque le plateau maximum de désorption est obtenu dès le premier renouvellement d'eau. En revanche, nous notons une désorption de près de 45% de la charge initiale des particules de la Gironde alors qu'elle est de seulement de 6% pour les particules de la Charente. La désorption de Zn est progressive et similaire pour les particules de la Charente et de la Gironde. Au bout de neuf renouvellements, le plateau n'est toujours pas atteint et près de 20% de Zn a été désorbé.

Nous notons que les particules de Charente ne désorbent pratiquement pas de Cu puisque après 9 renouvellements d'eau, les particules ont perdu seulement 4% du Cu particulaire. En revanche, les particules de la Gironde montrent une désorption progressive avec un maximum de désorption qui n'est toujours pas atteint au bout de 9 jours et avec près de 20% de Cu qui est désorbé.

Ces résultats permettent de dégager plusieurs enseignements concernant les sources potentielles de métaux pour la Baie de Marennes Oléron :

- la Charente apparaît comme une source très négligeable de Cd et Cu désorbable lors d'une expulsion massive de particules dans la baie.
- la Gironde représente une source potentielle importante de Cd désorbable puisque près de la moitié de son Cd peut être transféré vers la phase dissoute. Cependant, la cinétique de sorption est très rapide et suggère un transfert très rapide (un jour) des particules de la Gironde pour que les particules désorbent au sein de la baie. Malgré cela, des conditions beaucoup plus turbides et moins salines auraient comme effet de retarder les cinétiques de désorption (Schäfer et al., données non publiées).
- La Gironde représente une source potentielle non négligeable de Cu désorbable puisque les cinétiques de désorption de Cu sont assez lentes et les particules peuvent relarguer au moins 20% de leur Cu au bout de 9 jours.
- la Charente et la Gironde représentent deux sources potentielles de Zn désorbable puisque au bout de 9 renouvellements d'eau, les particules ont relargué près de 20% de leur Zn sans avoir encore atteint un plateau.

**Ces simulations suggèrent que la Gironde représente une source potentielle de Cd, Cu et Zn désorbable pour la Baie de Marennes Oléron. L'apport en Cd désorbable de la Gironde vers la Baie de Marennes Oléron est possible si le transfert des particules est rapide. Ceci suggère que les particules doivent emprunter une voie de transit courte, ce qui correspondrait au Pertuis de Maumusson, situé seulement à une dizaine de kilomètres de l'embouchure de la Gironde. En revanche, les apports en Cu et Zn désorbables de la Gironde sont également possible par le Pertuis d'Antioche, en raison de leur lente cinétique de désorption. Pour confirmer et appuyer l'hypothèse des transferts des particules Girondines vers la baie de Marennes Oléron, il est nécessaire de tracer les particules Girondines dans ce système.**

## **7.C Traçage des particules Girondines dans la Baie de Marennes Oléron**

L'influence de la Gironde sur la baie s'effectue probablement de manière indirecte par apport de particules potentiellement désorbables. Il paraît primordial de tracer les particules Girondines dans la Baie de Marennes Oléron. Pour cela, nous apportons des éléments de réponse en nous appuyant sur l'analyse de la composition géochimique de la fraction résiduelle des particules de la Gironde et de la Charente et en analysant la position du panache Girondin dans la zone littorale en utilisant l'imagerie satellite.

### **7.C.1 Géochimie de la fraction réfractaire des particules**

La réalisation d'extractions HCl a permis de déterminer le pourcentage de la fraction métallique qui était théoriquement mobilisable pour les particules de la Charente et de la Gironde. Cette extraction permet de plus, d'accéder à la fraction communément appelée « résiduelle » et qui représente théoriquement la fraction métallique réfractaire aux différents facteurs environnementaux susceptibles de détruire ces phases porteuses (salinité, conditions réductibles, digestion par organismes filtreurs,...). Cette fraction résiduelle est calculée comme la différence entre la concentration métallique totale (attaque triacide) et la concentration extraite par HCl. Cette fraction résiduelle porte des signaux géochimiques qui sont théoriquement invariables dans le temps, dans des conditions environnementales naturelles. Il convient d'explorer le potentiel de cette fraction résiduelle, et notamment des rapports élémentaires des ETM associés qui peuvent être utilisé comme signature de l'origine des particules de la Gironde et de leur probable transit dans la Baie de Marennes Oléron. Pour définir des pôles bien distincts de particules plusieurs méthodes ont été employées comme l'utilisation des REE (rare earth elements) avec par exemple Ce (Cerium), Eu (Europium) ou Yb (Ytterbium) par Araujo et al., (2002) au large du Douro en Espagne ou l'utilisation de l'isotopie du Sr (Négre, 1997 ; Négre et Grosbois, 1999).

Cette méthode constitue une toute nouvelle méthode analytique qui apparaît simple et robuste puisque nous travaillons sur les phases particulaires réfractaires. Afin de séparer le mieux possible la fraction résiduelle des particules de la Gironde et de la Charente nous avons étudié précisément les différences majeures de la fraction résiduelle entre les deux pôles et leur variabilité (Bertrand, 2008).

### 7.C.1.a Signature de la fraction réfractaire des particules de la Gironde et de la Charente

Le traçage des particules de la Gironde et de la Charente avec la signature géochimique des particules, demande à ce que nous répondions à trois conditions majeures. La première consiste à travailler sur les ETM qui sont le plus associés à la fraction réfractaire en lien direct avec la matrice cristalline des particules. Cette condition est entièrement respectée puisque nous travaillons sur les concentrations métalliques résiduelles des particules, c'est-à-dire sur les métaux qui restent associés aux phases les plus indestructibles en milieu naturel. La seconde condition consiste à mettre en avant les concentrations métalliques résiduelles qui présentent le plus de différences entre les particules de la Gironde et de la Charente. La troisième condition est que les concentrations résiduelles en ETM doivent être invariables en fonction des conditions hydrologiques. La Figure 7 - 13 reporte les concentrations résiduelles moyennes ainsi que les écarts-types des ETM présentant des différences entre les particules amont de la Gironde (La Réole) et de la Charente (Chaniers). Ces résultats sont issus de l'analyse de particules récupérées tout au long d'une année (tous les mois) pendant des conditions hydrologiques contrastées.

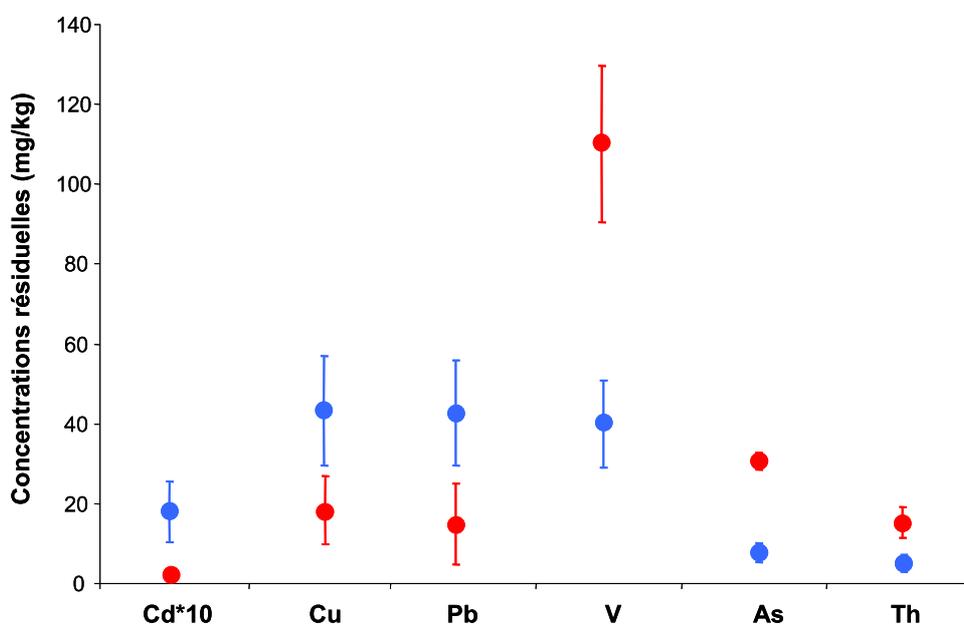


Figure 7 - 13 : Concentrations moyennes et écart types (n = 12) des concentrations particulaires résiduelles en V, Cu, As, Cd, Pb et Th des particules de la Charente (●) et de la Gironde (●) amont.

L'analyse des fractions résiduelles en ETM des particules amont de la Charente et de la Gironde met en évidence de nettes différences pour Cd, Cu, Pb, V, As et Th. Plus précisément nous notons que les concentrations résiduelles en Cd, Cu et Pb sont systématiquement plus faibles sur la Gironde que sur la Charente alors que c'est l'inverse pour V, As et Th. Bien qu'il soit compliqué de déterminer l'origine de ces différences, nous pouvons essayer d'apporter quelques éléments de réponse. En effet, les concentrations résiduelles obtenues sont sensées refléter la nature lithogénique moyenne des bassins versants drainés par la Gironde et la Charente en réponse à l'altération des principales roches du bassin versant (Bird et al., 2005). Ces différences lithogéniques des bassins versants vont donc influencer les concentrations métalliques des particules notamment dans la fraction résiduelle.

Pour Th, les teneurs plus importantes sur la Gironde (15 mg/kg) par rapport à la Charente (5 mg/kg) sont certainement à mettre en relation avec la différence de granulométrie. Masson (2007) a montré que les concentrations en Th étaient très fortement corrélées avec les concentrations en Al particulaire des particules de la Garonne. Or, Al est l'élément principal des aluminosilicates avec lesquels les ETM sont associés (Bruland et al., 1974 ; Windom et al., 1989 ; Schropp et al., 1990 ; Loring, 1991 ; Shine et al., 1995) et il est généralement utilisé en milieu aquatique pour normaliser et corriger les effets de la granulométrie (Din, 1992 ; Tam et Yao, 1998 ; Viers et al., 2008). Sachant que la médiane des particules de la Gironde est de  $\sim 14 \mu\text{m}$  pour les particules Girondines et de  $\sim 7 \mu\text{m}$  pour les particules de Charente nous pouvons suggérer que cette différence en Th résiduel est en relation avec la granulométrie des particules.

Pour As et V les concentrations résiduelles plus importantes pour les particules de la Gironde (31 mg/kg et 110 mg/kg) par rapport à celles de la Charente (8 mg/kg et 40 mg/kg) suggèrent un effet lié à des sources naturelles sur le bassin versant de la Gironde. En effet, l'estuaire de la Gironde reçoit par l'intermédiaire du Lot et du Tarn des apports de particules probablement enrichies en As et V, puisque le Lot et le Tarn drainent des terrains cristallophylliens du Massif Central (Masson, 2007). Ces terrains sont riches en gîtes métallifères et massifs granitiques notamment en As (Courtin-Nomade et al., 2003 ; Coynel, 2007 ; Masson, 2007) et en V (BRGM). Ainsi, les particules Girondines sont enrichies en As et V avec des concentrations totales qui sont plus importantes sur le bassin versant de la Gironde que sur la Charente (As : 30 mg/kg en Garonne contre 11 mg/kg en Charente ; V : 110 mg/kg en Garonne contre 44 mg/kg en Charente). De plus, l'apport en particules

d'origines cristallophylliennes en Gironde engendre des concentrations largement représentées par des phases bien cristallisées (90% pour V et 98% pour As).

La mise en évidence de ces différences de concentrations résiduelles en V, Cu, Cd, As, Pb et Th entre les particules de la Charente et de la Gironde peut nous permettre d'identifier deux pôles distincts qui serviront à tracer ces deux sources de particules au sein de la Baie de Marennes Oléron.

#### 7.C.1.b Traçage géochimique des particules dans la baie de Marennes Oléron

Pour déterminer les pôles Charentais et Girondin nous avons tout d'abord regroupé les ETM pour lesquels les concentrations étaient les plus fortes pour la Gironde (V et As) et nous les avons sommées. De la même manière, nous avons regroupé les ETM pour lesquels les concentrations résiduelles étaient les plus fortes pour la Charente (Cd, Cu et Pb) et nous les avons sommées. Bien que plusieurs éléments normalisateurs soient utilisés comme Fe (e.g. Szefer, 1990 ; Herut et al., 1993 ; Tam et Yao, 1998), Rb (e.g. Grant et Middleton, 1990), Li (e.g. Loring, 1990), Sc (e.g. Audry et al., 2004) ou Cs (e.g., Ackermann, 1980), la normalisation par Th est récente et efficace (e.g. Braun et al., 1998 ; Wenbo et al., 2004 ; Coynel et al., 2007). Ainsi, pour chaque association métallique nous avons normalisé par la concentration en Th résiduel pour s'affranchir des effets granulométriques. La Figure 7 - 14 représente la relation entre  $(V_{res} + As_{res})/Th_{res}$  en fonction de  $(Cd_{res} + Cu_{res} + Pb_{res})/Th_{res}$  pour les particules de la Charente et Gironde amont. Pour l'ensemble de la série des particules de la Charente et de la Gironde (n=12), nous avons déterminé la moyenne et les écarts types respectifs des deux associations élémentaires pour identifier et déterminer les deux pôles. Cette mise en relation de ces deux associations de concentrations métalliques résiduelles normalisées par Th permet d'identifier deux pôles bien distincts, à savoir le pôle de particules Charente amont et le pôle de particules Gironde amont.

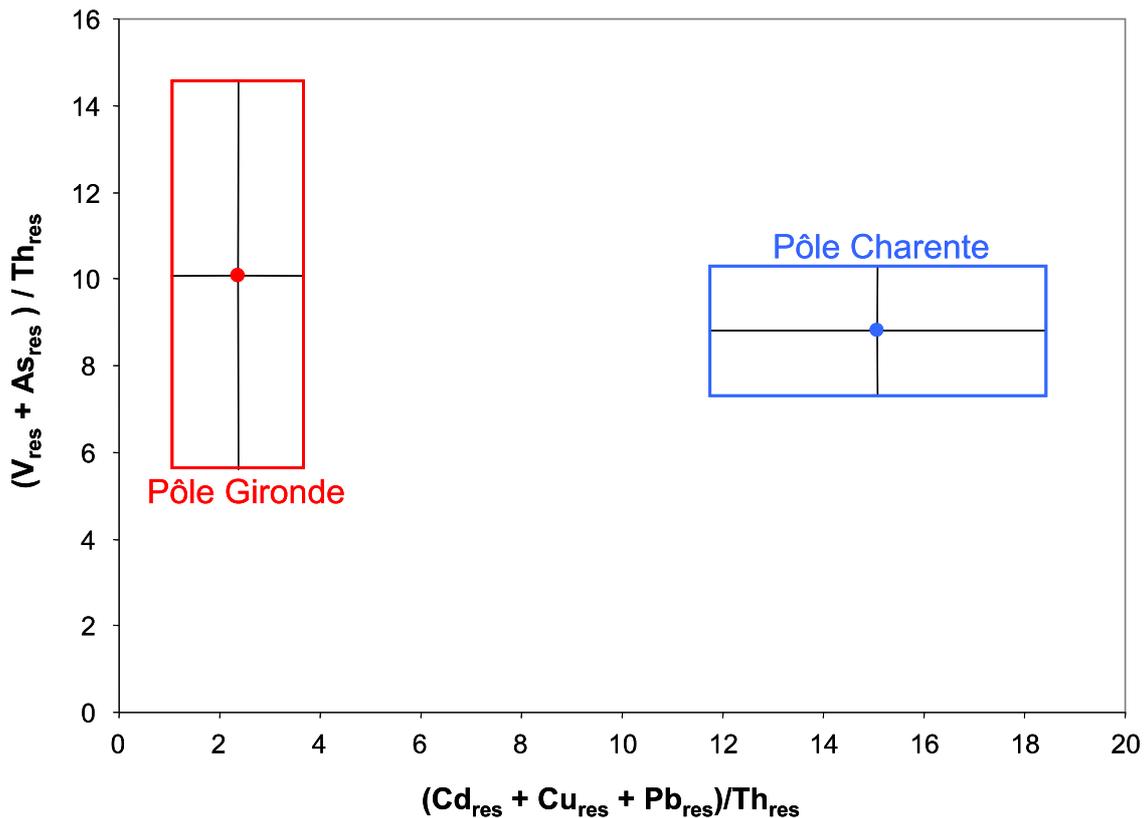


Figure 7 - 14 :  $(V+As)/Th$  en fonction de  $(Cd+Cu+Pb)/Th$  obtenue à partir des concentrations métalliques résiduelles des ETM et permettant de définir les pôles Gironde et Charente.

Sachant que les deux pôles portent une signature bien distincte, il est possible de tracer les particules des estuaires de la Gironde et de la Charente au sein de la Baie de Marennes Oléron (Figure 7 - 15). Dans un premier temps, si nous reportons sur le diagramme des particules en suspension prélevées dans la partie aval de l'estuaire de la Gironde (entre Pauillac et Royan) nous notons que ces particules se situent exactement dans le pôle Gironde amont, ce qui confirme que cette méthode permet de suivre les particules de l'amont jusqu'à la partie aval de l'estuaire. Les sédiments prélevés sur les estrans de la Gironde se situent exactement au niveau de la moyenne obtenue pour la Gironde amont ce qui suggère que cette méthode peut être utilisée pour comparer des MES avec des sédiments. Nous avons reporté sur ce diagramme des sédiments de la vasière Ouest Gironde : ce point est confondu avec les sédiments de la Gironde et confirme les nombreux travaux réalisés sur l'origine Girondine des particules déposées dans la vasière Ouest Gironde (Lesueur et al. 1989 ; Jouanneau et Weber, 1989 ; Jouanneau et al., 1989 ; Lesueur et al., 1991 ; Weber et al., 1991 ; Lesueur et al., 2002). Les résultats deviennent surprenants lorsque nous reportons les résultats obtenus pour les particules prélevées dans la partie aval de l'estuaire de la Charente, dans la partie sud de la

Baie de Marennes Oléron et pour les sédiments prélevés dans le Pertuis d'Antioche. En effet, ces points sont très proches voir même compris dans le pôle Gironde et sont très éloignés du pôle Charente. Pour le Pertuis d'Antioche, ceci suggère que le panache Girondin peut influencer le dépôt de particules à ce niveau. Pour la baie et la Charente, ce résultat suggère que la majeure partie des particules de la baie de Marennes Oléron et des particules de l'estuaire aval de la Charente sont essentiellement représentées par des particules d'origine Girondine. Ces résultats vont dans le sens de plusieurs travaux qui ont déjà fait état d'une influence majeure des particules de la Gironde sur la sédimentation des particules au sein de la Baie de Marennes Oléron (Castaing, 1981 ; Jouanneau et al., 1989 ; Weber et al., 1991 ; Lesueur et Tastet, 1994). Les travaux les plus récents de Parra et al. (1998) ont établi à partir de l'isotopie de Sr (Strontium) et Nd (Néodyme) que les sédiments présents au niveau des estrans de la Baie de Marennes Oléron étaient représentés entre 40 et 90% par des matériaux issus de la Gironde.

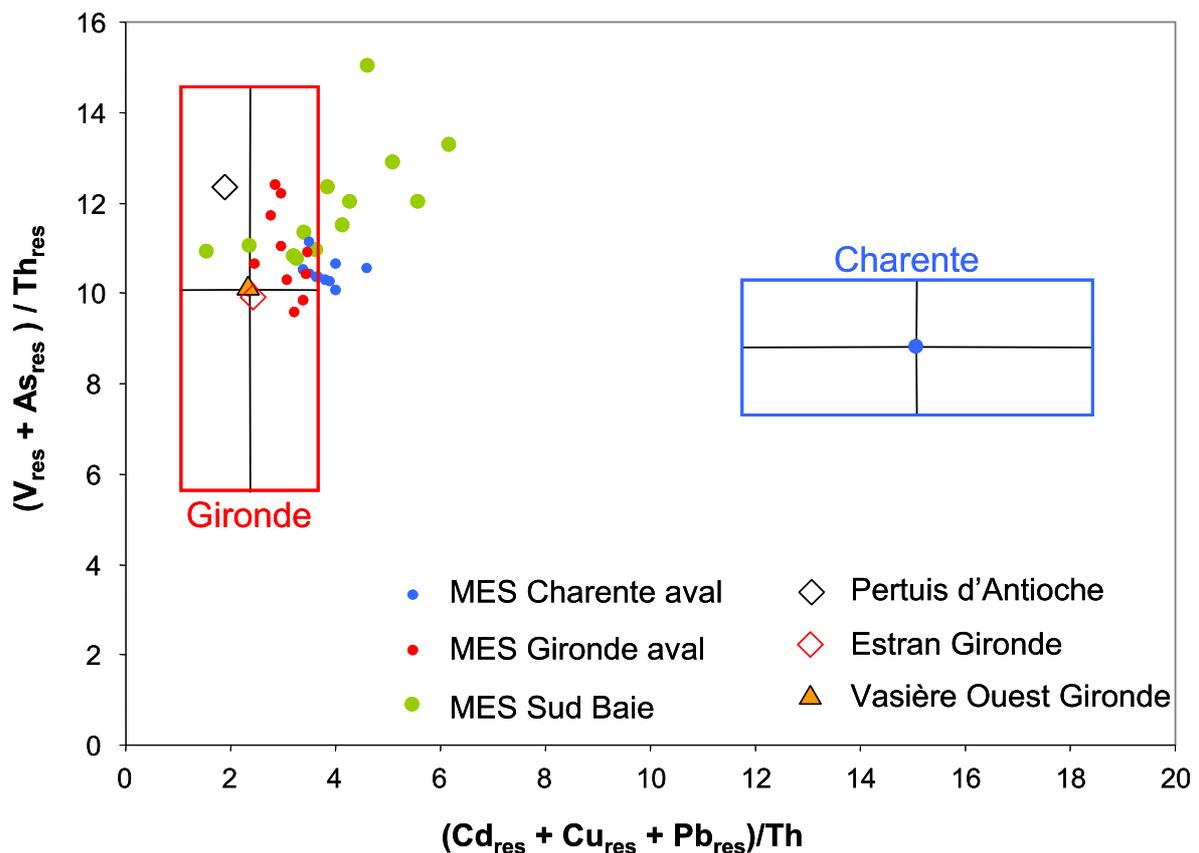


Figure 7 - 15 : (V+As)/Th en fonction de (Cd+Cu+Pb)/Th pour la Gironde et Charente amont, pour des MES de la Gironde aval, de la Charente aval, du sud de la baie (une année) et des sédiments des estrans Girondins (losange rouge), de la vasière Ouest Gironde (triangle orange) et du Pertuis d'Antioche (losange noir).

Par un calcul de mélange entre les deux pôles de la Gironde et de la Charente, nous pouvons clairement établir une estimation de la proportion des particules d'origine Girondines au sein de la Baie de Marennes Oléron. Ce calcul est établi à partir de l'association  $(Cd_{res} + Cu_{res} + Pb_{res}) / Th_{res}$  qui est le pôle le plus discriminant entre la Charente et la Gironde. **Les particules en suspension prélevées pendant une année dans la partie sud de la baie seraient représentées à 70% par des particules de la Gironde en période d'étiage (juin 2007) et à 100% en période de crue (février 2007).** Cette contribution serait tout aussi importante pour les particules de la partie aval de l'estuaire de la Charente, avec une contribution comprise entre 83% et 92%. Bien que nous ayons une variation entre l'étiage et les crues pour les particules du sud de la baie, les contributions de la Gironde restent très élevées. Ces résultats sont assez surprenants puisqu'ils suggèrent qu'une grande partie des MES transitant dans la Baie de Marennes Oléron ont une origine Girondine et non Charentaise. Deux facteurs sont à l'origine de ce résultat : Parra et al. (1998) ont estimé que les sédiments des estrans de la Baie de Marennes Oléron étaient représentés entre 40 et 90% par des particules d'origines Girondines. Ceci témoigne d'un stockage important de particules Girondines dans la Baie de Marennes Oléron et qui s'est déroulé sur des dizaines d'années. Le second facteur jouant un rôle primordial sur la nature des particules en suspension dans la Baie de Marennes Oléron est l'intense remise en suspension des sédiments fins de la baie à chaque marée (Bassoullet et al., 2000). La remise en suspension des particules des estrans de la Baie de Marennes Oléron dont l'origine est essentiellement d'origine Girondine a pour effet de diluer le signal des MES qui pourraient être véhiculées de la Gironde vers la Baie.

**Nos résultats montrent ainsi que les particules de la Gironde influencent de manière très significative la Baie de Marennes Oléron (>70% des particules de la baie seraient d'origine Girondine) et suggèrent un apport annuel important de MES dans ce système.** Les objectifs sont de savoir par quelles voies sont véhiculées ces particules, sous quelles conditions, avec quelle fréquence et si ces particules présentent une fraction métallique mobilisable lorsqu'elles atteignent la baie. Pour répondre à ces différentes questions nous avons choisi d'utiliser l'imagerie satellite pour caractériser le comportement du panache Girondin dans la zone littorale.

## **7.C.2 Traçage des particules du panache Girondin : utilisation de l'imagerie satellite**

Le panache turbide de la Gironde est constitué de deux couches turbides, une de fond et une de surface (Weber et al., 1991 ; Ruch et al., 1993). Le panache de surface présente une épaisseur variant entre 15 m et 5 m de l'embouchure vers le large et il est généralement moins étendu que le néphéloïde de fond (Froidefond et al., 1998). Or, seul celui de surface peut être étudié par le biais de l'imagerie spatiale, mais c'est également celui qui nous intéresse le plus en raison de son déplacement qui est facilité par les vents, notamment en direction de la Baie de Marennes Oléron. Cette technique permet non seulement de définir la forme et la surface du panache mais elle permet également d'estimer les teneurs en matières en suspension en surface. Pour la Gironde, plusieurs études ont été réalisées pour déterminer les charges en particules au large de la Gironde, en développant des algorithmes à partir de capteurs AVHRR (Froidefond et al., 1998), SeaWiFS (Gohin et al., 2005) et plus récemment MODIS (Gohin et al., 2005 ; Froidefond et al., 2007). En revanche, une seule étude détaille la variabilité du panache de la Gironde en fonction des forçages climatiques et hydrologiques (Froidefond et al., 1998). Une autre étude (Hermida et al., 1998) décrit l'orientation préférentielle du panache sur la proche plateforme. Pour valider notre hypothèse sur un apport de particules Girondines dans la Baie de Marennes Oléron et pour estimer l'apport en ETM particulières à la baie, nous avons décidé d'exploiter l'analyse d'images satellites. Cette étude a été réalisée en collaboration avec Virginie Lafon (Ingénieur à la Cellule de transfert G.E.O. Transfert). Dans cette étude, les images MODIS d'une résolution de 250 m ont été exploitées. Les scènes utilisées ont été choisies afin de couvrir une grande variété de conditions de vent et de débits. Au total ce sont près de 105 images qui ont été retenues pour une période de 4 ans (2004 à 2007).

### **7.C.2.a Réponses du panache de la Gironde aux forçages climatiques**

L'analyse de ces différentes images montre que le panache turbide de la Gironde représente une superficie comprise entre 102 km<sup>2</sup> et 2600 km<sup>2</sup>. Excepté dans quelques cas, le panache s'étend principalement en direction de l'ouest ou du nord-ouest. Cette forme classique est le résultat de l'effet géostrophique sur les courants localisés à l'embouchure de la Gironde (Hermida et al., 1998) et qui jouent sur la dispersion du panache turbide. Cette déformation du panache en direction du Nord peut s'étendre dans quelques cas jusqu'au

Pertuis d'Antioche (Figure 7 - 16), suggérant une possible décantation de particules girondines modifiées dans ce pertuis.



Figure 7 - 16 : Image MODIS du 02 février 2004 ( $1950 \text{ m}^3/\text{s}$ ) montrant l'influence du panache de la Gironde jusqu'au Pertuis d'Antioche.

La superficie du panache en fonction du débit de la Gironde montre une relation assez nette. Plus précisément, la meilleure relation est établie en prenant le débit mesuré trois jours avant la prise de vue (Figure 7 - 17).

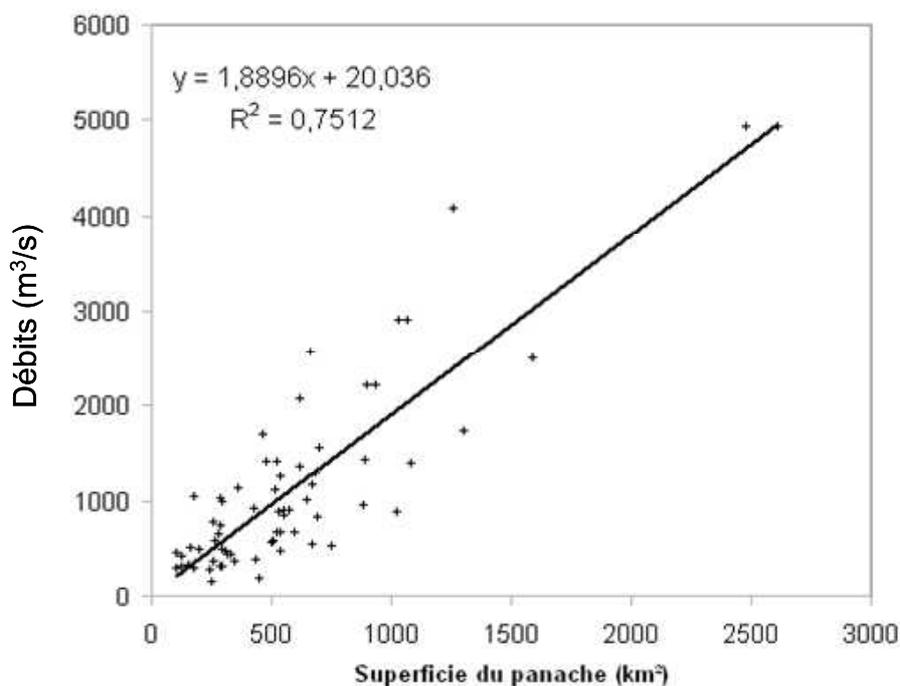


Figure 7 - 17 : Relation entre la superficie du panache de la Gironde mesuré à partir de l'imagerie MODIS et le débit de la Gironde mesuré trois jours avant la prise de vue.

Nous ne notons pas de relation clairement établie entre la superficie du panache et le coefficient de marée. En revanche, il est susceptible de moduler la superficie du panache durant un cycle de marée notamment pour des coefficients supérieurs à 60. Les précédentes études (Froidefond et al., 1998 ; Hermida et al., 1998) ont montré que le vent a la capacité de modifier sensiblement l'orientation du panache. Afin de quantifier l'impact du vent nous avons mesuré la distance de l'extension du panache sur trois directions (SW, W et NW) à partir de l'embouchure de la Gironde (Figure 7 - 18). Les indices d'extension relative du panache pour ces trois directions ont été calculés :

$$I_{SW} = L_{SW} / L_{SW} + L_W + L_{NW}$$

$$I_W = L_W / L_{SW} + L_W + L_{NW}$$

$$I_{NW} = L_{NW} / L_{SW} + L_W + L_{NW}$$

Avec  $L_{SW}$ ,  $L_W$  et  $L_{NW}$ , l'extension du panache (en mètres) sur les trois axes (SW, W et NW) mesurées à partir de la même origine à l'embouchure de la Gironde (Figure 7 - 18). Les résultats de cette analyse montrent que ce sont les vents orientés Sud à Sud-Est qui sont les plus propices au transport de particules en direction des pertuis Charentais (Figure 7 - 17).

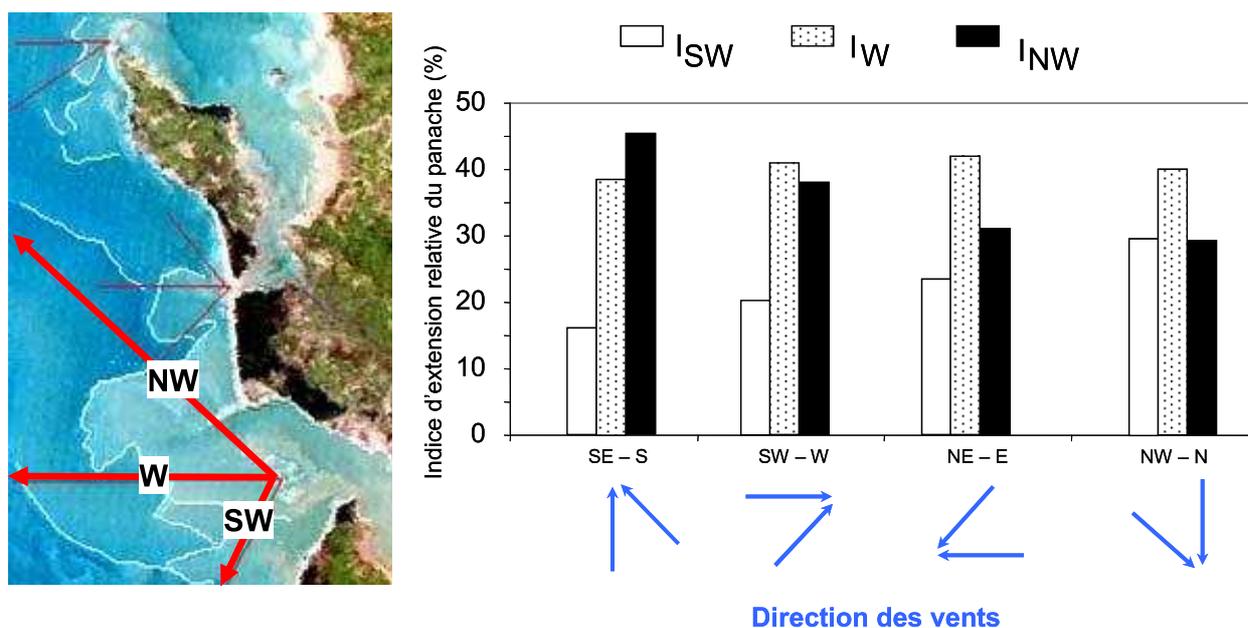


Figure 7 - 18 : Indice d'extension du panache vers le sud-ouest ( $I_{SW}$ ), l'ouest ( $I_W$ ) et nord-ouest ( $I_{NW}$ ) en fonction de la direction des vents.

L'apport de l'étude spatiale du panache Girondin et la mise en évidence de facteurs majeurs comme le débit et le vent sur son comportement et son développement dans la zone littorale peut nous apporter des informations très importantes pour accéder à deux objectifs : estimer la variabilité des stocks de MES et de métaux traces présents dans la zone littorale et estimer la masse annuelle de MES susceptible d'être échangée avec la baie de Marennes Oléron

### 7.C.2.b Estimation de la charge MES

Ces deux objectifs demandent à ce que nous puissions estimer la concentration en MES à partir des images satellites. Froidefond et al., (2007) ont développé un algorithme à partir de mesures hyperspectrales in situ, valable pour des gammes de concentrations en MES inférieures à 30 mg/l dans la Gironde et sur la plateforme continentale. Cet algorithme est issu de la relation entre les MES in situ et les réflectances MODIS simulées à partir des réflectances de terrain, obtenues au cours d'une mission de calibration. Cet algorithme a été utilisé pour comparer 8 mesures in situ, réalisées à l'embouchure de la Gironde, dans le panache et dans la baie lors de 4 campagnes (Juillet 2005, Septembre 2006, Avril 2008, Juillet

2008). Les résultats (Figure 7 - 19) montrent que l'algorithme de Froidefond et al. (2007) semble bien adapté à la quantification des MES a proximité de l'embouchure de la Gironde.

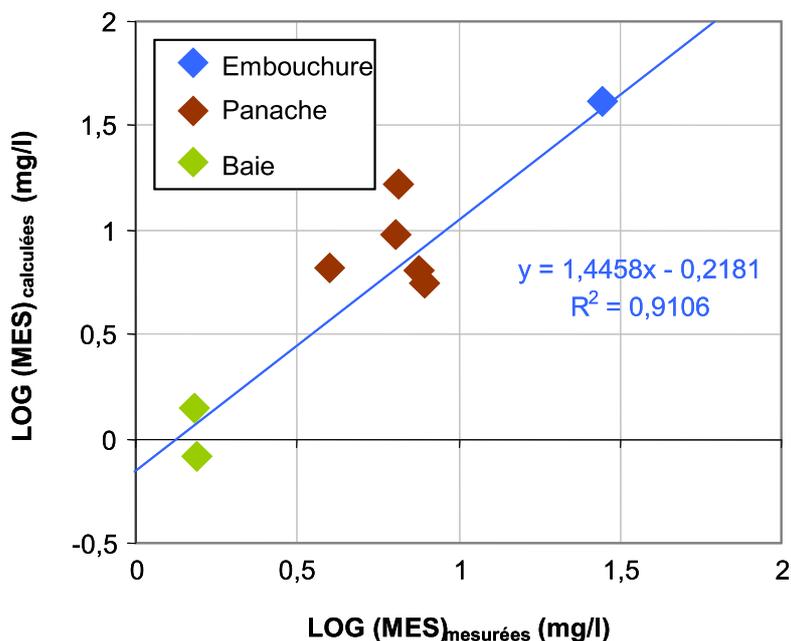


Figure 7 - 19 : Relation entre les mesures de MES effectuées in situ et les MES calculées à partir de l'algorithme de Froidefond et al. (2007).

Gohin et al. (2002, 2005) ont également développé un algorithme (OC5) qui s'applique préférentiellement en domaine plus marin (moins turbide). Cet algorithme est préconisé pour des teneurs inférieures à 24,7 mg/l. Mais la validation de cet algorithme avec nos mesures in situ est moins satisfaisante (Figure 7 - 20) que celle effectuée avec l'algorithme de Froidefond et al. (2007).

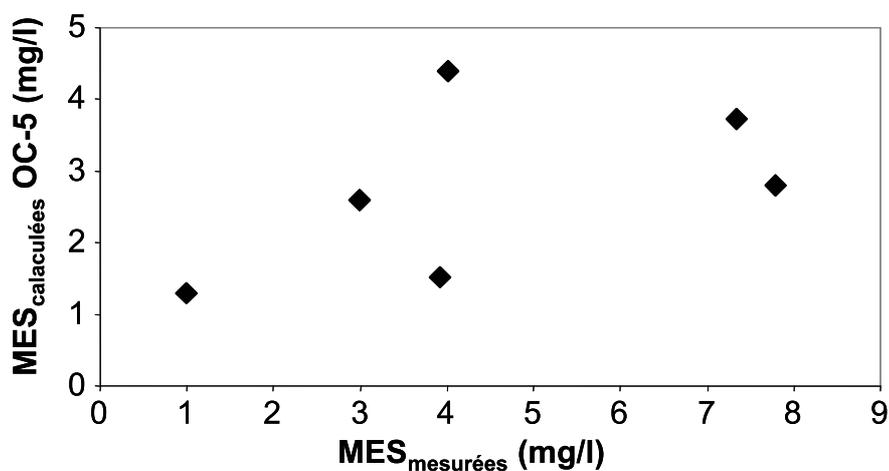


Figure 7 - 20 : Relation entre les mesures de MES effectuées in situ et les MES calculées à partir de l'algorithme OC5 (Gohin et al., 2002).

La comparaison des valeurs MES obtenues par les deux algorithmes (Figure 7 - 21) montre que les valeurs données par l'algorithme OC5 sont 2 à 3 fois inférieures à celles calculées par l'algorithme de Froidefond et al. (2007).

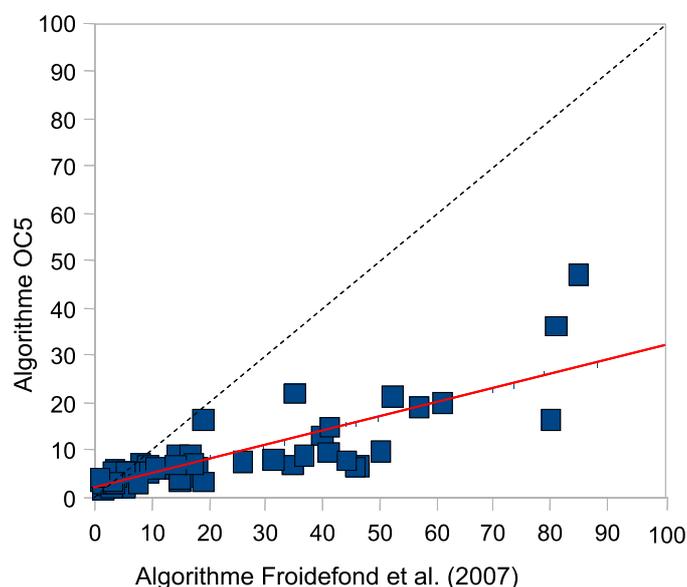


Figure 7 - 21 : Relation entre les concentrations MES (mg/l) obtenues à partir de l'algorithme de Froidefond et al. (2007) et l'algorithme OC5 (Gohin et al., 2005).

Pour tracer les limites du panache, nous avons utilisé un filtre (seuil de coupure Sobel) appliqué aux images MODIS. Ce filtre détermine la bordure distale du panache dès qu'il reconnaît une chute importante du gradient de densité entre deux pixels. Ainsi, lorsque nous utilisons ce filtre avec l'algorithme de Froidefond et al. (2007) la limite du panache correspond à une concentration en MES d'environ **10 mg/l** alors que cette limite de panache serait située à **4 mg/l** pour l'algorithme OC5. A ce stade de l'étude, la concentration la plus réaliste en bordure de panache n'est pas connue. Par la suite, nous utiliserons ces deux approches pour donner une estimation minimum et maximum de nos résultats.

### 7.C.3 Estimation de la variation des stocks de particules et d'ETM particulaires dans la zone littorale

A partir de la relation unissant le débit de la Gironde et la superficie du panache Girondin (Figure 7 – 17), il est possible d'estimer les stocks minimum et maximum de particules présents au large de la Gironde. Nous pouvons également estimer le stock d'ETM particulaires associé à ces particules puisque nous avons vu que les MES expulsées par la

Gironde présentait des concentrations en ETM particulières peu variables que ce soit en fonction de l'heure de marée, du débit ou de la saison.

Ainsi, si nous prenons les surfaces extrêmes du panache déterminées à partir des images MODIS et en appliquant une profondeur moyenne de 7 m, puisque le panache a une épaisseur comprise entre 5 et 15 m (Froidefond et al., 1998), nous obtenons des volumes de panache qui sont compris entre  $0,7 \text{ km}^3$  et  $18,2 \text{ km}^3$ . L'accession à la masse de particule demande à ce que nous connaissions la charge en MES moyenne du panache. Il est évident que le panache présente un gradient de concentration entre l'embouchure et sa bordure distale mais également entre la surface et quelques mètres en dessous. Cependant, il est impossible à ce stade de l'étude d'intégrer ces gradients de concentrations en MES sur l'ensemble du panache. Afin de donner une première estimation, nous avons choisi de déterminer la charge minimale en MES obtenue en limite de panache et de l'appliquer à l'ensemble du volume du panache (nous le considérons homogène). Les teneurs en MES en limite de panache, déduites de l'algorithme OC5 (Gohin et al., 2005) et de celui de Froidefond et al., (2007) nous donnent une charge de 4 mg/l et 10 mg/l, respectivement. Nous pouvons donner une estimation des stocks de particules dans le panache, à partir des concentrations obtenues en limite de panache par les deux algorithmes. En période d'étiage, la masse de particules dans le panache serait comprise entre 0,003 Mt (OC5 ; Gohin et al., 2005) et 0,007 Mt (Froidefond et al., 1998). Cette masse est très faible puisqu'elle ne représente que 0,2% à 0,5% de la masse de particules qui serait expulsées annuellement par la Gironde (~1,5 Mt, Jouanneau, 1980). Ce résultat suggère qu'en période d'étiage, une très faible quantité des particules transitant à l'embouchure de la Gironde durant le flot et le jusant se retrouvent expulsées pour former le panache turbide. Ce résultat est en accord avec nos mesures ADCP effectuées à l'embouchure de la Gironde en période d'étiage (cf. Chapitre 6). En crue, cette masse de particules serait comprise entre 0,073 Mt et 0,182 Mt. Cela représente environ 13 à 33% de la masse de particules expulsée en une marée lors d'une crue en vive eau (cf. Chapitre 6). Ceci suggère que plus des deux tiers des particules expulsées auraient décantées.

Nous nous focaliserons sur les périodes de crue pour évaluer les stocks en ETM particulières dans le panache. Le Tableau 7 – 3 reporte une estimation des stocks minimum et maximum en ETM particulières dans le panache Girondin après une crue. A titre d'exemple, le stock de Cd particulaire est compris entre 33 et 82 kg, ce qui représente 11 à 28% de la masse expulsée lors d'un cycle de marée de vive eau (12H30), en crue et avec la ZTM en position aval (Chapitre 6).

Kg	Cd	V	Co	Ni	Cu	Mo	U	Zn	Pb
Stock Min	33	8736	1070	2948	2111	60,4	162	15361	3822
Stock Max	82	21840	2675	7371	5278	151	406	38402	9555
Masse désorbable Min	15	-	-	-	422	-	-	3072	-
Masse désorbable Max	37	-	-	-	1056	-	-	7680	-

Tableau 7 - 3 : Stocks temporaires en ETM particulières (kg) dans le panache Girondin lors d'une crue et masses potentiellement désorbables.

Ces résultats permettent de déterminer quelle masse métallique est susceptible d'être mobilisée sous forme dissoute dans le panache Girondin. Les expérimentations de désorption visant à simuler l'expulsion du panache Girondin ont montré qu'après plusieurs renouvellements d'eau, Co, Ni, Pb ou V avaient désorbé à peine 5% de leur masse. Nous supposons que les particules expulsées ne représentent pas une source supplémentaire significative en Co, Ni, Pb ou V dissous. En revanche, nous avons vu précédemment que Cd pouvait être désorbé à 45% et ce en un renouvellement d'eau, c'est-à-dire probablement en moins de 24 heures. Ceci suggère que près de 15 à 37 kg de Cd sont susceptibles de désorber et de se retrouver sous forme dissoute dans le panache. A titre de comparaison, les flux nets en Cd dissous journaliers expulsés directement par la Gironde en période de crue sont de 42 à 45 kg/jour (Chapitre 4). Le panache en période de crue apporte donc une source secondaire de Cd dissous qui est équivalente à celle directement apportée sous forme dissoute par l'estuaire de la Gironde. Nous avons précédemment noté que Cu et Zn étaient également potentiellement désorbables mais avec des cinétiques beaucoup plus lentes. Les particules peuvent désorber 20% de leur Zn ou de leur Cu au bout de 9 renouvellements d'eau. Cette désorption représenterait près de 400 à 1000 kg de Cu et près de 3 000 à 7 600 kg de Zn lors d'une crue. A titre d'exemple les flux nets journaliers en Cu dissous lors d'une crue sont de l'ordre de 400 kg/jour. Ce stock potentiellement mobilisable apparaît comme important mais les cinétiques assez lentes et le renouvellement rapide des eaux ne peuvent certainement pas engendrer une augmentation des concentrations dissoutes en Cu et Zn au sein du panache Girondin.

#### 7.C.4 Estimation de l'apport en particules Girondines à la baie de Marennes Oléron

Afin d'estimer la masse de MES échangée entre le panache Girondin et la Baie de Marennes Oléron nous devons déterminer dans un premier temps quelles sont les conditions hydrologiques et météorologiques pour lesquelles le panache de la Gironde est face aux pertuis de la Baie de Marennes Oléron (conditions de connexion). La Figure 7 - 22 reporte les limites du panache de la Gironde pour des conditions de vents de Sud à Sud-Est et pour des débits variables. Cette limite est déterminée à partir du filtre de Sobel. Nous constatons que dans cette configuration de vents, le panache de la Gironde semble connecté au Pertuis de Maumusson dès  $460 \text{ m}^3/\text{s}$ . Cette orientation des vents dévient le panache de façon importante vers le Nord. Dans ces conditions de vent, les débits supérieurs à  $2900 \text{ m}^3/\text{s}$  déportent le panache Girondin jusqu'au Pertuis d'Antioche.

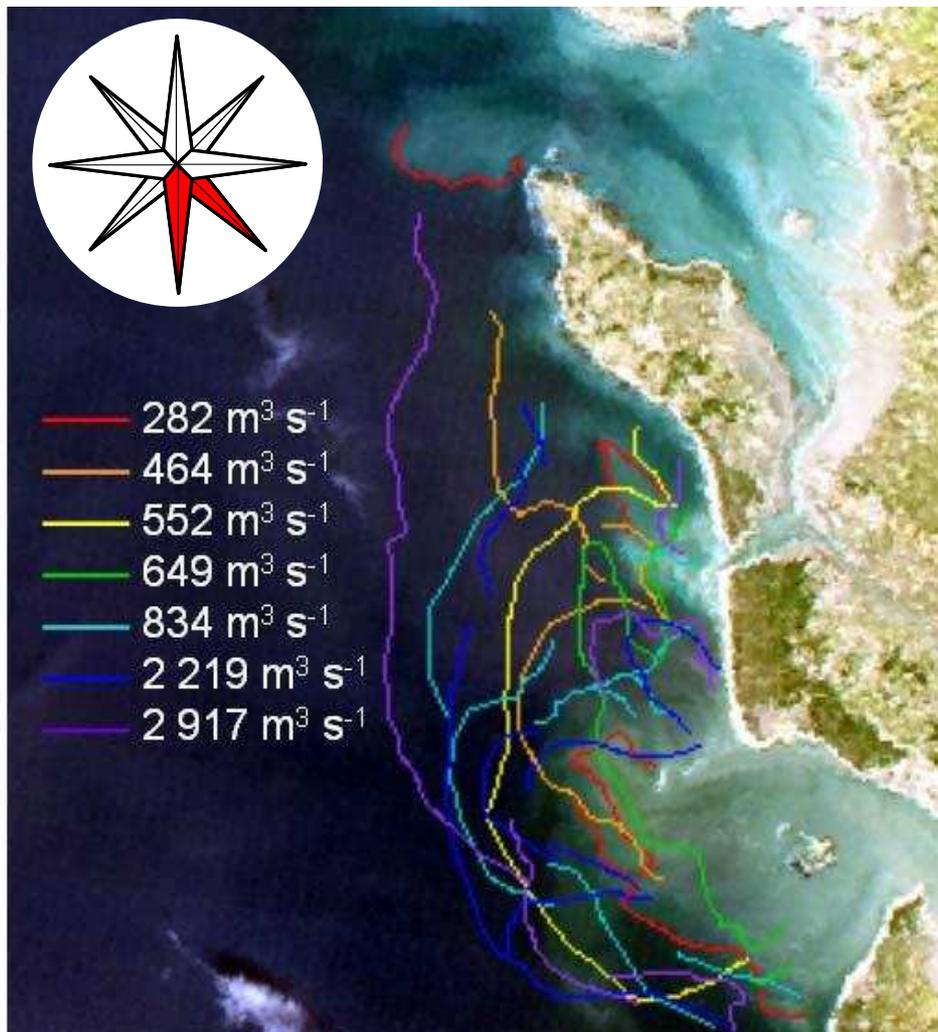


Figure 7 - 22 : Extension du panache de la Gironde pour des vents de Sud à Sud-est et pour des débits compris entre  $282 \text{ m}^3/\text{s}$  et  $2917 \text{ m}^3/\text{s}$ .

Les vents de direction Sud-Ouest à Ouest (Figure 7 - 23) montrent que le panache tend à avoir une forme relativement aplatie voir crénelée et semble être plaqué contre la côte. Ainsi, nous constatons que même en période de très faible débit ( $300 \text{ m}^3/\text{s}$ ) le panache Girondin est connecté au Pertuis de Maumusson.

Les vents de Nord-ouest à Nord (Figure 7 – 24) suggèrent que le panache de la Gironde est dans tous les cas en connexion avec le pertuis de Maumusson. Toutefois, nous n'avons pas d'exemples pour des débits inférieurs à  $590 \text{ m}^3/\text{s}$ .

Dans le cas de vents de direction Nord-est à Est (Figure 7 – 25), nous notons que le panache de la Gironde et le petit panache engendré par le Pertuis de Maumusson sont bien individualisés. Nous remarquons toutefois qu'à partir d'un débit supérieur à  $1000 \text{ m}^3/\text{s}$  et des vents d'Est, les panaches sont connectés alors que pour des vents de Nord-est et des débits de  $1560 \text{ m}^3/\text{s}$  les panaches étaient bien individualisés.

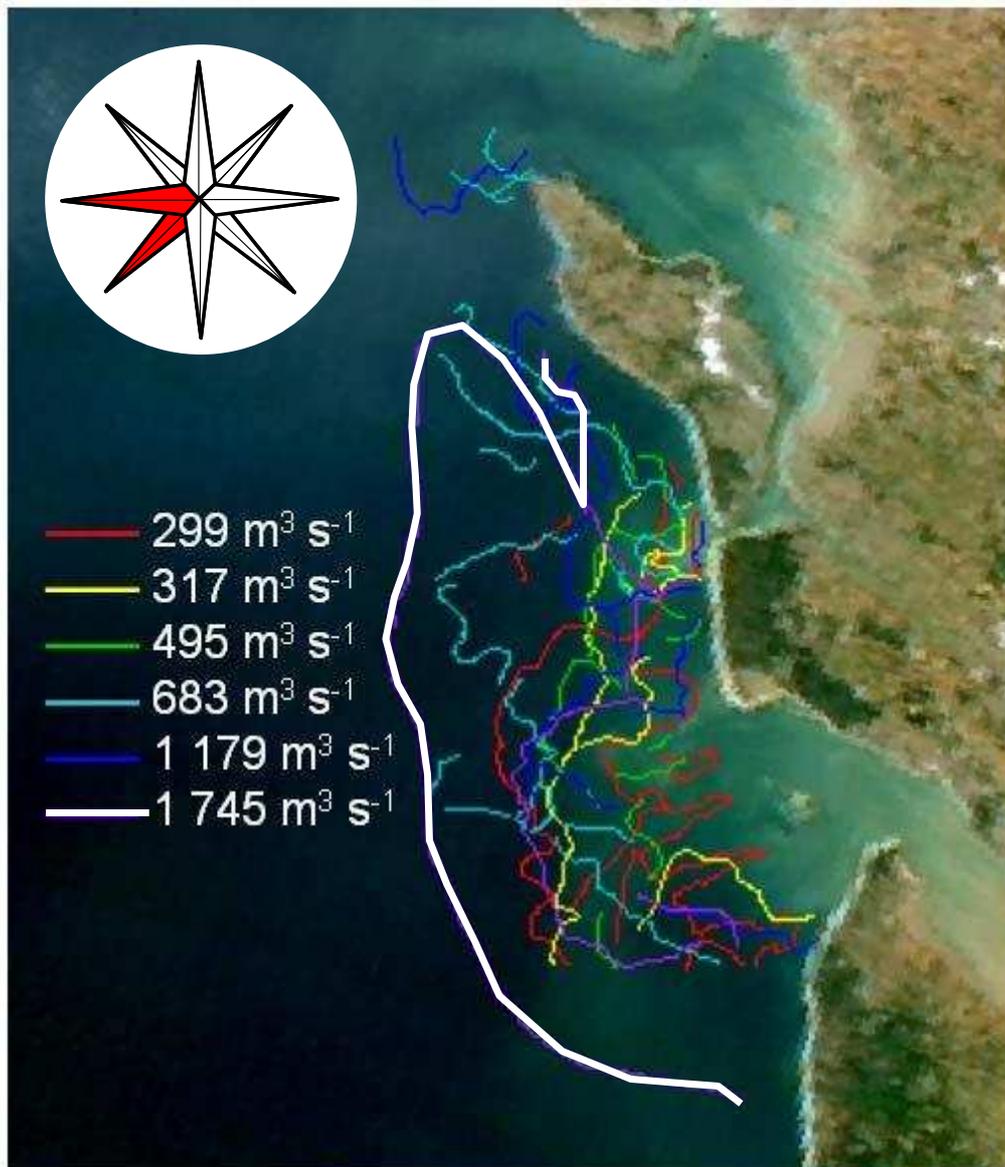


Figure 7 - 23 : Extension du panache de la Gironde pour des vents de Sud-ouest à Ouest et pour des débits compris entre 299 m<sup>3</sup>/s et 1745 m<sup>3</sup>/s.

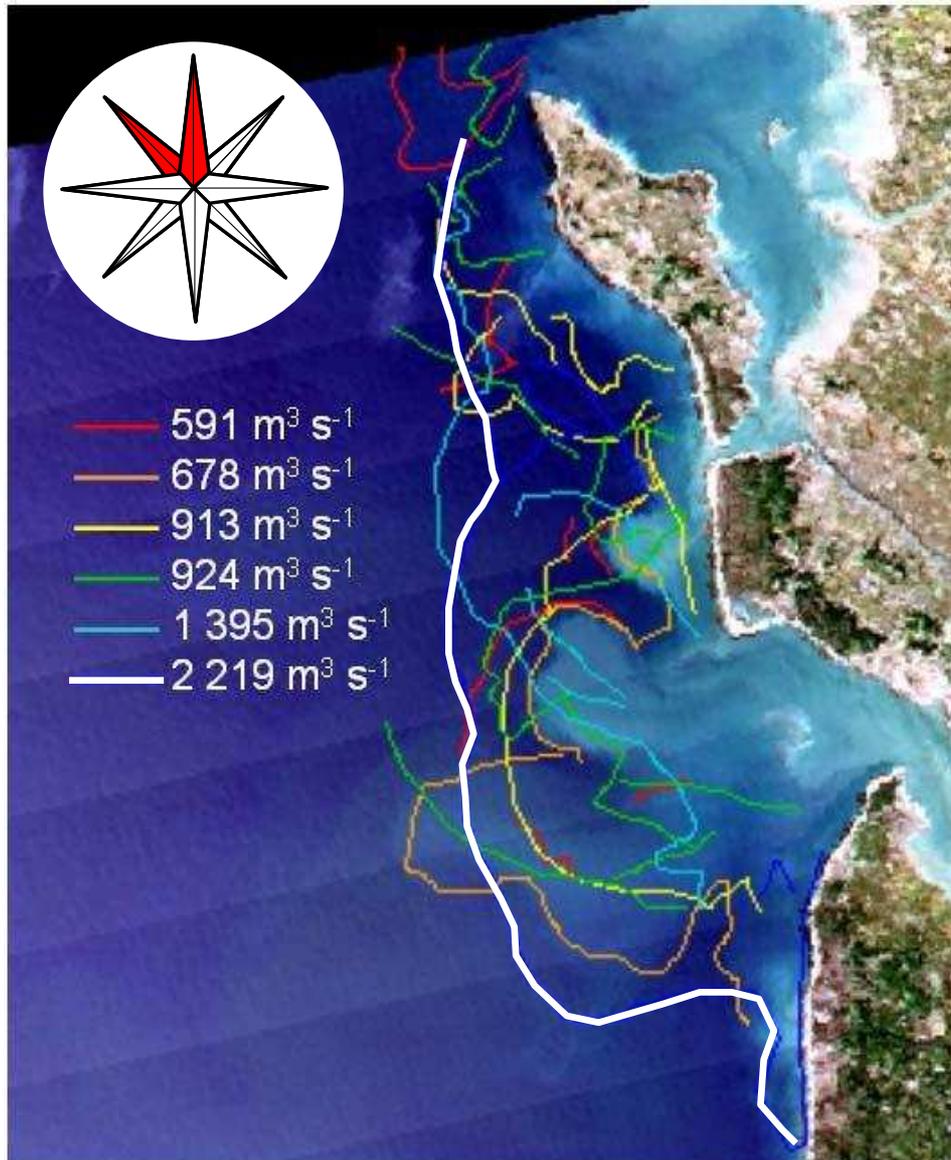


Figure 7 - 24 : Extension du panache de la Gironde pour des vents de Nord-ouest à Nord et pour des débits compris entre 591 m<sup>3</sup>/s et 2219 m<sup>3</sup>/s.

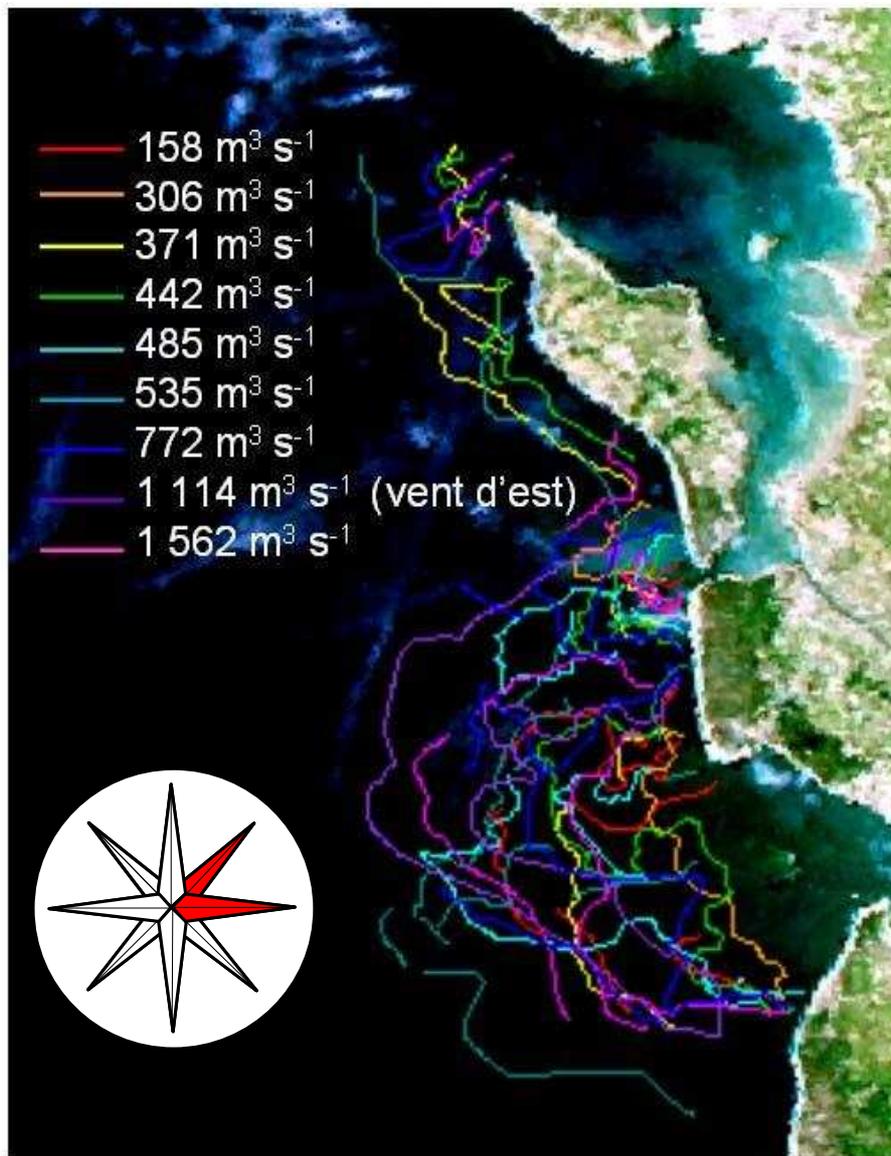


Figure 7 - 25 : Extension du panache de la Gironde pour des vents de Nord-est à Est et pour des débits compris entre 158 m<sup>3</sup>/s et 1562 m<sup>3</sup>/s.

Cette analyse nous permet de croiser différentes informations pour déterminer quelles sont les conditions de connexion entre le panache de la Gironde et les Pertuis de la Baie de Marennes Oléron pour une année entière :

- le panache de la Gironde atteint le Pertuis d'Antioche seulement pour des débits proches de 3000 m<sup>3</sup>/s associés à des vents de Sud à Sud-est.
- nous pouvons considérer que pour des vents de Sud-est à Est, de Sud-ouest à Ouest ou de Nord-ouest à Ouest, les conditions de connexion sont requises dès que les débits sont supérieurs à 500 m<sup>3</sup>/s

- avec des vents de Nord-est, les conditions semblent ne jamais être requises alors que pour des vents d'Est les conditions de connexion sont possibles à partir de 1000 m<sup>3</sup>/s

Ainsi sur une période de 4 années (2004-2007), si nous effectuons une étude statistique des conditions de vents (Météo France, Royan) et de débits pour établir les conditions de connexion entre le panache de la Gironde et celui des pertuis de la Baie de Marennes Oléron, nous en déduisons les résultats suivants :

- **Sur la période 2004-2007, seulement 12 jours permettent au panache de la Gironde d'être en connexion avec le Pertuis d'Antioche, c'est-à-dire moins de 1% du temps**
- **441 jours en 4 ans (30% du temps) représentent les conditions réunissant des vents variant de Sud-est à Nord-ouest avec des débits supérieurs à 464 m<sup>3</sup>/s, c'est-à-dire des conditions permettant de déporter le panache Girondin face au Pertuis de Maumusson**
- **10 jours (moins de 1% du temps) sont typiques de vents d'Est avec des débits supérieurs à 1000 m<sup>3</sup>/s, et engendrent une connexion entre le panache de la Gironde et le Pertuis de Maumusson.**

Pour ces quatre années d'études hydrologiques et météorologiques, les conditions pour apporter des particules Girondines par le Pertuis d'Antioche sont très rares. En revanche, les conditions de connexion du panache avec le Pertuis de Maumusson sont beaucoup plus fréquentes et sont essentiellement représentées par des vents dirigés du Sud-est à Nord-ouest coïncidant avec des débits supérieurs à 500 m<sup>3</sup>/s (30% du temps). Ces périodes correspondent à environ une centaine de journées par an (105 jours : 2004 ; 108 jours : 2005 ; 114 : 2006 ; 114 jours : 2007) et sont réparties uniquement pour les périodes s'étalant de septembre à mai. Les périodes avec des vents Est et des débits supérieurs à 1000 m<sup>3</sup>/s, qui sont également représentatives de conditions de connexion, ne se sont produites que 10 jours sur 4 ans, c'est-à-dire très peu. **En conclusion, les conditions pour apporter des particules à la Baie de Marennes sont réunies en moyenne pour environ 31% du temps.** La question est de savoir quelle peut être la masse de MES échangée lors de ces conditions entre la baie et le panache Girondin.

Sachant que nous avons mis en évidence une très faible influence du panache Girondin sur les eaux du Pertuis d'Antioche, nous focaliserons ce travail sur l'échange de particules au

niveau du Pertuis de Maumusson. En nous basant sur les quatre années analysées d'un point de vue statistique, nous pouvons établir que les conditions nécessaires à une connexion du panache Girondin avec le pertuis de Maumusson sont réunies en moyenne 111 jours par an. Cela signifie que pendant ces journées les particules Girondines sont susceptibles d'être véhiculées au sein de la Baie de Marennes Oléron durant le flot. Les travaux de Bertin et al., (2004, 2005) sur le Pertuis de Maumusson apportent les informations nécessaires pour réaliser une estimation de ces échanges. Ces travaux ont montré que le Pertuis de Maumusson a une section mouillée d'environ 6800 m<sup>2</sup> et qui est en constante diminution depuis plus d'un siècle (10000 m<sup>2</sup> en 1870). Ces travaux ont permis de déterminer les prismes tidaux de ce pertuis par le biais de mesures ADCP. En raison d'une circulation résiduelle des masses d'eau du nord au sud dans la baie, le prisme tidal du jusant est plus important que celui du flot. Ainsi, le prisme tidal de jusant est de  $1,7 \cdot 10^8$  m<sup>3</sup> alors qu'il est de  $1 \cdot 10^8$  m<sup>3</sup> pour le flot. A titre de comparaison le prisme tidal moyen que nous avons mesuré entre Port Bloc et la Pointe de Suzac à l'embouchure de la Gironde (Chapitre 6) est de  $1,1 \cdot 10^9$  m<sup>3</sup> pour le flot et de  $1,2 \cdot 10^9$  m<sup>3</sup> pour le jusant, soit un ordre de grandeur d'écart. Comme la marée a lieu deux fois par jour, nous supposons que le volume d'eau entrant dans la baie par le pertuis est égal à deux fois le prisme tidal de flot c'est-à-dire  $2 \cdot 10^8$  m<sup>3</sup>.

La détermination de la masse de particules susceptible de rentrer dans la baie nécessite d'estimer la charge en particules des eaux du panache. Nous utiliserons la charge en MES déterminée en limite du panache de la Gironde par l'algorithme OC5 (Gohin et al., 2002 ; 4 mg/l) et par celui de Froidefond et al. (2007) avec 10 mg/l. En effet, il est difficile de déterminer à partir d'images satellite la charge en MES face au Pertuis de Maumusson puisque la baie expulse des particules (resuspension locale). Lors du flot, près de  $100 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup> d'eau rentrent dans la baie soit  $200 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup> pour une journée (2 marées/jour). En utilisant les charges en MES déterminées pour la limite de panache avec l'algorithme OC5 et celui de Froidefond et al. (2007) soit 4 et 10 mg/l, cela représente une masse de particules de 800-2000 t. Ainsi, lors d'une journée de connexion entre le panache de la Gironde et le Pertuis de Maumusson près de 800 à 2000 t/jour de MES Girondines sont susceptibles de décanter dans la baie de Marennes Oléron à l'étalement de marée haute. En supposant que la totalité de ces particules peuvent se déposer ou être piégées dans la baie et que nous avons 111 jours par an de connexion possible entre le panache et le pertuis, cela représente un apport de particules Girondines dans la baie compris entre 88 800 tonnes et 222 000 tonnes par an.

Bien que nous n'ayons pas de données sur les particules expulsées par l'estuaire de la Charente dans la Baie de Marennes Oléron, nous estimons ce qui est expulsé à partir de la

masse de particules qui est apporté à l'amont. Boutier et al. (2000) ont supposé dans leur bilan de l'estuaire de la Charente que la masse de particules expulsée par l'estuaire de la Charente était du même ordre de grandeur que la masse de particules apportée en amont car pour leurs années d'études (1990-1991) il n'y avait pas eu de crue majeure. En raisonnant de la même manière, les flux de particules expulsées par l'estuaire de la Charente seraient donc en moyenne de 76000 tonnes pour la période 2006-2007 (Chapitre 4). **Le stock total de particules véhiculées annuellement au sein de la baie de Marennes Oléron serait compris entre 164 800 t/an et 298 000 t/an, avec 76 000 t/an apportées par la Charente et 88 800 à 222 000 t/an apportées par la Gironde, après transit par le Pertuis de Maumusson. Ainsi, 54% à 74% des particules apportées annuellement dans la baie seraient d'origine Girondine. Cette estimation rejoint nos résultats de traçage géochimique des particules dans la baie, puisque nous avons mis en évidence que près de 70% des particules en suspension de la baie seraient constituées de particules d'origine Girondine.**

Ainsi, le couplage par imagerie satellite et géochimie élémentaire est fructueux puisque ces deux méthodes indépendantes apportent des résultats convergents sur l'origine des particules de la baie et sur les modalités de leur transport.

## **7.D Bilan de masse annuel de Cd et de Cu dans le système Gironde-Charente-Baie de Marennes Oléron**

L'objectif de cette dernière partie est de synthétiser l'ensemble des résultats obtenus lors de cette thèse, d'apporter des données complémentaires à ces précédentes informations et de proposer un bilan de masse annuel du système. Pour ce bilan de masse, nous nous focaliserons sur Cd et Cu qui sont les deux ETM présentant un fort intérêt éco-toxicologique et socio-économique puisque leurs niveaux de concentration dans les huîtres du bassin sont proches de la norme pour Cd et sont en augmentation pour Cu au large de la Charente (RNO, 2007). Dans un premier temps nous synthétiserons l'ensemble des flux en Cd et Cu du système, puis nous nous intéresserons plus particulièrement aux transferts et à la biodisponibilité de ces deux ETM dans le sud de la baie de Marennes Oléron.

## 7.D.1 Flux en Cd et Cu dissous et particulaire dans le système Gironde-Charente-Baie de Marennes Oléron

Afin de déterminer le bilan de masse annuel en Cd et Cu de l'ensemble du système, nous avons reporté sur la Figure 7 - 26 les flux dissous et particulaires de ces deux ETM en fonction des différentes fonctions d'entrée, à savoir la Charente, la Seudre et la Gironde.

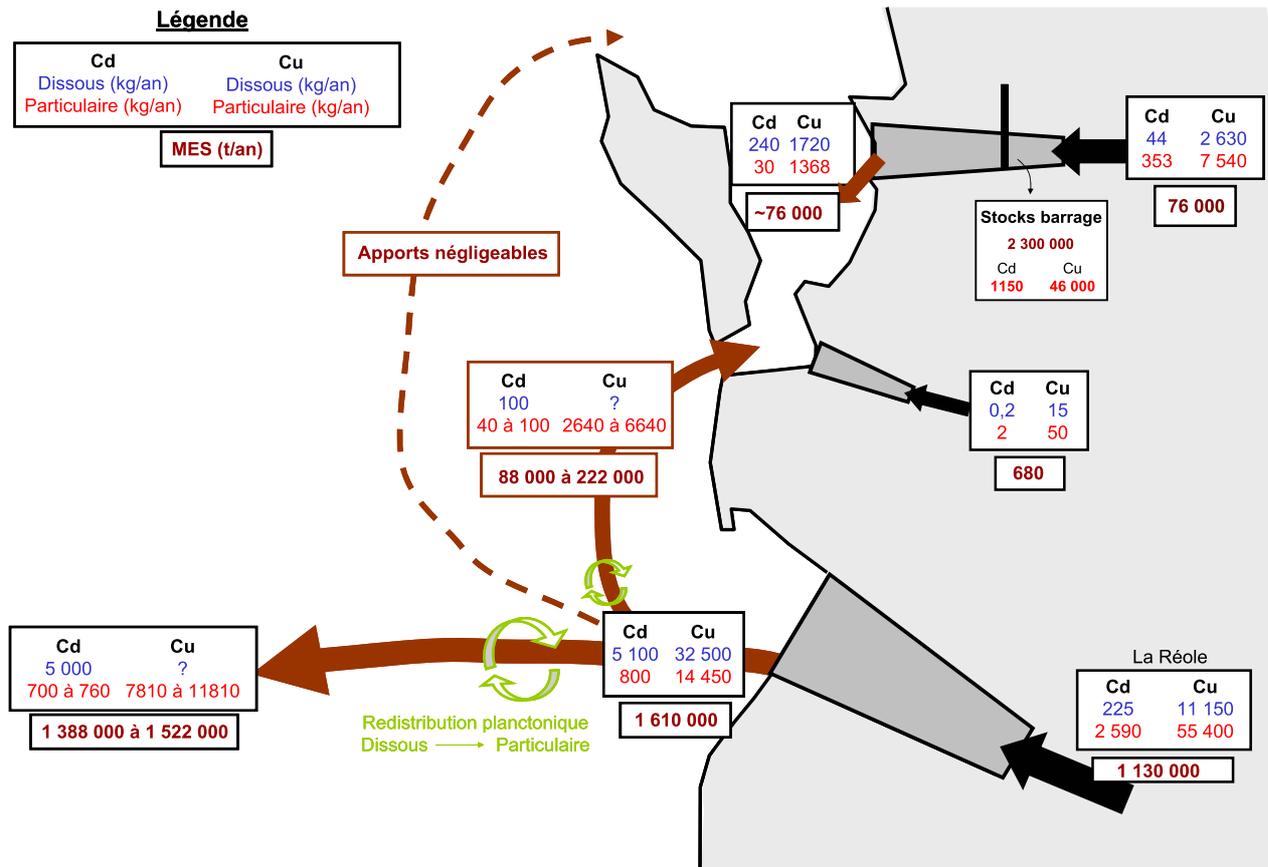


Figure 7 - 26 : Schéma conceptuel des flux annuels en MES (t/an), en Cd et en Cu (kg/an) dissous et particulaires dans le système Gironde-Charente-Baie de Marennes Oléron.

### 7.D.1.a Apports Charentais

En Charente les flux bruts en Cd sont de 353 kg/an pour le particulaire et de 44 kg/an pour le dissous. Les flux bruts en Cu sont de 7540 kg/an pour le particulaire et de 2630 kg/an pour le dissous. Les flux nets dissous en Cd et Cu de la Charente sont respectivement de 240 kg/an et 1720 kg/an. Nous avons estimé que la masse de particules expulsée par l'estuaire de la Charente dans la Baie est du même ordre de grandeur que celle apportée en amont (~76 000 tonnes), comme l'ont stipulé Boutier et al., (2000). En appliquant les concentrations

moyennes particulières en Cd (0,36 mg/kg) et Cu (18 mg/kg) relevées sur les particules de la partie aval de l'estuaire de la Charente, nous estimons la masse de Cd et Cu particulaire expulsée dans la baie. Les résultats suggèrent que les flux nets de Cd particulaire sont de 30 kg/an et de 1370 kg/an pour Cu. Ces résultats mettent en évidence la réactivité de l'estuaire de la Charente puisque Cd, qui est apporté à 90% sous forme particulaire dans la partie amont, est expulsé à 90% sous forme dissoute dans la baie (addition). Cette constatation est également valable pour Cu mais cette redistribution est moins importante en raison d'une addition moins marquée (Chapitre 5). Les flux en Cu qui sont véhiculés à 25% sous forme dissoute dans la partie amont de la Charente sont de 55% dans la partie aval.

#### 7.D.1.b Apports de la Seudre

Dans la Seudre, les flux totaux en Cd et Cu amont sont très faibles puisqu'ils ne sont que de 2 kg/an pour Cd et de 65 kg/an pour Cu, ce qui représente moins de 1% des flux totaux en Cd et Cu de la Charente amont. Dans le gradient de salinité de la Seudre nous ne notons pas d'addition de Cd par exemple (Figure 7 - - 27).

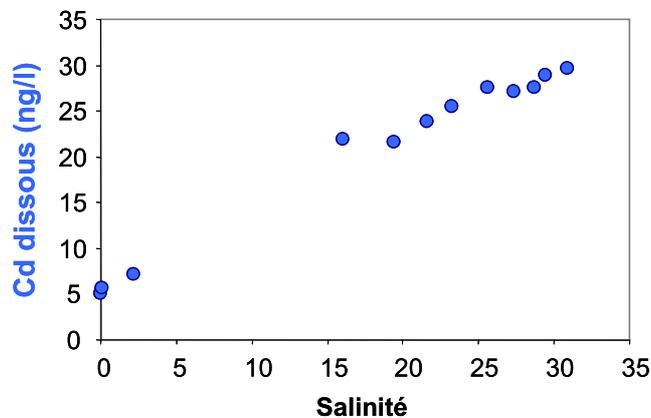


Figure 7 - 27 : Distribution des concentrations en Cd dissous le long du gradient de salinité du marais de la Seudre (Janvier 2008).

Cd dissous présente un comportement conservatif dans le gradient de salinité. Les concentrations sont de 5 ng/l pour le pôle rivière et correspondent aux salinités rencontrées sur la Seudre amont et augmentent de façon linéaire avec la salinité pour atteindre 30 ng/l pour le pôle marin (baie). Ce résultat suggère que la très faible masse de sédiments véhiculés par la Seudre (680 t/an) ne permet pas d'identifier de phénomène d'addition dans le gradient de salinité. La Seudre fonctionne comme une baie marine et non comme un estuaire. Bien que

nous n'ayons pas de conditions contrastées, nous pouvons considérer que les flux net métalliques aval sont semblables aux flux bruts amont, et qu'ils sont négligeables en comparaison avec les flux aval de la Charente.

#### 7.D.1.c Apports Girondins

En raison du comportement additif de Cd et Cu, les flux nets annuels expulsés en zone littorale par la Gironde sont essentiellement sous forme dissoute comme pour la Charente. En 2007, ils sont de 5 100 kg/an en Cd dissous (86%) et de 800 kg/an en Cd particulaire. Les flux nets annuels sont de 32 500 kg/an en Cu dissous et de 14 450 kg/an en Cu particulaire, soit environ 69% des flux nets totaux sous forme dissoute. La Gironde joue donc un rôle majeur sur le changement de phase de ces ETM et donc sur leur biodisponibilité en zone littorale.

Les flux en Cd et Cu véhiculés de la Gironde vers la baie s'effectuent essentiellement par le Pertuis de Maumusson. L'étude statistique des conditions hydrologiques et météorologiques associées à l'étude des images satellites pour définir les conditions de connexion entre le panache Girondin et le Pertuis de Maumusson ont permis d'établir une estimation des flux de MES et donc de Cd et de Cu particulaire susceptible de pénétrer dans la baie. Notre étude permet d'estimer qu'environ 88 000 t/an à 222 000 t/an de MES sont susceptibles de pénétrer dans la baie de Marennes Oléron. Cette masse représente entre 5% et 14% de la masse de particules qui serait expulsée annuellement par la Gironde. Ces résultats rejoignent les premières constatations de Lesueur et al., (2001), basées sur le calcul des taux de sédimentation de la vasière Ouest Gironde, et qui estimaient qu'un tiers des MES expulsées de la Gironde rejoignaient les vasières et qu'une partie du reste rejoignait la Baie de Marennes Oléron. Si toutes ces particules décantent cela suggère que pour une année, près de 53% à 74% des particules apportées au sein de la Baie de Marennes Oléron seraient issues de la Gironde. Ce résultat rejoint nos constatations sur la géochimie des particules, qui montrent que plus de 70% des MES de la baie seraient d'origine Girondine. D'un point de vue métallique, cela représente un apport de 40 à 100 kg/an de Cd particulaire et de 2640 à 6640 kg/an de Cu particulaire dans la Baie.

L'estimation des apports en Cd et Cu dissous est très difficile. Cependant, la distribution de Cd dissous est bien établie en fonction du gradient de salinité (Chapitre 5). Les concentrations dissoutes de l'eau de mer ou de la baie en période d'étiage sont de ~25 ng/l. En estimant arbitrairement que 50 ng/l (2 fois la concentration) est une concentration nettement supérieure à celle que devraient rencontrer les huîtres en zone littorale, nous pouvons

déterminer à quelle salinité cette concentration correspond. Cette concentration serait typique d'une salinité proche 25 (Chapitre 5). Grâce aux modèles hydrodynamiques MARS 3D mis à disposition sur PREVIMER et qui représentent la salinité au large de la Gironde et de la baie de Marennes Oléron (Figure 7 - 28), nous avons regardé le nombre de jours de l'année pour lesquels nous avons une déssalure de 25 de salinité en face du Pertuis de Maumusson. Cette analyse montre qu'il faut au moins une crue de 3000 m<sup>3</sup>/s pour que les eaux situées face au Pertuis de Maumusson soient dessalées jusqu'à une salinité de 25. Cette dessalure a lieu quatre jours après le pic de crue et se maintient environ 4 jours. Sachant que nous avons eu en moyenne 5 jours par an de débits supérieurs à 3000 m<sup>3</sup>/s durant ces deux dernières années, cela représente une vingtaine de journées. En appliquant le même calcul que celui utilisé pour les particules à partir de la valeur du prisme tidal de flot (Bertin et al, 2004), nous obtenons un flux dans la Baie de Cd dissous de 100 kg/an supérieur à ce que nous devions avoir par rapport à une concentration de 25 ng/l. Cette estimation de l'apport en Cd dissous dans la baie montre combien les modèles de salinité sont primordiaux pour déconvoluer le signal en Cd dissous dans la baie.

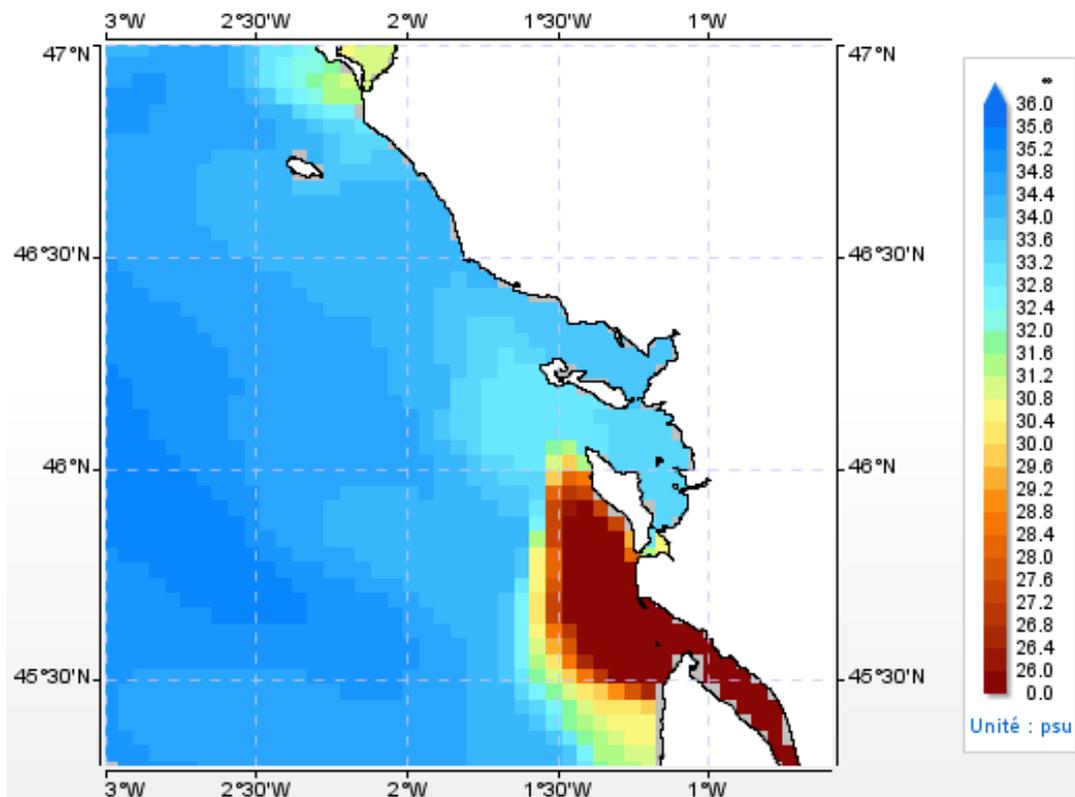


Figure 7 - 28 : Distribution des salinités au large de la Gironde d'après le modèle MARS 3D Gascogne pour la journée du 26 avril 2008 (2000 m<sup>3</sup>/s), 4 jours après le pic de crue du 22 avril 2008 à 4280 m<sup>3</sup>/s (PREVIMER).

La mise en commune de ces différents résultats permet de dresser un bilan annuel des apports en MES, Cd et Cu dans la Baie de Marennes Oléron et d'en déduire les conclusions suivantes (Figure 7 – 29) :

- **près de 164 000 à 298 000 tonnes de MES sont apportées annuellement dans la Baie de Marennes Oléron**
- **53% à 74% des apports annuels en MES dans la baie sont issus de la Gironde et véhiculés par le Pertuis de Maumusson**
- **la Baie de Marennes Oléron reçoit annuellement ~440 kg de Cd total et 61% de ces apports sont issus de la Charente. Les apports en Cd total de la Charente sont représentés à 89% par du Cd dissous (240 kg)**
- **les apports annuels en Cu total dans la Baie de Marennes Oléron sont de ~7730 kg et sont représentés à 60% par les apports de la Gironde**
- **la Gironde est le vecteur principal en Cd et Cu particulaire dans la Baie de Marennes Oléron puisqu'elle apporte 70% des apports annuels en Cd particulaire dans la baie et 77% du Cu particulaire**

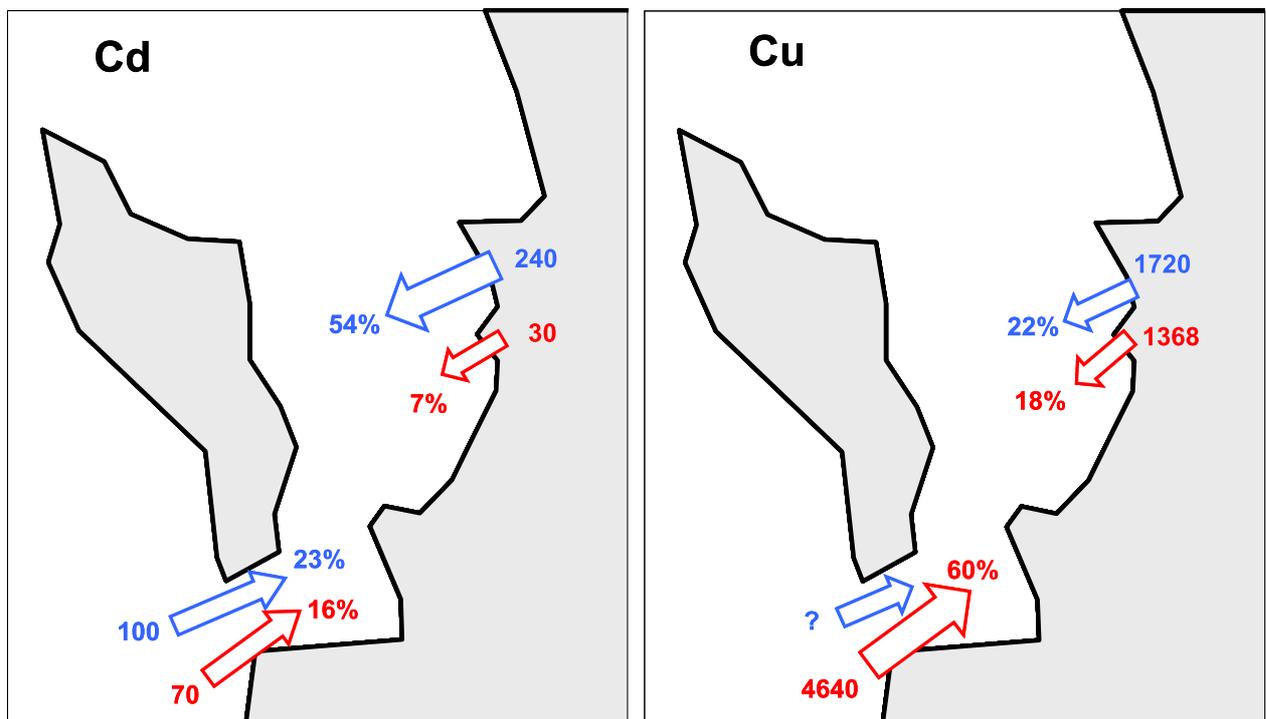


Figure 7 – 29 : Bilan des apports annuels dissous et particuliers en Cd et Cu (kg/an) dans la Baie de Marennes Oléron, par la Charente et la Gironde. Les pourcentages sont donnés par rapport aux apports annuels totaux métalliques dans la baie.

Les importances relatives des apports en Cd et Cu des différentes fonctions d'entrée à la baie ont été déterminées, mais comme l'intérêt principal porte sur l'influence de ces ETM sur les huîtres du bassin, il faut définir quelle part de ces apports métalliques est potentiellement biodisponible.

#### **7.D.2 Bilan des flux en Cd et Cu mobilisables ou directement assimilables dans la Baie de Marennes Oléron**

Bien que ce travail n'a pas pour but de discriminer les voies de transfert de Cd et Cu dans les huîtres de Marennes Oléron, cette dernière partie a pour objectif de déterminer le bilan annuel des formes les plus biodisponibles de ces deux ETM. Il a été montré que les huîtres pouvaient absorber Cd sous sa forme dissoute ou particulaire (Roesijadi et Robinson, 1994). Les formes dissoutes englobent les ions libres, les formes complexées par les ligands organiques ou par des ligands inorganiques. Les sources de Cd particulaire peuvent être représentées par du Cd adsorbé aux particules, associé à certaines phases minérales ou au phytoplancton. Toutes ces espèces sont plus ou moins bioassimilables en fonction des organismes aquatiques (Sunda et al., 1979 ; Bendell-Young and Arifin, 2004). Plusieurs auteurs ont montré que la principale source de Cd des organismes filtreurs était leur nourriture à savoir, le phytoplancton et d'autres particules (Frew et al., 1989 ; Reinfelder et al., 1997 ; Kruzynski et al., 2002). Pour les particules, les huîtres ingéreraient préférentiellement la fraction organique du matériel et rejetteraient la fraction inorganique (Newell and Jordan, 1983). De plus, la taille des particules jouerait un rôle majeur puisque la rétention des particules par les huîtres serait optimale pour des particules dont la taille serait comprise autour de 3-6  $\mu\text{m}$  (Kusuki, 1977) ou 3-12  $\mu\text{m}$ . Plus récemment, les études de Lekhi et al., (2008) ont montré que la voie de contamination des huîtres serait le Cd dissous, et que Cd particulaire ne serait pas une source majeure de contamination. Ainsi, nous voyons que la discrimination des voies de contamination des huîtres est très complexe puisqu'elles dépendent d'une multitude de facteurs comme, la forme chimique des ETM, le métal considéré, l'espèce de l'huître, les conditions physicochimiques et la taille et la nature des particules.

Nous proposons donc de déterminer les flux de Cd et de Cu potentiellement biodisponibles pour les organismes filtreurs. Nous définirons comme directement assimilable les flux métalliques dissous. A cette composante dissoute, nous associerons les fractions de

Cd et Cu potentiellement mobilisables (désorbables) à partir des résultats obtenus lors des expérimentations de désorption. Enfin, nous estimerons la fraction particulaire mobilisable après une attaque HCl, et que nous définirons arbitrairement comme la fraction potentiellement « digérable » par la glande digestive et l'estomac des huîtres. La figure 7 – 30 reporte les différentes fractions métalliques en Cd et Cu biodisponibles (dissous, désorbables et « digérables ») apportées par la Charente et la Gironde annuellement dans la Baie de Marennes Oléron.

**Cadmium** : près de 340 kg de Cd dissous sont apportés annuellement dans la baie dont 70% sont issus de la Charente (240 kg/an). Avec une concentration en Cd particulaire de 0,45 mg/kg et un potentiel désorbable de 45%, les particules de la Gironde représentent un potentiel annuel de 33 kg/an de Cd désorbable pour la baie. Ce potentiel est beaucoup moins important pour les particules de la Charente, puisqu'avec une concentration moyenne de 0,36 mg/kg et un potentiel désorbable de 6%, ces particules ne représentent que 2 kg/an de Cd désorbable. Au-delà de la désorption par la salinité, les particules de la Gironde libèrent jusqu'à 15% supplémentaire du Cd particulaire total initial après extraction HCl. Cela représente une fraction de 11 kg/an de Cd assimilable. Les particules de la Charente relarguent 41% du Cd initial total au-delà de la désorption par la salinité, ce qui représente 10 kg/an de Cd assimilable.

**Au total, la baie reçoit ~400 kg/an de Cd potentiellement bioassimilable dont 61% sont représentés par les apports directs en Cd dissous de la Charente. La Charente est donc le vecteur principal en Cd biodisponible dans la Baie de Marennes Oléron.**

**Cuivre** : la Charente apporte 1720 kg/an de Cu dissous à la baie. Les flux de Cu dissous de la Gironde en direction de la baie n'ont pas pu être quantifiés. Avec une concentration de Cu particulaire total de 29 mg/kg et un potentiel désorbable de 20%, les particules girondines peuvent désorber 900 kg/an de Cu. Les particules de la Charente ne désorbent que 4% de leur Cu total initial (18 mg/kg), ce qui représente seulement 54 kg/an de Cu désorbable. Les extractions HCl ont permis de mobiliser au-delà de la désorption, 20% du Cu total initial des particules girondines, ce qui représente 930 kg/an de Cu. Cette extraction sur les particules Charentaises a extrait 26% du Cu initial au-delà de la désorption, ce qui représente 350 kg/an de Cu.

**Bien que nous n'ayons pas pu estimer les apports en Cu dissous de la Gironde, la baie reçoit ~3950 kg/an de Cu potentiellement bioassimilables. Ces apports en Cu**

potentiellement bioassimilables sont représentés à 46% par les apports en particules Girondines et à 44% par les apports dissous directs de la Charente. Les apports en Cu bioassimilables dans la baie ont donc deux sources équivalentes : le Cu dissous apporté par la Charente et les particules de la Gironde.

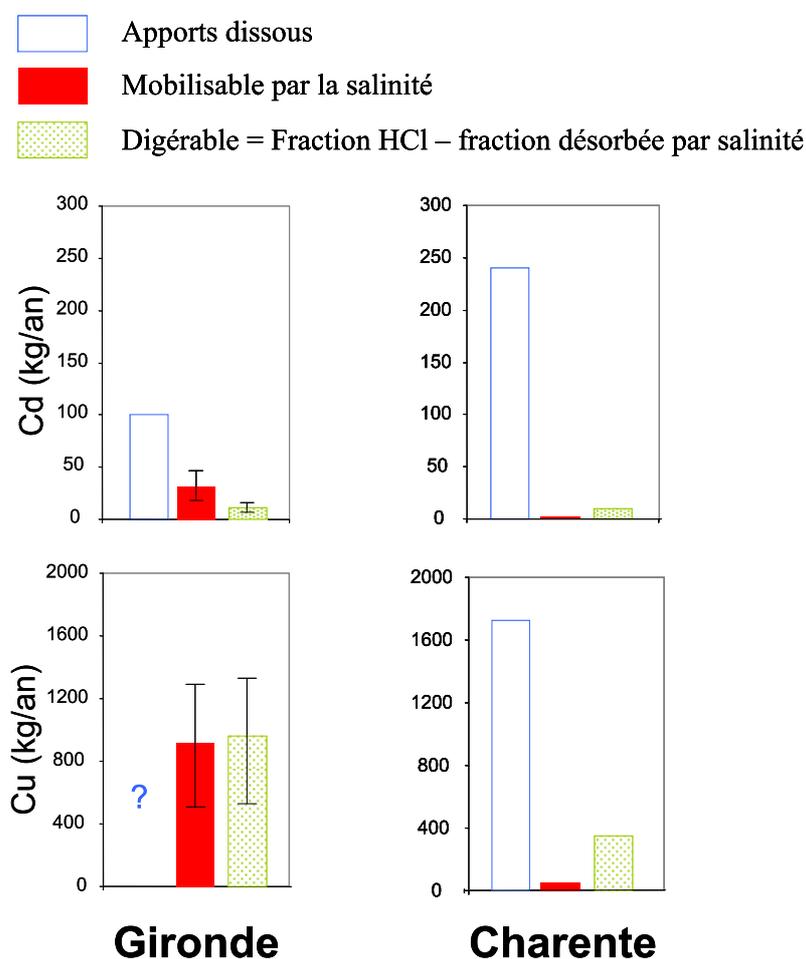


Figure 7 - 30 : Bilan annuel des transferts en Cd et Cu dissous, désorbable et « digérable » de la Gironde et de la Charente dans la Baie de Marennes Oléron.

### 7.D.3 Stocks sédimentaires en Cd et Cu dans la Baie de Marennes Oléron

Avec une superficie de 96 km<sup>2</sup> (Gouleau et al., 2000) et une intense remise en suspension de ces sédiments (Bassoulet et al., 2000), les estrans sont probablement une source potentielle de Cd et de Cu mobilisable. Afin de répondre à cette hypothèse, une campagne d'échantillonnage a été effectuée en janvier 2008 pour récupérer les 5 premiers centimètres de sédiments susceptibles d'être remobilisés par les courants de marée. Les sédiments que nous avons analysés sont fins et homogènes puisque le grain médian des échantillons est

compris entre 6 et 11  $\mu\text{m}$ . La Figure 7 - 31 représente les concentrations métalliques en Cd et Cu particulaire des sédiments des estrans de la Baie de Marennes Oléron. Cette cartographie a été réalisée sous MapInfo<sup>®</sup>.

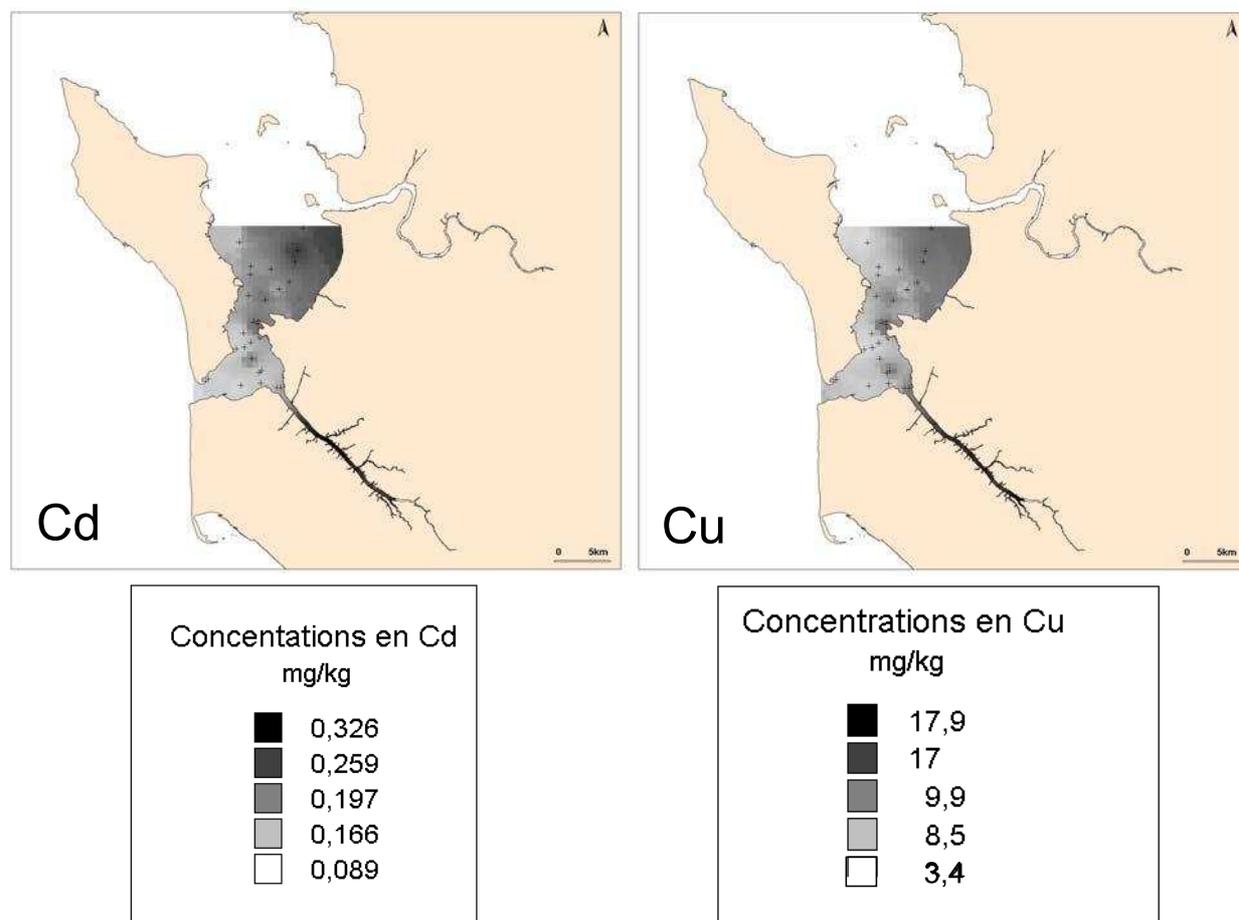


Figure 7 - 31 : Distribution des concentrations métalliques dans les sédiments des estrans du sud de la Baie de Marennes Oléron. (Trait de côte : IGN-SHOM).

Les concentrations en Cd particulaire sont très faibles puisqu'elles sont au maximum de 0,3 mg/kg dans la partie amont de la Seudre. Dans la baie, les concentrations sont proches de 0,2 mg/kg, et sont typiques de la concentration résiduelle en Cd des particules de la Gironde. Les concentrations en Cu particulaire sont faibles et homogènes avec des concentrations proches de la concentration résiduelle en Cu de la Gironde (~15 mg/kg). Cette cartographie des concentrations métalliques suggère que ces particules sont complètement appauvries en métaux (Cd et Cu) puisque ces concentrations sont très proches des concentrations résiduelles. De plus, ces concentrations résiduelles sont très proches de celles de la Gironde, ce qui est cohérent avec l'idée que la majeure partie des particules des estrans de la baie sont d'origine Girondine. En admettant que les concentrations sont similaires

partout et en prenant en compte les 5 premiers centimètres de sédiments, les estrans constituent un stock de 1350 kg de Cd et de 67 200 kg de Cu, et contiennent peu de Cd et de Cu mobilisable ou bioassimilable pour les organismes filtreurs.

**Bien que les stocks en Cd et en Cu particulaire des sédiments de la Baie de Marennes Oléron soient importants (Cd = 1350 kg, Cu = 67 000 kg) en comparaison avec les flux véhiculés annuellement par la Charente et la Gironde réunis (Cd = 440 kg/an, Cu = 7730 kg/an), ces sédiments ne représentent pas une source potentielle de Cd ou de Cu bioassimilables. En effet, les concentrations relevées en Cd et Cu particulaire sont proches des concentrations résiduelles et ne sont donc pas réactives car ces métaux ne sont plus liés qu'à la matrice cristalline des sédiments.**

#### **7.D.4 Estimation des transferts annuels potentiels dans la chaîne trophique**

Au début de ce chapitre nous avons montré que le microphytobenthos était en grande partie responsable de la redistribution de Cd et Cu dans la baie, jouant un rôle prépondérant dans le cycle de ces éléments traces métalliques. Les travaux de Pigeot et al., (2006) ont montré que le microphytobenthos et les huîtres seraient les deux groupes trophiques qui concentreraient 70% du Cd du compartiment biologique de la baie. Ainsi, avec une biomasse d'environ 1920 tonnes pour le microphytobenthos et de 1830 tonnes pour les huîtres et des concentrations moyennes respectives de 1,1 mg/kg et 1,5 mg/kg, ces deux compartiments trophiques représentent des stocks temporaires de 2,3 kg et 3,2 kg, respectivement (Figure 7 – 32). Pigeot et al., (2006) ont déterminé les productions annuelles de microphytobenthos et des huîtres et ont pu accéder à leur taux de renouvellement annuel (rapport entre la biomasse et la production). Ils ont déterminé les flux annuels de Cd à travers ces deux mailles du réseau trophique : près de 188 kg/an de Cd serait recyclé par la boucle du microphytobenthos et 1,4 kg/an par les huîtres (Figure 7 – 32). En estimant que la concentration en Cu du microphytobenthos est égale à celle relevée sur les particules du sud de la baie fortement influencée par la remise en suspension du microphytobenthos (~60 mg/kg) nous estimons que la biomasse microphytobenthique représente un stock temporaire de 96 kg de Cu. En prenant les concentrations moyennes en Cu relevées dans les huîtres (300 mg/kg) par le RNO (2006), les huîtres représentent un stock temporaire de 550 kg de Cu. A partir des taux de renouvellement du microphytobenthos et des huîtres (Pigeot et al., 2006), nous pouvons accéder aux flux annuels de Cu transitant à travers ces deux maillons de la chaîne trophique.

Ainsi, près de 7680 kg/an de Cu passent à travers la biomasse microphytobenthique et près de 180 kg/an passent à travers la production des huîtres (Figure 7 – 32).

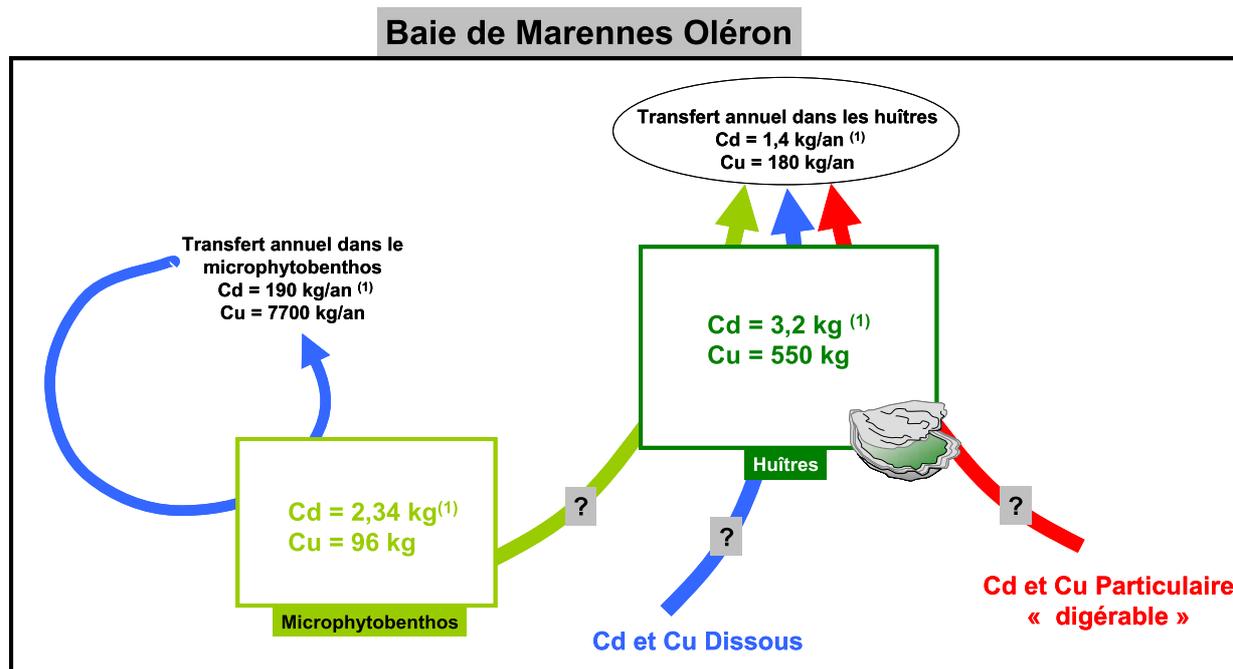


Figure 7 – 32 : Estimation des stocks temporaires en Cd et Cu dans le microphytobenthos et les huîtres et transferts annuels potentiels à travers ces deux maillons du réseau trophique. (1. Pigeot et al., 2006).

Ces résultats mettent en évidence le rôle majeur du microphytobenthos dans le recyclage annuel de Cd et de Cu dans la Baie de Marennes Oléron. Cette boucle microphytobenthique joue probablement un rôle primordial dans l'accumulation de ces métaux dans les huîtres, mais il reste à définir quelle est l'importance de cette voie de contamination par rapport à la voie dissoute et particulaire « digérable ».

## Conclusions

Ce chapitre apporte des enseignements majeurs sur le comportement et les flux des ETM dans le système Gironde-Charente-Baie de Marennes Oléron :

- L'étude du coefficient de partition des ETM au large de la Gironde a montré la redistribution de Cd, Cu et Zn de la phase dissoute vers la phase particulaire. Cette redistribution est probablement liée aux blooms phytoplanctoniques. Cette hypothèse a pu être confirmée par l'analyse de la composition en ETM des particules fines en suspension et de la fraction planctonique (63-200µm). La comparaison entre ces deux fractions montre des

concentrations en Zn, Cd et Cu nettement supérieures dans la fraction (63-200  $\mu\text{m}$ ) par rapport aux concentrations relevées sur les particules. Dans le sud de la Baie de Marennes Oléron, ce transfert de la phase dissoute vers la phase particulaire est permanent tout au long de l'année et suggère une influence de la production primaire benthique (microphytobenthos). En raison d'une constante remise en suspension de ce microphytobenthos à chaque marée, les concentrations particulières en Cd et Cu dans le sud de la baie sont systématiquement les plus élevées (Cd~0,9 mg/kg ; Cu~40 mg/kg).

- Cette étude montre que les concentrations particulières en Cd et Cu sont plus importantes dans la baie et dans la zone littorale que celles de la partie aval de la Gironde ou de la Charente. Cette augmentation est à mettre en relation avec la production primaire, plutôt d'origine pélagique au large et plutôt benthique dans la baie. Ces particules sont ainsi beaucoup plus réactives (extraction HCl) que les particules estuariennes. Cadmium et Cu sont alors plus facilement mobilisables et potentiellement bioassimilables par les organismes filtreurs.

- Les concentrations en Cd et Zn dissous dans le sud de la baie sont clairement influencées par la Gironde lorsqu'elle est en crue. Ceci suggère un apport en Cd et Zn dissous et/ou de particules girondines relarguant progressivement dans le gradient salé. Les concentrations en Cu dissous dans le sud de la baie correspondent à celles reportées en aval de la Charente.

- La simulation de l'expulsion de la ZTM de la Gironde et de la Charente en zone littorale montre que les particules de la Charente sont très peu réactives puisqu'elles ne libèrent que 6% de leur Cd et 4% de leur Cu. En revanche, les particules Girondines sont très réactives sous l'effet de la salinité puisque près de 45% de Cd est désorbé avec une cinétique très rapide (un seul renouvellement d'eau). Près de 20% de Cu est désorbé mais avec une cinétique beaucoup plus lente (plateau non atteint au bout de 9 renouvellements d'eau). Ces résultats suggèrent que les particules de la Gironde représentent une source de Cu et de Cd désorbable pour la Baie de Marennes Oléron. **Les cinétiques très rapides de désorption de Cd suggèrent que le transit vers la baie doit obligatoirement s'effectuer par le Pertuis de Maumusson (en crue et en période de désalure des eaux littorales). Avec des cinétiques beaucoup plus lentes, les particules de la Gironde peuvent très probablement relarguer du Cu dans la baie même après un transit par le Pertuis d'Antioche.**

- Dans le but de tracer les particules Girondines au sein de la Baie de Marennes Oléron, nous avons travaillé sur la phase résiduelle des particules girondines et Charentaises. Nous avons mis en évidence des concentrations résiduelles significativement différentes entre les particules de la Charente amont et celles de la Gironde amont, notamment pour V, Cu, As, Cd, Pb et Th. Nous notons que les particules de la Charente sont beaucoup moins réactives pour Cd et Cu que celles de la Gironde. Les pôles Charente et Gironde ont été discriminés à partir de l'association  $(V + As)/Th$  en fonction de  $(Cd + Cu + Pb)/Th$ . En appliquant cette méthode sur les particules du sud de la baie au cours d'une année, nous avons noté que les MES au sud de la baie étaient constituées entre 70% et 100% par des particules d'origine Girondine. Les particules de la partie aval de l'estuaire de la Charente auraient également une signature très proche des particules Girondines et différent des particules de l'amont de la Charente.

- Afin d'affiner ce résultat, nous avons utilisé l'imagerie satellite qui permet de décrire le comportement du panache girondin en fonction des conditions hydrologiques. L'analyse de 95 images satellites (surface et direction du panache, conditions de connexion avec le Pertuis de Maumusson), couplée à une étude statistique sur 4 ans (2004 à 2007) des conditions de vents et de débits, a permis de donner une première estimation de la masse de particules Girondines susceptibles d'intégrer annuellement la Baie de Marennes Oléron. **Environ 88 000 t/an à 222 000 t/an de MES de la Gironde intègrent la baie et sont véhiculées par le Pertuis de Maumusson. Ce résultat suggère que 50% à 75% des particules apportées annuellement dans la baie seraient issues de la Gironde et étaye notre première hypothèse, basée sur l'analyse géochimique des particules et qui concluait qu'environ 75% des particules de la baie étaient d'origine Girondine.**

- L'association des différents résultats de ce chapitre a permis de proposer un premier bilan des apports annuels en particules, en Cd et en Cu dans le système de la Baie de Marennes Oléron. **La Baie de Marennes Oléron reçoit annuellement ~440 kg/an de Cd total dont 240 kg/an sous forme dissoute issu de la Charente, soit 61% des apports en Cd. La Baie de Marennes Oléron reçoit annuellement 7730 kg/an de Cu dont 4640 kg/an sous forme particulaire par la Gironde, soit 60% des apports en Cu. Les apports en Cd et Cu particuliers à la Baie de Marennes Oléron sont principalement issus de la**

**Gironde (70% et 77% des apports annuels en Cd et Cu particulaire). Les apports en particules de la Gironde s'effectuant essentiellement par le Pertuis de Maumusson.**

- Plus précisément, nous avons proposé un bilan des apports en Cd et Cu sous leur forme les plus biodisponibles, à savoir sous forme dissoute, désorbable et potentiellement « digérable » par les organismes filtreurs (assimilé à une extraction HCl). **Près de 400 kg/an de Cd bioassimilables sont apportés dans la baie de Marennes Oléron dont 61% par les apports directs dissous de la Charente. Près de 3950 kg/an de Cu bioassimilables sont véhiculés dans la baie dont 46% par les particules de la Gironde et 44% par les apports directs dissous de la Charente. Actuellement, la Charente serait le vecteur principal de Cd bioassimilable dans la baie, alors que les apports en Cu bioassimilable seraient issus de la Charente (dissous) et de la Gironde (particulaire).**

- Près de 188 kg/an de Cd et 7680 kg/an de Cu sont recyclés annuellement au sein du microphytobenthos. Cela représente respectivement 30% et 65% des apports annuels en Cd et Cu assimilables reçus par la baie. Bien que des travaux soient indispensables et en cours pour comprendre quelles sont les voies de transfert de ces ETM dans l'accumulation de Cd et Cu dans les organismes filtreurs, il semble que la boucle microphytobenthique joue un rôle majeur dans la bioaccumulation de ces deux ETM dans les organismes filtreurs.

---

## Conclusions et perspectives

---



## Conclusions

---

Ce travail de thèse a permis des avancées significatives sur les mécanismes de transfert des ETM depuis les systèmes fluviaux estuariens Charente, Seudre et Gironde vers la Baie de Marennes Oléron dont les activités ostréicoles sont menacées par une contamination en métaux. Le but de ce travail était de quantifier les sources en métaux, d'identifier leurs transferts physiques en zone côtière et de proposer un modèle conceptuel de la contamination des huîtres de Marennes Oléron, notamment pour le Cadmium. A l'issue de ce travail, une sélection des principaux résultats permet de dégager les conclusions suivantes :

- En raison d'un faible débit moyen journalier ( $5 \text{ m}^3/\text{s}$ ), les flux métalliques de la Seudre sont négligeables (e.g. Cd = 2 kg/an, Cu = 65 kg/an). En Charente, les niveaux de concentrations sous forme dissoutes ou particulaires en Cd et Cu sont semblables ou supérieurs (Cd = 24 ng/l, 4,9 mg/kg ; Cu = 1200 ng/l, 109 mg/kg) à ceux relevés sur la Garonne (Cd = 36 ng/l, 5,6 mg/kg ; Cu = 1220 ng/l, 85 mg/kg). Les flux totaux annuels moyens en Cd et Cu sont respectivement de 400 kg/an et 10 t/an, représentant des flux spécifiques supérieurs (Cd = 54 g/an/km<sup>2</sup>, Cu = 1370 g/an/km<sup>2</sup>) à ceux de la Garonne (Cd = 39 g/an/km<sup>2</sup>, Cu = 910 g/an/km<sup>2</sup>).

- Le traitement des échantillons dissous de l'estuaire de la Gironde sur résine chélatante avec et sans prétraitement par photolyse UV, a permis de discriminer deux fractions : la fraction métallique dissoute labile et la fraction métallique dissoute fortement complexée. Les concentrations dissoutes totales en Cd, V et U le long des gradients turbides et salins de l'estuaire de la Gironde sont représentées essentiellement par la fraction labile. La contribution de la fraction métallique dissoute fortement complexée est inférieure à 3%, 11% et 24%, respectivement. En revanche, les concentrations dissoutes totales en Co et Cu sont représentées majoritairement par la fraction dissoute fortement complexée : entre 30 et 70% pour Co et entre 50 et 60% pour Cu. La forte contribution de cette fraction au début du gradient de salinité est probablement liée à l'influence des eaux continentales et turbides (ZTM) au niveau de laquelle la MO est dégradée.

- Basé sur 15 campagnes océanographiques réalisées sur l'estuaire de la Gironde en 7 ans, nous proposons un modèle empirique dépendant des flux hydriques pour estimer les flux nets en Cd dissous. L'obtention de 15 concentrations théoriques à salinité nulle ( $Cd_0$ ) a mis en évidence une grande variabilité de ces concentrations pour les débits inférieurs à  $500 \text{ m}^3/\text{s}$ , avec des concentrations théoriques ( $Cd_0$ ) variant de 247 ng/l à 490 ng/l. Pour les débits supérieurs à  $500 \text{ m}^3/\text{s}$  les  $Cd_0$  sont stables ( $206 \pm 21 \text{ ng/l}$ ). Les flux nets annuels dissous en Cd varient de 4,4 t/an à 6,7 t/an entre 2001 et 2007. La comparaison entre les flux bruts et les flux nets dissous montre que ces flux nets dissous sont toujours supérieurs aux flux bruts totaux, excepté pour l'année 2003 caractérisée par une crue majeure. Ceci suggère une remobilisation du Cd depuis le sédiment. Une grossière estimation suggère que le stock sédimentaire de Cd de la Gironde représente  $\sim 10$  ans de flux nets actuels en Cd dissous et que notre modèle empirique de calcul des flux nets est valable pour cette prochaine décennie.

- De la même manière, nous avons proposé des modèles empiriques pour estimer les flux nets dissous métalliques (V, U, Cu, Ni et Co) de la Gironde en tenant compte de la variabilité des concentrations théoriques à salinité nulle et de l'hydrologie. Ainsi les flux nets dissous métalliques de la Gironde entre 2001 et 2007 sont de  $33,3 \pm 7 \text{ t/an}$  pour V,  $12,6 \pm 2,6 \text{ t/an}$  pour U,  $35,7 \pm 6,6 \text{ t/an}$  pour Cu,  $20,9 \pm 3,7 \text{ t/an}$  pour Ni, et  $0,61 \pm 0,11 \text{ t/an}$  pour Co.

- En Charente, une première campagne le long du gradient de salinité a permis de déterminer les concentrations métalliques théoriques et de donner une première estimation des flux nets dissous expulsés par l'estuaire de la Charente directement dans la Baie de Marennes Oléron. Ces flux sont de 0,24 t/an pour Cd, 6,75 t/an pour V, 1,4 t/an pour U, 1,72 t/an pour Cu, 2 t/an pour Ni et 0,06 t/an pour Co.

- Nous avons proposé une nouvelle méthode permettant d'obtenir de façon directe et fiable les flux d'eau, de particules et de métaux transitant à l'embouchure de la Gironde lors de différents cycles tidaux. Cette méthode consiste à réaliser durant des cycles de marée des mesures ADCP entre Port Bloc en rive gauche et la Pointe de Suzac en rive droite et de les combiner avec des prélèvements de particules en surface, milieu et fond de la colonne d'eau. La mise en relation de nos résultats avec ceux issus de modèles hydro sédimentaires (Benaouda, 2008) permet de proposer un bilan annuel de l'expulsion des particules. Ainsi en 2007, la Gironde aurait expulsé près de 1,61 Mt/an de MES. La campagne de mesure réalisée

en crue et en vive-eau fait état d'un flux résiduel de près de 0,56 Mt dirigés vers l'océan, soit ~1,1 Mt pour la journée, ce qui représente 69% du flux annuel de MES. En période de crue, les particules Girondines sont donc susceptibles d'être à l'origine de l'alimentation en ETM à la Baie de Marennes Oléron. Il est donc primordial de ne pas effectuer de dragages de l'estuaire en période de crue ( $> 2500 \text{ m}^3/\text{s}$ ).

- Les concentrations en ETM particulaires à l'embouchure de la Gironde montrent une très grande homogénéité, sur la colonne d'eau, pendant le cycle de marée et lors de conditions hydrologiques contrastées. Les flux nets particulaires des ETM à l'embouchure de la Gironde dépendent donc essentiellement des flux hydriques et de la fluctuation de la charge en MES à l'embouchure. Les flux nets particulaires annuels sont de 800 kg pour Cd et de 15 000 kg pour Cu en 2007.

- Dans la partie sud de la Baie de Marennes Oléron, la redistribution de la phase dissoute vers la phase particulaire est permanente tout au long de l'année. Elle est à mettre en relation avec la production primaire benthique (microphytobenthos). Ce développement de microalgues sur les estrans de la baie joue un rôle majeur dans le transfert de Cd et Cu vers la phase particulaire. En plus d'une augmentation des concentrations en Cd et Cu particulaire dans le sud de la Baie, Cd et Cu associés au microphytobenthos sont beaucoup plus réactifs que Cd et Cu associés aux particules estuariennes. Ils sont donc potentiellement plus bioassimilables pour les organismes filtreurs.

- La mise en évidence de concentrations résiduelles significativement différentes entre les particules de la Charente et de la Gironde amont a permis de discriminer les signatures métalliques de ces deux fleuves. Les matières en suspension du sud de la Baie de Marennes Oléron récupérées durant une année sont constituées à 70% et 100% par des particules de la Gironde. Sachant que les particules en transit dans la baie sont fortement influencées par la remise en suspension des estrans, cela suggère que les particules des estrans de la Baie de Marennes Oléron sont constituées à plus de 70% par des particules d'origine girondines.

- L'apport de l'imagerie satellite a permis de décrire le comportement du panache Girondin en fonction des conditions hydrologiques et climatiques. L'analyse des images satellites et l'étude statistique des conditions de débits et de vents (2004-2007) suggèrent que 88 000 tonnes à 222 000 t/an de MES de la Gironde sont susceptibles d'intégrer la Baie de

Marennes Oléron et que la totalité de ces apports s'effectuent par le Pertuis de Maumusson. Cela représente 50% à 75% de la masse totale de MES véhiculées annuellement dans la baie. Ce résultat vient donc confirmer notre première hypothèse déterminée à partir de l'analyse géochimique des particules.

- Ces résultats ont permis de proposer un premier bilan des apports annuels en Cd et en Cu dans le système de la Baie de Marennes Oléron. La Baie de Marennes Oléron reçoit annuellement ~440 kg/an de Cd total (dont 240 kg/an sous forme dissoute issu de la Charente), soit 61% des apports en Cd. La Baie de Marennes Oléron reçoit annuellement 7730 kg/an de Cu dont 4640 kg/an sous forme particulaire par la Gironde, soit 60% des apports en Cu. Les apports en Cd et Cu particuliers à la Baie de Marennes Oléron sont principalement issus de la Gironde (70% et 77% des apports annuels en Cd et Cu particulaire). Les apports en particules de la Gironde s'effectuant essentiellement par le Pertuis de Maumusson.

- Plus précisément, nous avons proposé un bilan des apports en Cd et Cu sous leur forme les plus biodisponibles, à savoir sous forme dissoute, désorbable et potentiellement « digérable » par les organismes filtreurs (assimilé à une extraction HCl). Près de 400 kg/an de Cd bioassimilables sont apportés dans la baie de Marennes Oléron dont 61% par les apports directs dissous de la Charente. Près de 3950 kg/an de Cu bioassimilables sont véhiculés dans la baie dont 46% par les particules de la Gironde et 44% par les apports directs dissous de la Charente. Actuellement, la Charente serait le vecteur principal de Cd bioassimilable dans la baie, alors que les apports en Cu bioassimilable seraient issus de la Charente (dissous) et de la Gironde (particulaire).

- La boucle microphytobenthique joue un rôle essentiel dans le cycle de Cd et Cu. Elle représente un recyclage annuel au sein de cette maille du réseau trophique de 190 kg/an de Cd et 7680 kg/an de Cu. Cela représenterait respectivement 30% et 65% des apports annuels en Cd et Cu potentiellement biodisponibles.

Les résultats originaux obtenus dans cette thèse permettent d'envisager de nouvelles perspectives techniques et opérationnelles pour les études futures :

- Il faut déterminer quelles sont les sources naturelles et/ou anthropiques en ETM de la Charente en amont de notre station de prélèvement (Chaniers)

- En Charente, la majeure partie des flux nets en Cd se font sous forme dissoute. La campagne réalisée sur le gradient salin en période hydrologique moyenne doit être renouvelée en crue pour mesurer l'impact des fossés pollués en Cd localisés à Tonnavy Charente (données Agence de l'Eau).

- Afin de déterminer précisément les variations saisonnières du transport sous forme dissoute et particulaire de Cd et Cu de la Gironde vers la Baie de Marennes Oléron, il est primordial d'installer une station automatique de prélèvement des eaux à l'embouchure de la Gironde (Verdon).

- Les ETM comme Cu, Co, et Ni ont une fraction dissoute fortement complexée qui représente près de 50% de la fraction dissoute totale. Il faut donc systématiquement réaliser un prétraitement des échantillons salins par photolyse UV pour traiter ces métaux.

- La partie Sud de la Baie de Marennes Oléron est une zone clé dans la redistribution des espèces métalliques. Il convient de caractériser de façon plus fine les différentes phases porteuses des métaux, dans les phases dissoute et particulaire. Ce travail nécessite d'utiliser des nouvelles techniques de spéciation in situ comme la voltamétrie ou les capteurs passifs.

- La quantité importante des résultats obtenus sur le comportement des ETM dissous dans l'estuaire de la Gironde pour des conditions turbides et hydrologiques contrastées, permettent d'envisager l'utilisation de modèles de simulation géochimiques du comportement des ETM en milieu estuarien.

- Les travaux que nous avons effectués sur la Gironde pour estimer les flux résiduels particuliers demandent à être complétés pour des débits intermédiaires. Ce travail peut être transposé dès aujourd'hui sur d'autres systèmes et notamment en Charente afin de proposer une estimation plus fine des flux résiduels de MES.

- Les premiers résultats couplant géochimie et analyse d'images satellite demandent la réalisation de quelques campagnes pour calibrer le signal obtenu par l'imagerie satellite avec la charge MES, afin de proposer une estimation beaucoup plus fine des flux de MES entrant dans la Baie de Marennes Oléron. Ce travail nécessite également la réalisation de plusieurs campagnes de mesures ADCP et de prélèvements au niveau du Pertuis de Maumusson, afin de savoir qu'elle est la part des MES qui décantent dans la baie.

- Ce travail ne permet pas à ce jour de déterminer quelles sont les voies de transfert des ETM dans les organismes filtreurs. Ce travail s'inscrit donc comme une amorce dans la compréhension des mécanismes biogéochimiques conduisant à une bioaccumulation des ETM dans les organismes vivants. Il est donc primordial de comprendre quels rôles jouent les différents maillons du réseau trophique (bactéries, phytoplancton, zooplancton,

microphytobenthos), quelles sont les voies préférentielles de contamination (dissous, colloïdale ou particulaire), et quels sont les processus physiologiques entraînant une contamination des huîtres de la Baie de Marennes Oléron (filtration ou bien digestion).

Enfin, nous avons hiérarchisé les sources en ETM du système et nous pouvons clairement établir des nouvelles consignes concernant les stratégies de rémédiation et de réduction des émissions en ETM.

→ Actuellement, la principale source de Cd dans la Baie de Marennes Oléron est représentée par les apports en Cd dissous de la Charente (240 kg/an). Il convient donc (i) de déterminer les sources en Cd sur le bassin versant de la Charente par une campagne de prélèvement des sédiments (laisses de crue) sur l'ensemble du réseau hydrographique du bassin versant, (ii) de documenter la variabilité des flux nets en Cd dissous de l'estuaire de la Charente en effectuant des missions sur le gradient salé de la Charente (iii) de définir si l'ancienne usine à Tonnay Charente constitue une source intra estuarienne en Cd pour la Baie de Marennes Oléron en réalisant une campagne de prélèvements d'eaux souterraines sur le site et (iv) d'évaluer les quantités de métaux notamment en Cd transférés dans les parcs ostréicoles par le canal Charente Seudre.

→ Les sédiments piégés derrière le barrage de Saint Savinien et dont les concentrations moyennes en Cd particulaires sont de 0,7 mg/kg constituent une source potentielle de Cd mobilisable. En effet, sachant que les concentrations résiduelles en Cd particulaire dans la baie sont de 0,2 mg/kg, cela représente un potentiel de relarguage de 0,5 mg/kg. Avec un volume de sédiments piégés d'environ 2 300 00 m<sup>3</sup> (Hydratec), une teneur en eau moyenne de 60% et une densité de 1,8 g/cm<sup>3</sup>, ces sédiments représentent une source potentielle de Cd mobilisable de ~830 kg, soit 4 années de flux nets en Cd dissous de la Charente. Il est donc primordial de réaliser le curage de ces sédiments pendant le flot et/ou lorsque les portes du barrage sont fermées afin que les sédiments remis en suspension ne soient pas entraînés en aval du barrage. Il est évident que ces sédiments ne doivent pas être déposés dans la zone aval de la Charente ni dans la baie ou au niveau des Pertuis, sous peine de contaminer directement la Baie de Marennes Oléron.

→ La Gironde constitue une source importante de particules pour la Baie de Marennes Oléron puisqu'elle véhicule près de 88 000 à 220 000 t/an de MES dans ce système, soit 50%

à 75% des apports annuels en MES dans la baie. Ces apports s'effectuent essentiellement par le Pertuis de Maumusson et sont possibles dès lors que le débit de la Gironde atteint  $\sim 500 \text{ m}^3/\text{s}$  et pour toutes les orientations de vents allant de Sud-Est à Nord-Ouest (en passant par des vents de Sud, Sud-Ouest et Ouest). Il est donc primordial, lors de ces périodes critiques, de minimiser les actions de dragages et/ou de claper beaucoup plus au large de l'embouchure de la Gironde. Il faudrait également envisager de stopper toute activité de dragage dans l'estuaire de la Gironde dès que son débit atteint  $2500 \text{ m}^3/\text{s}$ .

→ L'apport avéré de particules Girondines dans la Baie de Marennes Oléron implique qu'il faut continuer à agir sur la Gironde pour contrôler et réduire les stocks renouvelables de cet estuaire. Cela se traduit par un travail en amont, en diminuant la source principale localisée sur le bassin de Decazeville (rémédiation en cours jusqu'en 2015), en améliorant la gestion des barrages sur le Lot pour limiter la remobilisation des sédiments lors des crues ou des aménagements fluviaux (ex : SATESE) et en limitant l'érosion des berges par des aménagements. Cela demande également un travail spécifique sur l'estuaire de la Gironde, en identifiant les apports potentiels de la Communauté Urbaine de Bordeaux.

L'ensemble de ces recommandations visent à apporter un soutien scientifique pour la gestion durable de la Gironde, de la Charente et de la Baie de Marennes Oléron.



---

## Bibliographie

---



- Abdel-Mageed, A. B., Oehme, F. W. (1990). A review of the biochemical roles, toxicity and interactions of zinc, copper and iron: II. copper. *Veterinary and Human Toxicology*, 32(3), 230-234.
- Abril, G., Etcheber, H., Le Hir, P., Bassoullet, P., Boutier, B., Frankignoulle, M. (1999). Oxic/anoxic oscillations and organic carbon mineralization in an estuarine maximum turbidity zone (the Gironde, France). *Limnology and Oceanography*, 44(5), 1304-1315.
- Abril, G., Nogueira, M., Etcheber, H., Cabecadas, G., Lemaire, E., Brogueira, M. J. (2002). Behaviour of organic carbon in nine contrasting European estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54(2), 241-262.
- Achterberg, E. P., Van den Berg, C. M. G. (1994). In-line ultraviolet-digestion of natural water samples for trace metal determination using an automated voltammetric system. *Analytica Chimica Acta*, 291(3), 213-232.
- Achterberg, E. P., Braungardt, C. B., Sandford, R. C., Worsfold, P. J. (2001). UV digestion of seawater samples prior to the determination of copper using flow injection with chemiluminescence detection. *Analytica Chimica Acta*, 440(1), 27-36.
- Achterberg, E. P., Herzl, V. M. C., Braungardt, C. B., Millward, G. E. (2003). Metal behaviour in an estuary polluted by acid mine drainage: The role of particulate matter. *Environmental Pollution*, 121(2), 283-292.
- Ackermann, F. (1980). A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environmental Technology Letters*, 1(11), 518-527.
- Admiraal, D., Demissie, M. (1996). Velocity and discharge measurements at selected locations on the mississippi river during the great flood of 1993 using an acoustic doppler current profiler. *Water International*, 21(3), 144-151.
- AGRESTE (2001). Premiers Résultats du Recensement Agricole 2000 en Charente-Maritime. Statistique Agricole Annuelle. Direction Départementale de l'Agriculture et de la Forêt (Numéro Spécial): 4p.
- Allen, G. P., Sauzay, G., Castaing, P., Jouanneau, J. M. (1977). Transport and deposition of suspended sediment in the Gironde Estuary, France. In: *estuarine processes (proc. Third int. estuarine research conf. Gavelston, U.S.A.: Oct. 7-9, 1975) Wiley, M. (ED.), 2, Circulation, Sediments and Transfer of Material in the Estuary, New York, U.S.A., Academic Press*, 63-81.
- Allen, G.P. (1972). Etude des processus sédimentaires dans l'estuaire de la Gironde. Thèse d'Etat. Université Bordeaux 1 (France), 314 p.
- Allen, G.P., Castaing, P. (1973). Suspended sediment from the Gironde Estuary (France) onto the adjacent continental shelf. *Marine Geology, Amsterdam*, 5, 47-53.
- Allen, G.P., Castaing, P. (1977). Carte de répartition des sédiments superficiels sur le plateau continental du Golfe de Gascogne, *Bull. Inst. Geol. Bassin Aquitaine*.
- Allen, G.P., Castaing, P., Jouanneau, J.M., Klingebiel, A. (1973). Bed load dispersal patterns in the Gironde Estuary inlet. *Symposium international sur les relations sédimentaires entre estuaires et lest plateaux continentaux, Bordeaux, juillet 1973. Mémoire IGBA*, 7, 191-206.
- Allen, G.P., Sauzay, G., Castaing, P., Jouanneau, J.M. (1976). Transport and deposition of suspended sediment in the Gironde Estuary. In: *Estuarine Processes, M. Wiley edit., Academic Press New-York, London*, 63-82.
- Al-Momani, I. F., Ataman, O. Y., Anwari, M. A., Tuncel, S., Kose, C., Tuncel, G. (1995). Chemical composition of precipitation near an industrial area at Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment*, 29(10), 1131-1143.
- Anderson, M. A., Morel, F. M. M., Guillard, R. R. L. (1978). Growth limitation of a coastal diatom by low zinc ion activity [14]. *Nature*, 276(5683), 70-71.
- Andersson, P. S., Porcelli, D., Gustafsson, O., Ingri, J., Wasserburg, G. J. (2001). The importance of colloids for the behavior of uranium isotopes in the low-salinity zone of a stable estuary. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65(1), 13-25.

- Apte, S. C., Gardner, M. J., Ravenscroft, J. E. (1990). An investigation of copper complexation in the severn estuary using differential pulse cathodic stripping voltammetry. *Marine Chemistry*, 29(C), 63-75.
- Araújo, M. F., Jouanneau, J. M., Valério, P., Barbosa, T., Gouveia, A., Weber, O., et al. (2002). Geochemical tracers of northern Portuguese estuarine sediments on the shelf. *Progress in Oceanography*, 52(2-4), 277-297.
- Argyropoulos, S. A., Biswas, A. (1994). Recovery and mass transfer kinetics of vanadium additions in liquid steel. *I SM*, 21(10), 89-97.
- Arnason, J.G., Fletcher, B.A. (2003). A 40+ year record of Cd, Hg, Pb, and U deposition in sediments of Patroon Reservoir, Albany County, NY, USA, *Environ. Pollut.* 123, 383-391.
- Aucour, A., Tao, F., Moreira-Turcq, P., Seyler, P., Sheppard, S., Benedetti, M. F. (2003). The Amazon River: Behaviour of metals (Fe, Al, Mn) and dissolved organic matter in the initial mixing at the rio Negro/Solimões confluence. *Chemical Geology*, 197(1-4), 271-285.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J. (2003). Cadmium in the Lot-Garonne river system: Fluxes, predictive model and mass balance. *Paper presented at the Journal of Physic*, 107(I) 71-74.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J. (2004a). Cadmium transport in the Lot-Garonne River system (France) - temporal variability and a model for flux estimation. *Science of the Total Environment*, 319(1-3), 197-213.
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., Lavaux, G. (2004b). Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry*, 19(5), 769-786.
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Jouanneau, J. M. (2004c). Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution*, 132(3), 413-426.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J. (2005). The impact of sulphide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs into the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry*, 20(5), 919-931.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Chaillou, G., Robert, S. (2006a). Early diagenesis of trace metals (Cd, Cu, Co, Ni, U, Mo, and V) in the freshwater reaches of a macrotidal estuary. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70(9), 2264-2282.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J. (2006b). Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage. *Science of the Total Environment*, 363(1-3), 216-236.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Robert, S. (2007a). Effect of estuarine sediment resuspension on early diagenesis, sulfide oxidation and dissolved molybdenum and uranium distribution in the Gironde Estuary, France. *Chemical Geology*, 238(3-4), 149-167.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Guérin, F., Masson, M., Robert, S. (2007b). Budgets of Mn, Cd and Cu in the macrotidal Gironde Estuary (SW France). *Marine Chemistry*, 107(4), 433-448.
- Bacher, C. (1989). Etude de la capacité trophique du bassin de Marennes-Oléron : utilisation d'un modèle couplé de transport particulaire et de croissance de l'huître *Crassostrea gigas*, *Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Occidentale*, pp.149.
- Baeyens, W., Elskens, M., Van Ryssen, R., Leermakers, M. (1997). The impact of the Scheldt input on the trace metal distribution in the Belgian coastal area (results of 1981-1983 and 1995-1996). *Hydrobiologia*, 366(1-3), 91-108.
- Baeyens, W., Goeyens, L., Monteny, F., Elskens, M. (1998). Effect of organic complexation on the behaviour of dissolved Cd, Cu and Zn in the Scheldt Estuary. *Hydrobiologia*, 366, 81-90.

- Baeyens, W., Leermakers, M., De Gieter, M., Nguyen, H. L., Parmentier, K., Panutrakul, S., et al. (2005). Overview of trace metal contamination in the scheldt estuary and effect of regulatory measures. *Hydrobiologia*, 540(1-3), 141-154.
- Balls, P. W. (1989). The partition of trace metals between dissolved and particulate phases in european coastal waters: A compilation of field data and comparison with laboratory studies. *Netherlands Journal of Sea Research*, 23(1), 7-14.
- Balls, P. W. (1990). Distribution and composition of suspended particulate material in the Clyde Estuary and associated sea lochs. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 30(5), 475-487.
- Balls, P. W., Laslett, R. E., Price, N. B. (1994). Nutrient and trace metal distributions over a complete semi-diurnal tidal cycle in the Forth Estuary, Scotland. *Netherlands Journal of Sea Research*, 33(1), 1-17.
- Balls, P. W., Hull, S., Miller, B. S., Pirie, J. M., Proctor, W. (1997). Trace metal in Scottish estuarine and coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 34(1), 42-50.
- Bassoullet, P., Le Hir, P., Gouleau, D., Robert, S. (2000). Sediment transport over an intertidal mudflat: Field investigations and estimation of fluxes within the Baie de Marennes-Oleron (France). *Continental Shelf Research*, 20(12-13), 1635-1653.
- Bem, H., Gallorini, M., Rizzio, E., Krzemińska, M. (2003). Comparative studies on the concentrations of some elements in the urban air particulate matter in Lodz city of Poland and in Milan, Italy. *Environment International*, 29(4), 423-428.
- Benaouda, A. (2008). Dynamique saisonnière des sédiments en suspension dans l'estuaire de la Gironde : Modélisation opérationnelle de la réponse aux forçages hydrodynamiques. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, 291pp.
- Bendell-Young, L., Arifin, Z. (2004). Application of a kinetic model to demonstrate how selective feeding could alter the amount of cadmium accumulated by the blue mussel (*Mytilus trossolus*). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 298, 21-33.
- Benedetti, M. F., Mounier, S., Filizola, N., Benaim, J., Seyler, P. (2003). Carbon and metal concentrations, size distributions and fluxes in major rivers of the Amazon basin. *Hydrological Processes*, 17(7), 1363-1377.
- Benhyahya, L. et Garnier, J.M. (2000). Comportement des radioéléments disséminés dans la Loire et leur devenir lors de leur passage en estuaire de la Loire : approche expérimentale et modélisation. Contrat CNRS/EDF, *Rapport de synthèse*.
- Benoit, G., Oktay-Marshall, S. D., Cantu, A. I. I., Hood, E. M., Coleman, C. H., Corapecioglu, M. O., et al. (1994). Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six texas estuaries. *Marine Chemistry*, 45(4), 307-336.
- Benoit, G. (1995). Evidence of the particle concentration effect for lead and other metals in fresh waters based on ultraclean technique analyses. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59(13), 2677-2687.
- Benoit, G., Rozan, T. F. (1999). The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 63(1), 113-127.
- Berg, T., Royset, O., Steinnes, E. (1994). Trace elements in atmospheric precipitation at norwegian background stations (1989-1990) measured by ICP-MS. *Atmospheric Environment*, 28(21), 3519-3536.
- Bertin, X., Chaumillon, E., Weber, N., Tesson, M. (2004). Morphological evolution and time-varying bedrock control of main channel at a mixed energy tidal inlet: Maumusson inlet, France. *Marine Geology*, 204(1-2), 187-202.
- Bertin, X., Chaumillon, E., Sottolichio, A., Pedreros, R. (2005). Tidal inlet response to sediment infilling of the associated bay and possible implications of human activities: The Marennes-Oléron bay and the Maumusson inlet, France. *Continental Shelf Research*, 25(9), 1115-1131.

- Bertrand, O. (2008). Transport particulière des métaux de la Gironde à la Baie de Marennes Oléron : réactivité et traçage géochimique. Rapport de Master 2, 41 p.
- Bhaskar, P. V., Bhosle, N. B. (2005). Microbial extracellular polymeric substances in marine biogeochemical processes. *Current Science*, 88(1), 45-53.
- Bird, G., Brewer, P.A., Macklin, M.G., Serban, M., Balteanu, D., Driga, B., (2005). Heavy metal contamination in the Aries River catchment, western Romania: implications for development of the Rosia Montana gold deposit. *J. Geochem. Explor.* 86, 26–48.
- Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Anschutz, P. (1999). A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France). *Hydrobiologia*, 410, 331-341.
- Blanchard, G. F., Guarini, J. M., Bacher, C., Huet, V. (1998). Control of the short-term dynamics of intertidal microphytobenthos by the exondation-submersion cycle. [Contrôle de la dynamique a court terme du microphytobenthos intertidal par le cycle exondation-submersion] *Comptes Rendus De l'Academie Des Sciences - Serie III*, 321(6), 501-508.
- Borchardt, T. (1983). Influence of food quantity on the kinetics of cadmium uptake and loss via food and seawater in mytilus edulis. *Marine Biology*, 76(1), 67-76.
- Borchardt, T. (1985). Relationships between carbon and cadmium uptake in mytilus edulis. *Marine Biology*, 85(3), 233-244.
- Bording, G. (1991). Distribution et évolution saisonnière du cuivre dissous dans un écosystème estuarien macrotidal d'Europe occidentale (estuaire de l'Aulne, France). *Oceanologica Acta*, 14(5), 445-457.
- Boutier, B., Chiffolleau, J. F., Auger, D., Truquet, I. (1993). Influence of the loire river on dissolved lead and cadmium concentrations in coastal waters of brittany. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 36(2), 133-145.
- Boutier, B., Chiffolleau, J. M., Gonzalez, J.L., Lazure, P., Auger, D., Truquet, I. (2000). Influence of the Gironde Estuary outputs on cadmium concentrations in the coastal waters: Consequences on the Marennes-Oléron bay (France). *Oceanologica Acta*, 23(7 SUPPL.), 745-758.
- Boyle, E., Collier, R., Dengler, A. T., Edmond, J. M., Ng, A. C., Stallard, R. F. (1974). On the chemical mass-balance in estuaries. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 38(11), 1719-1728.
- Boyle, E. A., Sclater, F., Edmond, J. M. (1976). On the marine geochemistry of cadmium. *Nature*, 263(5572), 42-44.
- Boyle, E.A., Edmond, J.M., Sholkowitz, E.R. (1977). The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 38, 1710-1728.
- Boyle, E. A., Huested, S. S., Grant, B. (1982). The chemical mass balance of the amazon plume-II. copper, nickel, and cadmium. *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers*, 29(11), 1355-1364.
- Brassard, P., Kramer, J. R., McAndrew, J., Mueller, E. (1994). Metal-sediment interaction during resuspension. *Hydrobiologia*, 284(1), 101-112.
- Braun, J. -, Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Ndam, J., Muller, J. (1998). Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, east Cameroon: The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(2), 273-299.
- Braungardt, C. B., Achterberg, E. P., Gledhill, M., Nimmo, M., Elbaz-Poulichet, F., Cruzado, A., et al. (2007). Chemical speciation of dissolved Cu, Ni, and Co in a contaminated estuary in southwest Spain and its influence on plankton communities. *Environmental Science and Technology*, 41(12), 4214-4220.
- Breslin, V. T., Adler-Ivanbrook, L. (1998). Release of copper, chromium and arsenic from CCA-C treated lumber in estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 46(1), 111-125.

- BRGM-Bureau de Recherche Géologiques et Minières. (1984). Cartes des gîtes minéraux de la France 1/500 000, feuille Bordeaux. Service Géologique National.
- Brignon, J.M., Malherbe, L. (2005). Cadmium et ses dérivés. INERIS, données technico-économiques sur les substances chimiques en France, 25 p.
- Brotas, V., Cabrita, T., Portugal, A., Serodio, J., Catarino, F. (1995). Spatio-temporal distribution of the microphytobenthic biomass in intertidal flats of the Tagus Estuary (Portugal). *Hydrobiologia* 300/301:93-104.
- Bruland, K. W., Bertine, K., Koide, M., Goldberg, E. D. (1974). History of metal pollution in southern California coastal zone. *Environmental Science and Technology*, 8(5), 425-432.
- Bruland, K. W., Rue, E. L., Donat, J. R., Skrabal, S. A., Moffett, J. W. (2000). Intercomparison of voltammetric techniques to determine the chemical speciation of dissolved copper in a coastal seawater sample. *Analytica Chimica Acta*, 405(1-2), 99-113.
- Bry, C., Hoflack, P. (2004). Le bassin versant de la Charente : une illustration des problèmes posés par la gestion quantitative de l'eau. *Courrier de l'Environnement de l'INRA* 52, 81-96.
- Buffle, J., Van Leeuwen, H.P., (1992). Environmental, analytical and physical chemistry series. Van Leeuwen, HP (Ed), Lewis Publishers, 554 p.
- Buffle, J., Leppard, G. G. (1995). Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 1. structure and behavior of colloidal material. *Environmental Science Technology*, , 2169-2175.
- Burford, M.A., Long, B.G., Rothlisberg, P.C. (1994). Sedimentary pigments and organic carbon in relation to microalgal and benthic faunal abundance in the Gulf of Carpentaria. *Mar Ecol Prog Ser* 103, 111-117.
- Burns, R.G. (1975). The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils and synthetic manganese (IV) oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 95-102.
- Callede, J., Kosuth, P., Guyot, J., Guimaraes, V. S. (2000). Discharge determination by acoustic doppler current profilers (ADCP): A moving bottom error correction method and its application on the River Amazon at Obidos. *Hydrological Sciences Journal*, 45(6), 911-924.
- Callender, E., Robbins, J. A. (1993). Transport and accumulation of radionuclides and stable elements in a Missouri River reservoir. *Water Resources Research*, 29(6), 1787-1804.
- Campbell, J.A., Whitelaw, K., Riley, J.P., Head P.C., and Jones, P.D. (1988). Contrasting behaviour of dissolved and particulate nickel and zinc in a polluted estuary. *Sci. Tot. Environ.* 71, 141-155.
- Campbell, P.G.C. (1995). Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. Tessier, A., Turner D.R., (Eds.), Wiley, New York, p. 45.
- Campen, M. J., Nolan, J. P., Schladweiler, M. C. J., Kodavanti, U. P., Evansky, P. A., Costa, D. L., et al. (2001). Cardiovascular and thermoregulatory effects of inhaled PM-associated transition metals: A potential interaction between nickel and vanadium sulfate. *Toxicological Sciences*, 64(2), 243-252.
- Camusso, M., Crescenzo, S., Martinotti, W., Pettine, M., Pagnotta, R. (1997). Behaviour of Co, Fe, Mn and Ni in the Po Estuary (Italy). *Water, Air, and Soil Pollution*, 99(1-4), 297-304.
- Castaing, P., Jouanneau, J.M., Klingebiel, A. (1975). Mise au point d'une technique de transfert de vase en estuaire. Expérience TRAVAGIR-Synthèse des mesures hydrologiques. *Contrat IGBA/CNEXO*, 70p.
- Castaing, P., Froidefond, J.M. (1978). Etude morphologique et dynamique des dunes hydrauliques à l'embouchure de la Gironde. *Bulletin IGBA, Bordeaux*, 24, 125-130.
- Castaing, P., Jouanneau, J.M. (1979). Temps de résidence des eaux et des suspensions dans l'estuaire de la Gironde. *J. Rech Océanogr*, IV, 41-52.

- Castaing, P., Allen, G.P., Houdart, M., Moign, Y. (1979). Etude par télédétection de la dispersion en mer des eaux estuariennes issues de la Gironde et du Pertuis de Maumusson. *Océanologica Acta*, Paris, 2, 459-468.
- Castaing, P. (1981). Transfert à l'océan des suspensions estuariennes : cas de la Gironde. *Thèse d'état. Université de Bordeaux I*, 530p.
- Castaing, P., Allen, G. P. (1981). Mechanisms controlling seaward escape of suspended sediment from the Gironde: A macrotidal estuary in France. *Marine Geology*, 40(1-2), 101-118.
- Castaing, P., Froidefond, J. M., Lazure, P., Weber, O., Prud'Homme, R., Jouanneau, J. M. (1999). Relationship between hydrology and seasonal distribution of suspended sediments on the continental shelf of the Bay of Biscay. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 46(10), 1979-2001.
- Cauwet, G., Gadel, F., de Souza Sierra, M. M., Donard, O., Ewald, M. (1990). Contribution of the Rhône River to organic carbon inputs to the Northwestern Mediterranean Sea. *Continental Shelf Research*, 10(9-11), 1025-1037.
- Cauwet, G. (1994). HTOCO method for dissolved organic carbon analysis in seawater: influence of catalyst on blank estimation. *Marine Chemistry*, 10, 1025-1037.
- Cempel, M., Nickel, G. (2006). Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(3), 375-382.
- Cenci, R. M., Martin, J.M. (2004). Concentration and fate of trace metals in Mekong River delta. *Science of the Total Environment*, 332(1-3), 167-182.
- Chase, B. J. (1982). REVIEW OF REGULATIONS INFLUENCING THE USE OF CADMIUM PIGMENTS IN PLASTICS. Paper presented at the 16-21.
- Chen, C.L. (1991). "Unified theory on power laws for flow resistance," *Journal of Hydraulic Engineering, ASCE*, 117(30), 371-389.
- Cheng, R. T., Gartner, J. W. (2003). Complete velocity distribution in river cross-sections measured by acoustic instruments. Paper presented at the *Proceedings of the IEEE Working Conference on Current Measurement* 21-26.
- Cherian, M. G., Goyer, R. A. (1978). Metallothioneins and their role in the metabolism and toxicity of metals. *Life Sciences*, 23(1), 1-9.
- Chiffolleau, J. F., Cossa, D., Auger, D., Truquet, I. (1994). Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine Estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry*, 47(2), 145-158.
- Chiffolleau, J. M., Auger, D., Chartier, E. (1999). Fluxes of selected trace metals from the Seine estuary to the Eastern English Channel during the period August 1994 to July 1995. *Continental Shelf Research*, 19(15-16), 2063-2082.
- Church, T. M., Sarin, M. M., Fleisher, M. Q., Ferdelman, T. G. (1996). Salt marshes: An important coastal sink for dissolved uranium. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60(20), 3879-3887.
- CNEXO, Publications du Centre National pour l'Exploitation des Océans. (1977). Rapports Scientifiques et Techniques no 34. Rapport du groupe de travail « Estuaires, deltas ».
- Coale, K. H., Bruland, K. W. (1988). Copper complexation in the Northeast Pacific. *Limnology Oceanography*, 33(5), 1084-1101.
- Coale, K. H., Bruland, K. W. (1990). Spatial and temporal variability in copper complexation in the North Pacific. *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers*, 37(2), 317-336.
- Cobelo-García, A., Prego, R. (2003). Land inputs, behaviour and contamination levels of copper in a Ria Estuary (NW Spain). *Marine Environmental Research*, 56(3), 403-422.

- Coderre, L., Srivastava, A. K. (2004). Vanadium and the cardiovascular functions. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, 82(10), 833-839.
- Coffey, M. J., Jickells, T. D. (1995). Ion chromatography-inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (IC-ICP-AES) as a method for determining trace metals in estuarine water. *Estuarine, Coastal Shelf Science*, 40(4), 379-386.
- Cole, J.A. and Whitelaw, K. (2001). Metal fluxes in the Mersey Narrows, *Hydrology and Earth System Science* 5,103–118.
- Comans, R. N .J., Van Dijk, C. P. J. (1988). Role of complexation in cadmium mobilization during estuarine mixing. *Nature*. 336, 151-154.
- Comber, S. D. W., Gunn, A. M., Whalley, C. (1995). Comparison of the partitioning of trace metals in the Humber and Mersey Estuaries. *Marine Pollution Bulletin*, 30(12), 851-860.
- Courtin-Nomade, A., Bril, H., Neel, C., Lenain, J. (2003). Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine - Engualès, aveyron, France. *Applied Geochemistry*, 18(3), 395-408.
- Coyne, A. (2005). Erosion mécanique des sols et transferts géochimiques dans le bassin Adour-Garonne. Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 572p.
- Coyne, A., Etcheber, H., Abril, G., Maneux, E., Dumas, J., Hurtrez, J.M. (2005). Contribution of small mountainous rivers to particulate organic carbon input in the Bay of Biscay. *Biogeochemistry*, 74(2), 151-171.
- Coyne, A., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C. (2007a). Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. *Applied Geochemistry*, 22(4), 821-836.
- Coyne, A., Schäfer, J., Dabrin, A., Girardot, N., Blanc, G. (2007b). Groundwater contributions to metal transport in a small river affected by mining and smelting waste. *Water Research*, 41(15), 3420-3428.
- Craft, E. S., Abu-Qare, A. W., Flaherty, M. M., Garofolo, M. C., Rincavage, H. L., Abou-Donia, M. B. (2004). Depleted and natural uranium: Chemistry and toxicological effects. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part B: Critical Reviews*, 7(4), 297-317.
- Dai, M.H. Martin, J. (1995). First data on trace metal level and behaviour in two major arctic river-estuarine systems (ob and yenisey) and in the adjacent Kara Sea, russia. *Earth Planetary Science Letters*, 131(3-4), 127-141.
- Dalai, T. K., Nishimura, K., Nozaki, Y. (2005). Geochemistry of molybdenum in the chao phraya river estuary, thailand: Role of suboxic diagenesis and porewater transport. *Chemical Geology*, 218(3-4), 189-202.
- Dange, C. (2002). Etude du comportement des éléments traces en milieu estuarien : approche expérimentale et modélisation. Application à l'étude de la spéciation de Cd, Co et Cs dans les estuaires majeurs français (Seine, Loire, Gironde, Rhône). *Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne*, 467p.
- Danielsson, L. G., Magnusson, B., Westerlund, S., Zhang, K. (1982). Trace metal determinations in estuarine waters by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction of dithiocarbamate complexes into freon. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 144, 183-188.
- De Gieter, M., Elskens, M., Baeyens, W. (2005). Fluxes and major transport routes of arsenic in the Scheldt Estuary. *Marine Chemistry*, 95(1-2), 15-30.
- De Groot, A.J., Salomons, W., Allersma, E. (1976). Processes affecting heavy metals in estuarine sediments. In: *Estuarine Chemistry*. Burton JD, Liss PS (Eds); Academic Press, London, 131-157.

- Dechambenoy, C., Pontier, L., Sirou, F. Vouvé, J. (1977) Apport de la thermographie infrarouge aéroportée à la connaissance de la dynamique superficielle des estuaires (système Charente-Seudre-anse de l'Aiguillon), *C. R. Acad. Sc. Paris, t. 284, Série D*, p.1269-1272.
- Delgado, M. (1989). Abundance and distribution of microphytobenthos in the Bays of Ebro Delta [Spain]. *Estuarine Coastal Shelf Science*, 29, 183-194.
- Delsuc, J. (2006). Etude expérimentale des cinétiques et équilibres de sorption des ETM (Cd, Cu, Zn, Ni, Co, V et U) dans les gradients de salinité et de turbidité *Rapport de Master 2*, Université Bordeaux 1.
- Di Toro, D. M., Mahony, J. D., Kirchgraber, P. R., O'Byrne, A. L., Pasquale, L. R., Piccirilli, D. C. (1986). Effects of nonreversibility, particle concentration, and ionic strength on heavy metal sorption. *Environmental Science and Technology*, 20(1), 55-61.
- Din, Z. B. (1992). Use of aluminium to normalize heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of straits of melaka. *Marine Pollution Bulletin*, 24(10), 484-491.
- Doig, L. E., Liber, K. (2007). Nickel speciation in the presence of different sources and fractions of dissolved organic matter. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 66(2), 169-177.
- Donat, J. R., Lao, K. A., Bruland, K. W. (1994). Speciation of dissolved copper and nickel in south San Francisco Bay: A multi-method approach. *Analytica Chimica Acta*, 284(3), 547-571.
- Doxaran, D., Castaing, P., Lavender, S. J. (2006). Monitoring the maximum turbidity zone and detecting fine-scale turbidity features in the Gironde Estuary using high spatial resolution satellite sensor (SPOT HRV, landsat ETM+) data. *International Journal of Remote Sensing*, 27(11), 2303-2321.
- Doxaran, D., Froidefond, J.M., Castaing, P., Babin, M. (2009). Dynamics of the turbidity maximum zone in a macrotidal estuary (the Gironde, France): Observations from field and MODIS satellite data. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 81(3), 321-332.
- Drever, J.I. (1988). The Geochemistry of Natural Waters. (2nd ed.), Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Duce, R. A. (1991). The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 5(3), 193-259.
- Duinker, J.C., Nolting, R.F., Van der Sloot, H.A. (1979). The determination of suspended metals in coastal waters by different sampling and processing techniques (filtration, centrifugation). *Nether J of Sea Res*, 13, 282-297.
- Dupré, B., Viers, J., Dandurand, J. -, Polve, M., Bénézech, P., Vervier, P., et al. (1999). Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: Ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chemical Geology*, 160(1-2), 63-80.
- Dzombak, D., Asce, A.M., Morel, F.M.M. (1987). Adsorption of inorganic pollutants in aquatic systems, *J Hydraul Eng* 113, 430-475.
- Edmond, J. M., Spivack, A., Grant, B. C., Ming-Hui, H., Zexiam, Chen Sung, et al. (1985). Chemical dynamics of the Changjiang Estuary. *Continental Shelf Research*, 4(1-2), 17-36.
- Eisma, D., Van Der Gaast, S. J., Martin, J. M., Thomas, A. J. (1978). Suspended matter and bottom deposits of the orinoco delta: Turbidity, mineralogy and elementary composition. *Netherlands Journal of Sea Research*, 12(2), 224-251.
- Elbaz-Poulichet, F., Martin, J. M., Huang, W. W., Zhu, J. X. (1987). Dissolved Cd behaviour in some selected French and Chinese Estuaries. Consequences on Cd supply to the ocean. *Marine Chemistry*, 22(2-4), 125-136.
- Elbaz-Poulichet, F. (1988). Apports fluviaux de Pb, Cd et Cu à l'océan; comparaison avec l'apport atmosphérique. *Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris*, 288 p.

- Elbaz-Poulichet, F., Garnier, J., Guan, D. M., Martin, J. M., Thomas, A. J. (1996). The conservative behaviour of trace metals (Cd, Cu, Ni and Pb) and as in the surface plume of stratified estuaries: Example of the Rhone River (France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42(3), 289-310.
- Elbaz-Poulichet, F., Morley, N. H., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E. P., Braungardt, C. B. (1999). Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) river-estuarine system, the Ria of Huelva (south-west Spain). *Science of the Total Environment*, 227(1), 73-83.
- Ellwood M.J. and Van den Berg, C.M.G. (2001). Determination of organic complexation of cobalt in seawater by cathodic stripping voltammetry, *Marine Chemistry* 75, pp. 33-47.
- Emeis, K. (1985). Particulate suspended matter in major world rivers-II: Indus, Waikato, Nile, St. Lawrence, Yangtze, Parana, Orinoco, Caroni and Mackenzie. In: E. T. Degens and R. Herrera, Editors, *Transport of Carbon and Minerals in Major World Rivers*, pp. 593-617.
- EPTB Charente (2003) Le bassin Versant de la Charente. Etude monographique des fleuves et grandes rivières de France.
- EPTB Charente (2004). Institution Interdépartementale pour l'Aménagement du Fleuve la Charente et des ses Affluents) 2004. *Plan de gestion des étiages, bassin de la Charente : protocole du PGE*.
- Etcheber, H., Jouanneau, J. M. (1980). Comparison of the different methods for the recovery of suspended matter from estuarine waters: Deposition, filtration and centrifugation; consequences for the determination of some heavy metals. *ESTUAR. COASTAL MAR. SCI.*, 11(6), 701-707.
- Ettajani, H., Amiard-Triquet, C., Jeantet, A. Y., Amiard, J. C. (1996). Fate and effects of soluble or sediment-bound arsenic in oysters (*crassostrea gigas* thun.). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 31(1), 38-46.
- Eyrolle, F., Charmasson, S. (2004). Importance of colloids in the transport within the dissolved phase (<450 nm) of artificial radionuclides from the Rhône River towards the Gulf of Lions (mediterranean sea). *Journal of Environmental Radioactivity*, 72(3), 273-286.
- Feral, A. (1973). Etude de l'aménagement de l'estuaire. Mesures de vitesse, salinité et concentration à l'embouchure de la Gironde (PK93), *rapport interne de la Direction de l'aménagement de l'estuaire du Port autonome de Bordeaux*.
- Figuères, G., Martin, J. M., Meybeck, M. (1978). Iron behaviour in the Zaire Estuary. *Netherlands Journal of Sea Research*, 12(3-4), 329-337.
- Filizola, N., Guyot, J. L. (2004). The use of doppler technology for suspended sediment discharge determination in the River Amazon. *Hydrological Sciences Journal*, 49(1), 143-154.
- Flemming, C. A., Trevors, J. T. (1989). Copper toxicity and chemistry in the environment: A review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 44(1-2), 143-158.
- Foster, I. D. L., Charlesworth, S. M. (1996). Heavy metals in the hydrological cycle: Trends and explanation. *Hydrological Processes*, 10(2), 227-261.
- Francis, C. W., Brinkley, F. S. (1976). Preferential adsorption of <sup>137</sup>Cs to micaceous minerals in contaminated freshwater sediment. *Nature*, 260(5551), 511-513.
- Frew, R.D., Hunter, K.A., Beyer, R. (1989). Cadmium in the dredge oyster *Ostrea lutaria*-dependence on age, body weight and distribution in internal organs. *Marine Pollution Bulletin* 20, 463-4.
- Froidefond, J. -M., Wakefield, R., Castaing, P., Doxaran D., Gohin, F., Lahet, F., et Gonzalez, L., 2007. Mapping suspended particulate matter concentrations using modis satellite data at 250 m resolution. Example: the Gironde area (France). *Remote Sensing of Environment*, soumis.

- Froidefond, J. M., Jegou, A.M., Hermida, J., Lazure, P., Castaing, P. (1998). Variability of the Gironde turbid plume by remote sensing. effects of climatic factors. [Variabilite du panache turbide de la Gironde par teledetection. Effets des facteurs climatiques] *Oceanologica Acta*, 21(2), 191-207.
- Froidefond, J.M., Castaing, P., Prud'Homme, R. (1999). Monitoring suspended particulate matter fluxes and patterns with the AVHRR/NOAA-11 satellite: Application to the Bay of Biscay. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 46(10), 2029-2055.
- Fukai, R., Murray, C. N. (1975). ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR OF RADIOCOBALT AND RADIOSILVER RELEASED FROM NUCLEAR POWER STATIONS INTO AQUATIC SYSTEMS., 217-242.
- Fuller, C. C., Van Geen, A., Baskaran, M., Anima, R. (1999). Sediment chronology in San Francisco Bay, California, defined by <sup>210</sup>Pb, <sup>234</sup>Th, <sup>137</sup>Cs, and <sup>239,240</sup>Pu. *Marine Chemistry*, 64(1-2), 7-27.
- Gabrielsen, G. W. (1995). Chlorinated hydrocarbons in glaucous gulls (*larus hyperboreus*) in the southern part of Svalbard. *Science of the Total Environment*, 160-161, 337-346.
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B. (2003). Trace elements in river waters. In: Surface and Ground Water, Weathering, and Soils. *Drever JI (ed)*; Elsevier, Oxford, 1-47.
- Gao, J., Yang, Y., Wang, Y., Pan, S., Zhang, R. (2008). Sediment dynamics of turbidity maximum in Changjiang River mouth in dry season. *Frontiers of Earth Science in China*, 2(3), 249-261.
- García-Luque, E., Forja, J. M., Delvalls, T. A., Gómez-Parra, A. (2003). The behaviour of heavy metals from the Guadalquivir Estuary after the Aznalcóllar mining spill: Field and laboratory surveys. *Environmental Monitoring and Assessment*, 83(1), 71-88.
- Gardner, W.D. (1980). Field assessment of particle trap: a laboratory evaluation. *J. Mar. Res.* 38, 17-39.
- Garnier, J., Martin, J., Mouchel, J., Sioud, K. (1996). Partitioning of trace metals between the dissolved and particulate phases and particulate surface reactivity in the lena river estuary and the laptev sea (russia). *Marine Chemistry*, 53(3-4), 269-283.
- Geffard, O., Geffard, A., Budzinski, H., Crouzet, C., Menasria, R., Amiard, J., et al. (2005). Mobility and potential toxicity of sediment-bound metals in a tidal estuary. *Environmental Toxicology*, 20(4), 407-417.
- Gibbs R. J., (1977). Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers. *Geology Society American Bulletin*, 88, 829-843.
- Glangeaud, L. (1938). Transport et sédimentation dans l'estuaire et à l'embouchure de la Gironde. Caractères pétrographiques des formations fluviales, saumâtres, littorales et néritiques. *Ann.Géogr., Paris*, 509-512.
- Gohin, F., Druon, J. N., Lampert, L. (2002). A five channel chlorophyll concentration algorithm applied to sea WiFS data processed by SeaDAS in coastal waters. *International Journal of Remote Sensing*, 23(8), 1639-1661.
- Gohin, F., Loyer, S., Lunven, M., Labry, C., Froidefond, J. M., Delmas, D., et al. (2005). Satellite-derived parameters for biological modelling in coastal waters: Illustration over the eastern continental shelf of the bay of biscay. *Remote Sensing of Environment*, 95(1), 29-46.
- Gonzalez, J.L., Jouanneau, J.M., Dominik, J., Boutier, B. (1991). Particulate Cd and Hg fluxes into the Marennes-Oléron Bay, origin sediment flux and evolution. *Environ Tech Lett*, 12, 209-216.
- González-Castro, J. A., Muste, M. (2007). Framework for estimating uncertainty of ADCP measurements from a moving boat by standardized uncertainty analysis. *Journal of Hydraulic Engineering*, 133(12), 1390-1410.
- González-Castro, J. A., Ansar, M., Kellman, O. (2002). Comparison of discharge estimates from ADCP transect data with estimates from fixed ADCP mean velocity data. Paper presented at the *Hydraulic Measurements and Experimental Methods*, 32-41.

- Gonzalez-Davila, M., Santana-Casiano, J., Perez-Pena, J., Millero, F. J. (1995). Binding of cu(II) to the surface and exudates of the alga *dunaliella tertiolecta* in seawater. *Environmental Science and Technology*, 29(2), 289-301.
- Goodman, B. A., Cheshire, M. V. (1975). The bonding of vanadium in complexes with humic acid: An electron paramagnetic resonance study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 39(12), 1711-1713.
- Gouleau, D., Jouanneau, J. M., Weber, O., Sauriau, P. G. (2000). Short- and long-term sedimentation on montportail-brouage intertidal mudflat, Marennes-Oleron Bay (France). *Continental Shelf Research*, 20(12-13), 1513-1530.
- Goyer, R.A. (1986). Toxic effects of metals. In: C.D. Klaassen, M.O. Amdur and J. Doull, Editors, *Toxicology the Basic Science of Poisons* (third ed.), MacMillan Publishing, New York, NY, pp. 582–635.
- Grant, A., Middleton, R. (1990). An assessment of metal contamination of sediments in the Humber Estuary, U.K. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 31(1), 71-85.
- Grousset, F. E., Jouanneau, J. M., Castaing, P., Lavaux, G., Latouche, C. (1999). A 70 year record of contamination from industrial activity along the garonne river and its tributaries (SW France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48(3), 401-414.
- Guarini, J. M., Blanchard, G. F., Bacher, C., Gros, P., Riera, P., Richard, P., et al. (1998). Dynamics of spatial patterns of microphytobenthic biomass: Inferences from a geostatistical analysis of two comprehensive surveys in Marennes-Oleron Bay (France). *Marine Ecology Progress Series*, 166, 131-141.
- Guieu, C., Martin, J. M., Thomas, A. J., Elbaz-Poulichet, F. (1991). Atmospheric versus river inputs of metals to the Gulf of Lions. Total concentrations, partitioning and fluxes. *Marine Pollution Bulletin*, 22(4), 176-183.
- Guieu, C., Huang, W. W., Martin, J. M., Yong, Y. Y. (1996). Outflow of trace metals into the Laptev Sea by the Lena River. *Marine Chemistry*, 53(3-4), 255-267.
- Guieu, C., Martin, J.M., Tankéré, S. P. C., Mousty, F., Trincherini, P., Bazot, M., et al. (1998). On trace metal geochemistry in the Danube River and Western Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 47(4), 471-485.
- Guyot, J. L., Quintanilla, J., Cortes, J., Filizola, N. (1995). The dissolved and sediment yields from the Andes of Bolivia to the Madeira River in the Brazilian Amazon. [Les flux de matieres dissoutes et particulaires des Andes de Bolivie vers le Rio Madeira en Amazonie Bresilienne] *Bulletin - Institut Francais d'Etudes Andines*, 24(3), 415-423.
- Guyot, J. L., Filizola, N., Guimaraes, V. (1998). Amazon suspended sediment yield measurements using an acoustic doppler current profiler (ADCP): First results. *IAHS-AISH Publication*, (253), 109-115.
- Hakanson, L., Jansson, M. (1983). *Principles of Lakes Sedimentology*, Springer-Verlag, Berlin, Germany 317 p.
- Hallenbeck, W. H. (1984). Human health effects of exposure to cadmium. *Experientia*, 40(2), 136-142.
- Hatje, V., Apte, S. C., Hales, L. T., Birch, G. F. (2003). Dissolved trace metal distributions in port jackson estuary (Sydney harbour), Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 46(6), 719-730.
- Hayes, M.O. (1975). Morphology of sand accumulation in estuary : an introduction to the symposium. In: *Estuarine Research, Cronin LE (Ed); Academy Press, New York*, 2, 3-22.
- Head, P.C., Burton, J.D. (1970). Molybdenum in some ocean and estuarine waters. *Journal Marine Biological Association of the United Kingdom*, 50(2), 439-448.
- Health Canada. (1996). Lead and human health (<http://yywww.hcsc.gc.ca/ehpyehdycatalogueygeneral/yihyleadhum.htm>)

- Héral M., Deslous-Paoli, J. M., Sornin, J. M. (1983). Transferts énergétiques entre l'huître *Crassostrea gigas* et la nourriture potentielle disponible dans un bassin ostréicole : première approche. *Oceanis* 9, 69-194.
- Hermida, J., Lazure, P., Froidefond, J.M., Jegou, A.M., Castaing, P. (1998). Seaward dispersion of Gironde estuarine waters on to Aquitanian continental shelf from hydrological, satellite and numeric data. [La dispersion des apports de la Gironde sur le plateau continental. Données in situ, satellitaires et numériques] *Oceanologica Acta*, 21(2), 209-221.
- Herut, B., Hornung, H., Krom, M. D., Kress, N., Cohen, Y. (1993). Trace metals in shallow sediments from the Mediterranean coastal region of Israel. *Marine Pollution Bulletin*, 26(12), 675-682.
- Herzl, V. M. C., Millward, G. E., Wollast, R., Achterberg, E. P. (2003). Species of dissolved Cu and Ni and their adsorption kinetics in turbid riverwater. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 56(1), 43-52.
- Hily, C. (1976) Ecologie benthique des pertuis charentais. *Thèse Doctorat 3ème cycle, Université de Bretagne Occidentale*. Brest, 236p.
- Holm-Hansen O., C.J. Lorenzen, R.W. Holmes, J.D.H. Strickland (1965). Fluoremetric determination of chlorophyll. *J. Cons. Perm. Int. Explor. Mer.*, 30(1), 3-15.
- Honeyman, B. D., Santschi, P. H. (1988). Erratum: Metals in aquatic systems (environmental science technology (1988) (862-871)). *Environmental Science and Technology*, 22(12), 1374.
- Huang, W. W., Martin, J. M., Seyler, P., Zhang, J., Zhong, X. M. (1988). Distribution and behaviour of arsenic in the Huanghe (Yellow River) Estuary and Bohai Sea. *Marine Chemistry* 25, 75-91.
- Huang, W. W., Jing, Z., Zhou, Z.H. (1992). Particulate element inventory of the Huanghe (yellow river): A large, high-turbidity river. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 56(10), 3669-3680.
- Hugues, E. (2005). Projet de curage du lit mineur du fleuve Charente à Saint-Savinien. Etudes préalables. Rapport DESS, EPTB Charente, 93p.
- Hunter, K. A. (1983). On the estuarine mixing of dissolved substances in relation to colloid stability and surface properties. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 47(3), 467-473.
- Hurst, M. P., Bruland, K. W. (2008). The effects of the San Francisco Bay plume on trace metal and nutrient distributions in the Gulf of the Farallones. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72(2), 395-411.
- Hutton, M., Symon, C. (1986). The quantities of cadmium, lead, mercury and arsenic entering the U.K. environment from human activities. *Science of the Total Environment*, Vol. 57, 129-150.
- Idlafkih, Z., Cossa, D., Meybeck, M. (1995). Comportement des contaminants en trace dissous et particulaires (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) dans la Seine. *Hydro. Ecol. Appl.* 7, 127-150.
- Ifremer. (2003). Les "marées vertes" en Bretagne, la responsabilité du nitrate. Direction de l'environnement et de l'aménagement littoral.
- Ifremer. (2007). Résultats de la surveillance de la qualité du milieu marin littoral. Département de Charente-Maritime et Vendée, 76p.
- Irigoiien, X., Castel, J., 1997. Light limitation and distribution of chlorophyll pigments in a highly turbid estuary: the Gironde (SW France). *Estuar. Coast. Shelf. Sci.* 44, 507-517.
- Islam, M. R., Begum, S. F., Yamaguchi, Y., Ogawa, K. (2002). Distribution of suspended sediment in the coastal sea off the ganges-brahmaputra river mouth: Observation from TM data. *Journal of Marine Systems*, 32(4), 307-321.
- Jackson, G.A., Morgan, J. (1978). Trace metal-chelator interactions and phytoplankton growth in seawater media: theoretical analysis and comparison with reported observations. *Limnology and Oceanography*, 268-282.

- Jacobson, AR., Dousset, S., Guichard, N., Baveye, P., Andreux, F. (2005). Diuron mobility through vineyard soils contaminated with copper. *Environmental Pollution*, 138, 250-259.
- Jakobson, S., Crotty, D., Griffin, R., Phipps, D., Rubin, E. (1998). Zinc anodizing. *Metal Finishing*, 96(6).
- Jiann, K., Wen, L., Santschi, P. H. (2005). Trace metal (Cd, Cu, Ni and Pb) partitioning, affinities and removal in the danshuei river estuary, a macro-tidal, temporally anoxic estuary in taiwan. *Marine Chemistry*, 96(3-4), 293-313.
- Jouanneau, J.M. (1980). Crème de vase dans le chenal de Saintonge. *Contrat IGBA-EDF, Publication IGBA*, 6p.
- Jouanneau, J.M. (1982). Matières en suspension et oligo-éléments métalliques dans le système estuarien Gironde : comportement et flux. *Thèse d'état. Université Bordeaux I*, 150p.
- Jouanneau, J. M., Boutier, B., Chiffolleau, J.L., Latouche, C., Philipps, I. (1990). Cadmium in the Gironde fluvioestuarine system: Behaviour and flow. *Science of the Total Environment*, 97-98, 465-479.
- Jouanneau, J.M. and Weber, O. (1989). Les flux particuliers d'origine estuarienne piégés dans la vasière Ouest-Gironde. *Anais do Instituto Hidrografico* 10 (1989), pp. 59-63.
- Jouanneau, J. M., Weber, O., Cremer, M., Castaing, P. (1999a). Fine-grained sediment budget on the continental margin of the Bay of Biscay. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 46(10), 2205-2220.
- Jouanneau, J.M., Castaing, P., Grousset, F., Buat-Ménard, P., Pedemay, P. (1999b). Recording and chronology of a cadmium contamination by <sup>137</sup>Cs in the Gironde Estuary (SW France). [Enregistrement sédimentaire et chronologie (<sup>137</sup>Cs) d'une contamination en cadmium dans l'estuaire de la Gironde (France)] *Comptes Rendus De l'Academie De Sciences - Serie Iia: Sciences De La Terre Et Des Planetes*, 329(4), 265-270.
- Kannan, K., Agusa, T., Evans, T. J., Tanabe, S. (2007). Trace element concentrations in livers of polar bears from two populations in northern and western alaska. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 53(3), 473-482.
- Kapaj, S., Peterson, H., Liber, K., Bhattacharya, P. (2006). Human health effects from chronic arsenic poisoning - A review. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 41(10), 2399-2428.
- Kapsimalis, V., Massé, L., Tastet, J.-P., (2004). Tidal impact on modern sedimentary facies in the Gironde Estuary, southwestern France. *Journal of Coastal Research*, SI41, 1-11.
- Kasprzak, K. S., Sunderman Jr., F. W., Salmikow, K. (2003). Nickel carcinogenesis. *Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 533(1-2), 67-97.
- Khan, S. H., Van Den Berg, C. M. G. (1989). The determination of molybdenum in estuarine waters using cathodic stripping voltammetry. *Marine Chemistry*, 27(1-2), 31-42.
- Khangarot, B. S., Tripathi, D. M. (1990). Gill damage to catfish, *saccobranchus fossilis* following exposure to chromium. *Water, Air, and Soil Pollution*, 53(3-4), 379-390.
- Kim, K., Lee, J., Jang, M. (2002). Metals in airborne particulate matter from the first and second industrial complex area of Taejon City, Korea. *Environmental Pollution*, 118(1), 41-51.
- Klopp, W. D. (1975). A review of chromium, molybdenum, and tungsten alloys. *Journal of the Less-Common Metals*, 42(3), 261-278.
- Kraepiel, A. M. L., Chiffolleau, J. F., Martin, J. M., Morel, F. M. M. (1997). Geochemistry of trace metals in the Gironde Estuary. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61(7), 1421-1436.

- Kremling, K. (1985). The distribution of cadmium, copper, nickel, manganese, and aluminium in surface waters of the open Atlantic and European shelf area. *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers*, 32(5), 531-555.
- Kruzynski, G.M., Addison, R.F., Macdonald, R.W. (2002). Proceedings of a workshop on possible pathways of cadmium into the Pacific oyster (*Crassostrea gigas*) as cultured on the coast of British Columbia, Institute of Ocean Sciences, March 6–7 2001. *Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences*, 65 pp.
- Kurttio, P., Auvinen, A., Salonen, L., Saha, H., Pekkanen, J., Mäkeläinen, I., et al. (2002). Renal effects of uranium in drinking water. *Environmental Health Perspectives*, 110(4), 337-342.
- Kusuki, Y. (1977). Retention of small particles by the gills of the Japanese oyster. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, 43, 1391–6.
- Kuwabara, J. S., Chang, C. C. Y., Cloern, J. E., Fries, T. L., Davis, J. A., Luoma, S. N. (1989). Trace metal associations in the water column of south San Francisco Bay, California. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 28(3), 307-325.
- Labry, C., Herbland, A., Delmas, D., Laborde, P., Lazure, P., Froidefond, J. M., et al. (2001). Initiation of winter phytoplankton blooms within the Gironde plume waters in the Bay of Biscay. *Marine Ecology Progress Series*, 212, 117-130.
- Lafon, V. (2008). Exploitation des données MODIS pour la zone Gironde Marennes Oléron. Rapport Etude Adera.
- Lane, A., Prandle, D., Harrison, A.J., Jones, P.D., Jarvis, C.J. (1997). Measuring fluxes in tidal estuaries: sensitivity to instrumentation and associated data analyses. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 45, 433-451.
- Langston, W. J., Burt, G. R., Pope, N. D. (1999). Bioavailability of metals in sediments of the dogger bank (central north sea): A mesocosm study. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48(5), 519-540.
- Lapaquellerie, Y., Jouanneau, J. M., Maillet, N., Latouche, C. (1995). Cadmium pollution in sediments of the lot River (France), estimate of the mass of cadmium. [Pollution en cadmium dans les sédiments du Lot (France) et calcul du stock de polluants, *Environmental Technology*, 16(12), 1145-1154.
- Larocque, M., Mangin, A., Razack, M., Banton, O. (1998). Contribution of correlation and spectral analyses to the regional study of a large karst aquifer (Charente, France). *Journal of Hydrology*, 205(3-4), 217-231.
- Laslett, R. E., Balls, P. W. (1995). The behaviour of dissolved Mn, Ni and Zn in the Forth, an industrialised, partially mixed estuary. *Marine Chemistry*, 48(3-4), 311-328.
- Latouche, C. (1988). La pollution en cadmium dans l'estuaire de la Gironde. *Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine*.
- Latouche, C. (1992). La pollution par le cadmium des huîtres sauvages de l'Estuaire de la Gironde. Origine. Mécanismes responsables de la fixation du cadmium. *Ichthyophysiological Acta*, 15, 139-152.
- Lazure, P., Jegou, A.M. (1998). 3D modelling of seasonal evolution of Loire and Gironde plumes on Biscay Bay continental shelf. *Oceanologica Acta*, 21(2), 165-177.
- Le Barbu, E. (2008). Mesure hydroacoustique des flux de matière en suspension en rivière. *Projet de Fin d'Etude Année spéciale ENSHMG : option REA. Cemagref Lyon unite de recherche Hydrologie Hydraulique*, 104p.
- Le Coz, J., Chastan, B., Védie, F., Dramais, G. (2007). Uses of aDcp in rivers: A review. [Emplois de l'adcp en rivière: Une revue de synthèse] *Houille Blanche*, (4), 119-130.
- Le Floch, J.F. (1961). Propagation de la marée dynamique dans l'estuaire de la Seine Maritime. *Thèse Université de Paris*, 507p.

- Le Gall, A. C., Statham, P. J., Morley, N. H., Hydes, D. J., Hunt, C. H. (1999). Processes influencing distributions and concentrations of Cd, Cu, Mn and Ni at the North West European shelf break. *Marine Chemistry*, 68(1-2), 97-115.
- Le Hir, P., Ficht, A., Silva Jacinto, R., Lesueur, P., Dupont, J., Lafite, R., et al. (2001). Fine sediment transport and accumulations at the mouth of the Seine Estuary (France). *Estuaries*, 24(6 B), 950-963.
- Le Moine, N., Andréassian, V., Mathevet, T. (2008). Confronting surface- and groundwater balances on the La Rochefoucauld-Touvre karstic system (Charente, France) *Water Resources Research* 44.
- Lee, J.S., White, K.L. (1980). A review of the health effects of cadmium *American Journal of Industrial Medicine* 1 (3-4), pp. 307-317.
- Lekhi, P., Cassis, D., Pearce, C. M., Ebell, N., Maldonado, M. T., Orians, K. J. (2008). Role of dissolved and particulate cadmium in the accumulation of cadmium in cultured oysters (*crassostrea gigas*). *Science of the Total Environment*, 393(2-3), 309-325.
- Lemaire, N., Pellerin, J., Fournier, M., Girault, L., Tamigneaux, E., Cartier, S., et al. (2006). Seasonal variations of physiological parameters in the blue mussel *mytilus* spp. from farm sites of eastern quebec. *Aquaculture*, 261(2), 729-751.
- Lener, J., Bibr, B. (1984). Effects of molybdenum on the organism (A review). *Journal of Hygiene Epidemiology Microbiology and Immunology*, 28(4), 405-419.
- Leonard, A., Lauwerys, R. R. (1980). Carcinogenicity and mutagenicity of chromium. *Mutation Research*, 76(3), 227-239.
- Lesueur, P., Weber, O., Marambat, L., Tastet, J. P., Jouanneau, J. M., Turon, J.L. (1989). Age of an atlantic shelf mud patch supplied by an estuary: The west gironde example (France) was deposited in historic times. [Datation d'une vase de plate-forme atlantique au debouche d'un estuaire: la vase a l'Ouest de la Gironde (France) est d'age historique (VIe siecle a nos jours)] *Comptes Rendus - Academie Des Sciences, Serie II*, 308(10), 935-940.
- Lesueur, P., Tastet, J.P., Weber, O. and Sinko, J.A. (1991) Modèle faciologique d'un corps sédimentaire de plate-forme: la vase Oest-Gironde (France). *Oceanol. Acta*, 11, 143-153.
- Lesueur, P. (1992). Les vasières de la plate-forme Ouest-Gironde (France): modèle faciologique et archive sédimentaire des flux côtiers. In: *Thesis*, University of Bordeaux, p. 197.
- Lesueur, P., Tastet, J. P. (1994). Facies, internal structures and sequences of modern Gironde-derived muds on the Aquitaine inner shelf, France. *Marine Geology*, 120(3-4), 267-290.
- Lesueur, P., Jouanneau, J. M., Boust, D., Tastet, J. P., Weber, O. (2001). Sedimentation rates and fluxes in the continental shelf mud fields in the Bay of Biscay (France). *Continental Shelf Research*, 21(13-14), 1383-1401.
- Lesueur, P., Tastet, J. P., Weber, O. (2002). Origin and morphosedimentary evolution of fine-grained modern continental shelf deposits: The gironde mud fields (bay of biscay, France). *Sedimentology*, 49(6), 1299-1320.
- Leveque, P.C. (1936). Bordeaux et l'estuaire Girondin. *Imprimerie Delmas, Bordeaux*, 167p.
- L'her Roux, L. L., Le Roux, S. L., Appriou, P. (1998). Behaviour and speciation of metallic species Cu, Cd, Mn and Fe during estuarine mixing. *Marine Pollution Bulletin*, 36(1), 56-64.
- Li, P., Xu, H., Zheng, S., Zhang, Y., Li, Z., Bai, Y. (2008). A green process to prepare chromic oxide green pigment. *Environmental Science and Technology*, 42(19), 7231-7235.
- Lidsky, T. I., Schneider, J. S. (2004). Lead and public health: Review of recent findings, re-evaluation of clinical risks. *Journal of Environmental Monitoring*, 6(4), 36N-42N.

- Lin, F., Huang, J. H., Tang, Y. C. Xu, Q. H. 1989 Behavior of Cd, Pb and Cu in the Minjiang estuary. *Acta Oceanologica Sinica* 11, 450-457 (in Chinese).
- Lorenzen, C.J. (1967). Determination of chlorophyll and pheopigments : Spectrophotometric equations. *Limnol. Oceanogr.* 12 , 343-346.
- Loring, D.H. (1990). Lithium-a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Marine Chemistry*, 29,155-168.
- Loring, D. H. (1991). Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES Journal of Marine Science*, 48(1), 101-115.
- Loring, D. H., Rantala, R. T. T. (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Science Reviews*, 32(4), 235-283.
- Lu, X. Q., Johnson, W. D., Hook, J. (1998). Reaction of vanadate with aquatic humic substances: An ESR and <sup>51</sup>V NMR study. *Environmental Science and Technology*, 32(15), 2257-2263.
- Ludwig, W., Amiotte-Suchet, P., Probst, J.L. (1996). River discharges of carbon to the world's oceans: Determining local inputs of alkalinity and of dissolved and particulate organic carbon. *Comptes Rendus De l'Academie De Sciences - Serie Ila: Sciences De La Terre Et Des Planetes*, 323(12), 1007-1014.
- Ludwig, W., Probst, J. L. (1998). River sediment discharge to the oceans: Present-day controls and global budgets. *American Journal of Science*, 298(4), 265-295.
- Lukatelich, R.J., McComb, A.J. (1986). Distribution and abundance of benthic microalgae in a shallow southwestern Australian estuarine system. *Mar Ecol Prog Ser* 27:287-297.
- Lund, W. (1986). Electrochemical Methods and Their limitations for the Determination of Metal Species in Natural Waters. In: *Bernhard, M., Brinckman, F.E., Salder, P.J., (Eds), The importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes. Springer Verlag, Berlin, Germany, 533-561.*
- Luoma, S.N. et Bryan, G.W. (1981). A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. *The Science of the Total Environment*, 17, 165-196.
- MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A., (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch Environ Contam Toxicol*, 39, 20-31.
- Maeda, M., Windom, H. L. (1982). Behavior of uranium in two estuaries of the Southeastern United States. *Marine Chemistry*, 11(5), 427-436.
- Maeda, S. (1994). Biotransformation of arsenic in the freshwater environment. In: *Arsenic in the Environment Part I. Cycling and Characterisation. Nriagu JO (Ed); John Wiley, New York, 155-187.*
- Maiorka, P. C., Massoco, C. O., De Almeida, S. D. B., Gorniak, S. L., Dagi, M. L. Z. (1998). Copper toxicosis in sheep: A case report. *Veterinary and Human Toxicology*, 40(2), 99-100.
- Mallet, C., Howa, H. L., Garlan, T., Sottolichio, A., Hir, P. L. E. (2000). Residual transport model in correlation with sedimentary dynamics over an elongate tidal bar in the Gironde Estuary (southwestern France). *Journal of Sedimentary Research*, 70(5), 1006-1016.
- Mann, D. K., Wong, G. T. F. (1993). 'Strongly bound' uranium in marine waters: Occurrence and analytical implications. *Marine Chemistry*, 42(1), 25-37.
- Martin J. M. et Salvadori F., 1974. Comportement géochimique de la matière en suspension dans les estuaires. *Mémoires de l'Institut de Géologie du Bassin d'Aquitaine*, 7, 415-425.
- Martin, J. M., Thomas, A. J., van Grieken, R. (1978). Trace element composition of Zaire suspended sediments. *Netherlands Journal of Sea Research*, 12(3-4), 414-420.

- Martin, J. M., Meybeck, M. (1979). Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*, 7(3), 173-206.
- Martin, J., Whitfield, M. (1983). SIGNIFICANCE OF THE RIVER INPUT OF CHEMICAL ELEMENTS TO THE OCEAN. Paper presented at the , 9 265-296.
- Martin J.M. et Thomas A.J., (1990a). Origins, concentrations and distributions of artificial radionuclides discharged by the Rhone River to the Mediterranean sea. *Journal of Environmental Radioactivity*, 11, 105-139.
- Martin, J. M., Windom, H. L. (1990b). Present and future role of ocean margin in regulating marine biogeochemical cycle of trace elements. *Proceeding of Dahlem Conference Marginal Seas Processes in Global Changes* (Mantoura, R. F. C., Martin, J. M. Wollast, R., eds). pp. 45–67.
- Martin, J. M., Guan, D. M., Elbaz-Poulichet, F., Thomas, A. J., Gordeev, V. V. (1993). Preliminary assessment of the distributions of some trace elements (As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn) in a pristine aquatic environment: The Lena River Estuary (Russia). *Marine Chemistry*, 43(1-4), 185-199.
- Martino, M., Turner, A., Nimmo, M., Millward, G. E. (2002). Resuspension, reactivity and recycling of trace metals in the mersey estuary, UK. *Marine Chemistry*, 77(2-3), 171-186.
- Martino, M., Turner, A., Nimmo, M. (2004). Distribution, speciation and particle-water interactions of nickel in the Mersey Estuary, UK. *Marine Chemistry*, 88(3-4), 161-177.
- Masson, M., Blanc, G., Schäfer, J. (2006). Geochemical signals and source contributions to heavy metal (cd, zn, pb, cu) fluxes into the Gironde Estuary via its major tributaries. *Science of the Total Environment*, 370(1), 133-146.
- Masson, M. (2007). Sources et Transferts métalliques dans le bassin versant de la Gironde. Réactivité et mécanismes géochimiques dans l'estuaire fluvial de la Gironde. Thèse Université Bordeaux 1, 343p.
- Masson, M., Schäfer, J., Blanc, G., Dabrin, A., Castelle, S., Lavaux, G. (Soumis). Behavior of arsenic and antimony in the surface freshwater reaches of a highly turbid estuary, the Gironde Estuary, France. *Applied Geochemistry*.
- Meybeck, M., Bouloubassi, I., Huang Wei Wen H.P. (1992). Etablissement des flux polluants. *Rapport Inter-Agences, Laboratoire de Géologie appliquée Naturalia Biologia*, 500 p.
- Meybeck, M., Pasco, A., Ragu, A. (1996). Evaluation des flux polluants dans les eaux superficielles. Etude Interagence de l'Eau-Ministère de l'Environnement.
- Meybeck, M., Laroche, L., Dürr, H. H., Syvitski, J. P. M. (2003). Global variability of daily total suspended solids and their fluxes in rivers. *Global and Planetary Change*, 39(1-2), 65-93.
- Michel, P., Boutier, B., Herbland, A., Averty, B., Artigas, L. F., Auger, D., et al. (1998). Behaviour of arsenic on the continental shelf off the Gironde Estuary: Role of phytoplankton in vertical fluxes during spring bloom conditions. *Oceanologica Acta*, 21(2), 325-333.
- Michel, P., Boutier, B., Chiffolleau, J.M. (2000). Net fluxes of dissolved arsenic, cadmium, copper, zinc, nitrogen and phosphorus from the Gironde Estuary (France): Seasonal variations and trends. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 51(4), 451-462.
- Millward, G. E., Glegg, G. A., Morris, A. W. (1992). Zn and Cu removal kinetics in estuarine waters. *Estuarine, Coastal Shelf Science*, 35(1), 37-54.
- Millward, G. E., Allen, J. I., Morris, A. W., Turner, A. (1996). Distributions and fluxes of non-detrital particulate Fe, Mn, Cu, Zn in the Humber coastal zone, U.K. *Continental Shelf Research*, 16(7), 967-993.
- Miramand, P., Guyot, T., Pigeot, J. (2003). Sources et impacts potentiels des micropolluants chimiques sur un écosystème littoral exploité : l'exemple des côtes des Charente-Maritime. *J. Phys. IV France* 108.

- Morel, F. M. M., Hudson, R. J. M. (1985). Geobiological Cycle of Trace Elements in Aquatic Systems: Redfield Revisited. Chemical Processes in Lakes, John Wiley and Sons, New York New York. 251-281.
- Morel, F.M.M., Hering, J.G. (1993). Principles and Application of Aquatic Chemistry, Wiley/Interscience, New York.
- Morris, A. W., Bale, A. J., Howland, R. J. M. (1982). The dynamics of estuarine manganese cycling (Tamar Estuary, England). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 14(2), 175-192.
- Morse, J. W., Luther III, G. W. (1999). Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 63(19-20), 3373-3378.
- Muller, F. L. L. (1996). Interactions of copper, lead and cadmium with the dissolved, colloidal and particulate components of estuarine and coastal waters. *Marine Chemistry*, 52(3-4), 245-268.
- Müller, J., Ruppert, H., Muramatsu Y., Schneider, J. (2000). Reservoir sediments—a witness of mining and industrial development (Malter Reservoir, eastern Erzgebirge, Germany), *Environ. Geol.* 39, 1341–1351.
- Munaron, D. (2004). Etude des apports en herbicides et en nutriments par la Charente : modélisation de la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes Oléron. Thèse Université Paris VI, 340p.
- Murray J.W. (1975). The interaction of cobalt with hydrous manganese dioxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39, 635-647.
- Muste, M., Yu, K., Spasojevic, M. (2004a). Practical aspects of ADCP data use for quantification of mean river flow characteristics; part I: Moving-vessel measurements. *Flow Measurement and Instrumentation*, 15(1), 1-16.
- Muste, M., Yu, K., Gonzalez-Castro, J. A., Ansar, M., Startzman, R. (2004b). Methodology for estimating ADCP measurement uncertainty in open-channel flows. Paper presented at the 2148-2160.
- Négre, P. (1997). Sr isotope, major and trace element tracing of anthropogenic input in a small watershed. [Traçage des apports anthropiques sur un petit bassin versant : Utilisation des rapports isotopiques du strontium, des éléments majeurs et traces] *Comptes Rendus De l'Academie De Sciences - Serie Ila: Sciences De La Terre Et Des Planetes*, 324(11), 907-914.
- Négre, P., Grosbois, C. (1999). Changes in chemical and <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr signature distribution patterns of suspended matter and bed sediments in the upper Loire River basin (France). *Chemical Geology*, 156(1-4), 231-249.
- Newell, R.I.E., Jordan, S.J. (1983). Preferential ingestion of organic material by the American oyster *Crassostrea virginica*. *Marine Ecology Progress Series*, 13, 47–537.
- Nicholson, F. A., Smith, S. R., Alloway, B. J., Carlton-Smith, C., Chambers, B. J. (2003). An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of the Total Environment*, 311(1-3), 205-219.
- Nishijo, M., Nakagawa, H., Morikawa, Y., Tabata, M., Senma, M., Miura, K., et al. (1995). Mortality of inhabitants in an area polluted by cadmium: 15 year follow up. *Occupational and Environmental Medicine*, 52(3), 181-184.
- Nolting, R. F., Helder, W., De Baar, H. J. W., Gerringa, L. J. A. (1999). Contrasting behaviour of trace metals in the Scheldt Estuary in 1978 compared to recent years. *Journal of Sea Research*, 42(4), 275-290.
- Norheim, G., Skaare, J. U., Wiig, O. (1992). Some heavy metals, essential elements, and chlorinated hydrocarbons in polar bear (*ursus maritimus*) at svalbard. *Environmental Pollution*, 77(1), 51-57.
- Norstrom, R. J. (1988). Organochlorine contaminants in arctic marine food chains: Identification, geographical distribution, and temporal trends in polar bears. *Environmental Science and Technology*, 22(9), 1063-1071.

- Nriagu, J. O. (1979). Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere [7]. *Nature*, 279(5712), 409-411.
- Nriagu, J. O., Pacyna, J. M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333(6169), 134-139.
- Nriagu, J. O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338(6210), 47-49.
- Oberg, K. A., Fisk, G. G. (1995). Measurements of velocity and discharge, Grand Canyon, Arizona, may 1994. Paper presented at the , 2 1774-1778.
- O'Connor, D. J., Connolly, J. P. (1980). The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Research*, 14(10), 1517-1523.
- Oller, A., Bates, H., Brock, T., Stopford, W. (2003). Bioaccessibility of metals in human health risk assessment: Evaluating risk from exposure to cobalt compounds. *Journal of Environmental Monitoring*, 5(4), 71N-76N.
- Olsen, C. R., Cutshall, N.H., Larsen I. L., (1982). Pollutant-particle associations and dynamics in coastal marine environments : a review. *Marine Chemistry*, 11, 501-533.
- Osaki, S., Kuroki, Y., Sugighara, S., Takashima Y. (1990). Effects of metal ions and organic ligands on the adsorption of Co(II) onto silicagel. *The Science of the Total Environment*, 99, 93-103.
- Ouddane, B., Martin, E., Boughriet, A., Fischer, J. C., Wartel, M. (1997). Speciation of dissolved and particulate manganese in the seine river estuary. *Marine Chemistry*, 58(1-2), 189-201.
- Owens, R. E., Balls, P. W. (1997a). Dissolved trace metals in the Tay Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 44(4), 421-434.
- Owens, R. E., Balls, P. W., Price, N. B. (1997b). Physicochemical processes and their effects on the composition of suspended particulate material in estuaries: Implications for monitoring and modelling. *Marine Pollution Bulletin*, 34(1), 51-60.
- Paalman, M. A. A., Van der Weijden, C. H., Loch, J. P. G. (1994). Sorption of cadmium on suspended matter under estuarine conditions; competition and complexation with major sea-water ions. *Water, Air, and Soil Pollution*, 73(1-4), 49-60.
- Pai, S., Fang, T., Chen, C., Jeng, K. (1990). A low contamination chelex-100 technique for shipboard pre-concentration of heavy metals in seawater. *Marine Chemistry*, 29(C), 295-306.
- Palanques, A., Sanchez-Cabeza, J. A., Masque, L., Leon, L. (1998). Erratum: Historical record of heavy metals in a highly contaminated Mediterranean deposit: The besos prodelta (marine chemistry (1998) 61 (209-217)) PII: S0304420398000206. *Marine Chemistry*, 63(1-2), 183.
- Parra, M., Castaing, P., Jouanneau, J. M., Grousset, F., Latouche, C. (1998). Nd-sr isotopic composition of present-day sediments from the Gironde Estuary, its draining basins and the WestGironde mud patch (SW France). *Continental Shelf Research*, 19(1), 135-150.
- Paucot, H., Wollast, R. (1997). Transport and transformation of trace metals in the Scheldt Estuary. *Marine Chemistry*, 58(1-2), 229-244.
- Paulson, A. J., Feely, R. A., Curl Jr., H. C., Tennant, D. A. (1989). Estuarine transport of trace metals in a buoyant riverine plume. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 28(3), 231-248.
- Pham, M. K., Martin, J. M., Gamier, J., Li, Z., Boutier, B., Chiffoleau, J. F. (1997). On the possibility of using the commercially available ECoS model to simulate Cd distribution in the Gironde Estuary (France). *Marine Chemistry*, 58(1-2), 163-172.
- Phillips, D. J. H., Rainbow P. S. (1994). *Biomonitoring of trace aquatic contaminants*, Aldenn Press Ltd, Oxford.

- Pickering, R.J., Carrigan, P.H., Tamura, T., Abee, H.H., Beverage, J.W., Andrew R.W. (1966). Radioactivity in bottom sediment of the Clinch and Tennessee rivers. In *Proceedings of the Symposium on Disposal of Radioactive Wastes into Seas, Oceans and Surface Waters*, Vienne, 1966, IAEA, 57.
- Pickering, W.F., (1986). Metal ion speciation; soils and sediments (a review), *Ore Geol Rev* 1, 83–146.
- Pigeot, J. (2001). Approche écosystémique de la contamination métallique du compartiment biologique benthique des littoraux charentais : exemple du bassin de Marennes Oléron. *Thèse Université de La Rochelle*.
- Pigeot, J., Miramand, P., Guyot, T., Sauriau, P., Fichet, D., Le Moine, O., et al. (2006). Cadmium pathways in an exploited intertidal ecosystem with chronic cadmium inputs (Marennes-Oléron, Atlantic coast, France). *Marine Ecology Progress Series*, 307, 101-114.
- Pohl, C., Hennings, U., Petersohn, I., Siegel, H. (1998). Trace metal budget, transport, modification and sink in the transition area between the Oder and Peene rivers and the southern pomeranian bight. *Marine Pollution Bulletin*, 36(8), 598-616.
- Poinssot, C., Baeyens, B., Bradbury, M. H. (1999). Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 3217-3227.
- Point, D. (2004). Spéciation et biogéochimie des éléments traces métalliques dans l'estuaire de l'Adour. Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 340p.
- Point, D., Bareille, G., Amouroux, D., Etcheber, H., Donard, O. F. X. (2007). Reactivity, interactions and transport of trace elements, organic carbon and particulate material in a mountain range river system (adour river, France). *Journal of Environmental Monitoring*, 9(2), 157-167.
- Pokrovsky, O. S., Schott, J. (2002). Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW russia). *Chemical Geology*, 190(1-4), 141-179.
- Powell, R. T., Wilson-Finelli, A. (2003). Importance of organic Fe complexing ligands in the Mississippi River plume. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 58(4), 757-763.
- Quémerais, B., Cossa, D., Rondeau, B., Pham, T. T., Gagnon, P., Fortin, B. (1999). Sources and fluxes of mercury in the St. Lawrence River. *Environmental Science and Technology*, 33(6), 840-849.
- Regnier, P., Wollast, R. (1993). Distribution of trace metals in suspended matter of the Scheldt Estuary. *Marine Chemistry*, 43(1-4), 3-19.
- Reichel, G., Nachtebel, H. P., Schreiner, P. (1993). Applying a BB-ADCP in shallow rivers and river reservoirs. [Zur Anwendung eines BB-ADCP in flachen Fließgewässern und Stauraumen] *Oesterreichische Wasserwirtschaft*, 45(1-2), 25-35.
- Reinfelder, J.R., Wang, W.X., Luoma, S.N., Fisher, N.S. (1997). Assimilation efficiencies and turnover rates of trace elements in marine bivalves: a comparison of oysters, clams and mussels. *Marine Biology*, 129, 443–52.
- Riisgard, H. U., Bjornestad, E., Mohlenberg, F. (1987). Accumulation of cadmium in the mussel *mytilus edulis*: Kinetics and importance of uptake via food and sea water. *Marine Biology*, 96(3), 349-353.
- Ritchie, J. C., McHenry, J. R. (1990). Application of radioactive fallout cesium-137 for measuring soil erosion and sediment accumulation rates and patterns: A review. *Journal of Environmental Quality*, 19(2), 215-233.
- Robert, S. (2003). Bilan géochimique des éléments traces métalliques dans l'estuaire de la Gironde : Réactivité interne et anthropisation. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, 342p.
- Robert, S., Blanc, G., Schäfer, J., Lavaux, G., Abril, G. (2004). Metal mobilization in the Gironde Estuary (France): The role of the soft mud layer in the maximum turbidity zone. *Marine Chemistry*, 87(1-2), 1-13.

- Roesjadi, G., Robinson, W.E. (1994). Metal regulation in aquatic animals: mechanisms of uptake, accumulation, and release. In: Malins DC, Ostrander G, editors. *Molecular mechanisms in aquatic toxicology*. Boca Raton: Lewis Publishers, 387–420.
- Rondeau, B., Cossa, D., Gagnon, P., Pham, T. T., Surette, C. (2005). Hydrological and biogeochemical dynamics of the minor and trace elements in the St. Lawrence river. *Applied Geochemistry*, 20(7), 1391-1408.
- Ruch, P., Mirmand, M., Jouanneau, J. M., Latouche, C. (1993). Sediment budget and transfer of suspended sediment from the Gironde Estuary to Cap Ferret canyon. *Marine Geology*, 111(1-2), 109-119.
- Rudnick, R.L., Gao, S. (2003). Composition of the continental crust. *Treatise Geochem.* 3, pp. 1–64.
- Rybicka, E. H., Adamiec, E., Aleksander-Kwaterczak, U. (2005). Distribution of trace metals in the Odra River system: Water-suspended matter-sediments. *Limnologica*, 35(3), 185-198.
- Saari, H.K., Schmidt, S., Huguet, S., Lanoux, A. (2008). Spatiotemporal variation of dissolved <sup>238</sup>U in the Gironde fluvial-estuarine system (France). *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(2), 426-435.
- Saito, M. A., Moffett, J. W. (2001). Complexation of cobalt by natural organic ligands in the Sargasso Sea as determined by a new high-sensitivity electrochemical cobalt speciation method suitable for open ocean work. *Marine Chemistry*, 75(1-2), 49-68.
- Saito, M.A., Moffett, J.W. (2002). Temporal and spatial variability of cobalt in the Atlantic Ocean, *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, pp. 1943–1953.
- Salomons, W. and Förstner, U. (1980). Trace metal analysis on polluted sediments: Part II. Evaluation of environmental impact, *Environ Technol Lett* 1, 506–517.
- Salomons, W., Forstner, U. (1984). Metals in the hydrocycle. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin.
- Salomons, W. (1995). Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, 52(1-2), 5-23.
- Santschi, P. H. (1988). Factors controlling the biogeochemical cycles of trace elements in fresh and coastal marine waters as revealed by artificial radioisotopes. *Limnology Oceanography*, 33(4), 848-866.
- Santschi, P. H., Lenhart, J. J., Honeyman, B. D. (1997). Heterogeneous processes affecting trace contaminant, distribution in estuaries: The role of natural organic matter. *Marine Chemistry*, 58(1-2), 99-125.
- Sañudo-Wilhelmy, S. A., Rivera-Duarte, I., Flegal, A. R. (1996). Distribution of colloidal trace metals in the San Francisco Bay Estuary. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60(24), 4933-4944.
- Sarin, M. M., Church, T. M. (1994). Behaviour of uranium during mixing in the Delaware and Chesapeake Estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 39(6), 619.
- Sauriau, P., Kang, C. (2000). Stable isotope evidence of benthic microalgae-based growth and secondary production in the suspension feeder cerastoderma edule (mollusca, bivalvia) in the Marennes-Oléron Bay. *Hydrobiologia*, 440, 317-329.
- Sauzay, G., Jeanneau, B., Gourlez, P. (1975). Etude des transferts sédimentaires en estuaire. Utilisation de traceurs radioactifs. Gironde, mai à novembre 1974 (TRAVAGIR). *Rapport DCA/SAPRA, CEN SACLAY*, 89p.
- Schäfer, J., Eckhardt, J., Berner, Z. A., Stüben, D. (1999). Time-dependent increase of traffic-emitted platinum-group elements (PGE) in different environmental compartments. *Environmental Science and Technology*, 33(18), 3166-3170.

- Schäfer, J., Blanc, G. (2002a). Relationship between ore deposits in river catchments and geochemistry of suspended particulate matter from six rivers in southwest France. *Science of the Total Environment*, 298(1-3), 103-118.
- Schäfer, J., Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Maneux, E., Etcheber, H. (2002b). Ten-year observation of the Gironde tributary fluvial system: Fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium. *Marine Chemistry*, 79(3-4), 229-242.
- Schmidt, S. (2004). Investigation of dissolved uranium content in the watershed of seine river (France). *Journal of Environmental Radioactivity*, 78(1), 1-10.
- Schropp, S. J., Graham Lewis, F., Windom, H. L., Ryan, J. D., Calder, F. D., Burney, L. C. (1990). Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. *Estuaries*, 13(3), 227-235.
- Sedlak, D. L., Phinney, J. T., Bedsworth, W. W. (1997). Strongly complexed Cu and Ni in wastewater effluents and surface runoff. *Environmental Science and Technology*, 31(10), 3010-3016.
- Sen, S. (2005). The characterization of vanadium boride coatings on AISI 8620 steel. *Surface and Coatings Technology*, 190(1), 1-6.
- Sever, L. E. (1975). Zinc and human development: A review. *Human Ecology*, 3(1), 43-57.
- Sharp, J.H. (1993). The dissolved organic carbon controversy: an update. *Oceanography*, 6, 45-50.
- Sharp, J.H., Culberson, C.H., Churchn T.M. (1982). The chemistry of the Delaware Estuary. *Limnology Oceanography*, 27, 1015-1028.
- Shiller, A. M., Boyle, E. A. (1987). Dissolved vanadium in rivers and estuaries. *Earth and Planetary Science Letters*, 86(2-4), 214-224.
- Shiller, A. M., Boyle, E. A. (1991). Trace elements in the Mississippi River delta outflow region: Behaviour at high discharge. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 55(11), 3241-3251.
- Shiller, A. M., Mao, L. (1999). Dissolved vanadium on the Louisiana shelf: Effect of oxygen depletion. *Continental Shelf Research*, 19(8), 1007-1020.
- Shine, J. P., Ika, R. V., Ford, T. E. (1995). Multivariate statistical examination of spatial and temporal patterns of heavy metal contamination in new bedford harbor marine sediments. *Environmental Science and Technology*, 29(7), 1781-1788.
- Sholkovitz, E. R. (1976). Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 40(7), 831-845.
- Simkiss, K., Taylor, M. G. (1995). Transport of Metals across Membranes. In *"Metal speciation and bioavailability in aquatic systems"*. A. Tessier et D. R. Turner, Wiley. 3: 2-39.
- Simpson, M. R. and. Oltmann, R. N (1990). An Acoustic Doppler Discharge-Measurement System, Proceedings of the Hydraulic Engineering. *National Conference*, 2, 903-908.
- Simpson, M. R., Oltmann, R. N. (1993). Discharge-measurement system using an acoustic doppler current profiler with applications to large rivers and estuaries. *US Geological Survey Water-Supply Paper*, 2395.
- Sioud, K. (1994). Transfert de métaux entre eaux et suspensions dans les estuaires. *Thèse de doctorat de 3ème cycle*, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées de Paris.
- Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517-568.

- Smith, J. T., Comans, R. N. J., Ireland, D. G., Nolan, L., Hilton, J. (2000). Experimental and in situ study of radiocaesium transfer across the sediment-water interface and mobility in lake sediments. *Applied Geochemistry*, 15(6), 833-848.
- Smith, K.J., Organo, C., León Vintró L., Mitchell, P.I. (2001). Evidence for the non-conservative behaviour of uranium in the Gironde Estuary (France) during low river discharge. In: J. d'Elbée and P. Prouzet, Editors, *Océanographie du Golfe de Gascogne, Actes de Colloques 31, VIIIth International Colloquium on the Oceanography of the Biscay Gulf, 4-6 April 2000, Biarritz*, Éditions Ifremer, pp. 297-302.
- SOGREAH DARAGON (2004). Etude Charente : rapport de mission, 174p.
- Soletchnik, P., Razet, D., Geairon, P., Faury, N., Gouletquer, P. (1997). Ecophysiology of maturation and spawning in oyster (*Crassostrea gigas*): Metabolic (respiration) and feeding (clearance and absorption rates) responses at different maturation stages. [Ecophysiologie de la maturation sexuelle et de la ponte de l'huître creuse *Crassostrea gigas*: Réponses métaboliques (respiration) et alimentaires (filtration, absorption) en fonction des différents stades de maturation] *Aquatic Living Resources*, 10(3), 177-185.
- Soletchnik, P., Faury, N., Razet, D., Gouletquer, P. (1998). Hydrobiology of the Marennes-Oléron Bay. seasonal indices and analysis of trends from 1978 to 1995. *Hydrobiologia*, 386(1-3), 131-146.
- Soletchnik, P., Le Moine, O., Faury, N., Razet, D., Geairon, P., Gouletquer, P. (1999). Summer mortality of the oyster in the bay marennes-oleron: Spatial variability of environment and biology using a geographical information system (GIS). [Mortalité de l'huître *Crassostrea gigas* dans le bassin de Marennes-Oleron: Etude de la variabilité spatiale de son environnement et de sa biologie par un système d'informations géographiques (SIG)] *Aquatic Living Resources*, 12(2), 131-143.
- Soli, N. E. (1980). Chronic copper poisoning in sheep. A review of the literature. *Nordisk Veterinaermedicin*, 32(2), 75-89.
- Sottolichio, A., Castaing, P. (1999). A synthesis on seasonal dynamics of highly-concentrated structures in the Gironde Estuary. *Comptes Rendus De l'Académie De Sciences - Serie Ila: Sciences De La Terre Et Des Planetes*, 329(11), 795-800.
- Steen, R. J. C. A., Van der Vaart, J., Hiep, M., Van Hattum, B., Cofino, W. P., Brinkman, U. A. T. (2001). Gross fluxes and estuarine behaviour of pesticides in the Scheldt estuary (1995-1997). *Environmental Pollution*, 115(1), 65-79.
- Strady, E. (2007). Comportements des éléments traces métalliques (V, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd et U) dans l'estuaire de la Gironde : estimation des flux net dissous. *Rapport de Diplôme d'Etude Supérieure*, Université Bordeaux 1, 30 p.
- Strickland, J.D. and T.R. Parsons (1997). A practical handbook of seawater analysis, 2nd ed. *Bull. Fish. Res. Bd. Can.* 167.
- Struski, C., Bacher, C. (2006). Preliminary estimate of primary production by phytoplankton in Marennes-Oléron Bay, France. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 66(1-2), 323-334.
- Sturgeon, R. E., Berman, S. S., Willie, S. N., Desauiniers, J. A. H. (1981). Preconcentration of trace elements from seawater with silica-immobilized 8-hydroxyquinoline. *Analytical Chemistry*, 53(14), 2337-2340.
- Sunda, W. G., Guillard, R.R. (1976). Relationship between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton. *Journal of Marine Research*, 34, 511-529.
- Sunda, W.G., Engel, D.W., Thuotte, R.M. (1979). Effect of chemical speciation on toxicity of cadmium to grass shrimp, *Palaemonetes pugio*: importance of free Cd ion. *Environmental Science and Technology*, 12, 409-13.
- Surfer 8, (2002) Surfer user's guide: contouring and 3D surface mapping for scientists and engineers.
- Swarzenski, P. W., McKee, B. A., Booth, J. G. (1995). Uranium geochemistry on the amazon shelf: Chemical phase partitioning and cycling across a salinity gradient. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59(1), 7-18.

- Szalay, A., Szilágyi, M. (1967). The association of vanadium with humic acids. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 31(1), 1-6.
- Szefer, P. (1990). Mass-balance of metals and identification of their sources in both river and fallout fluxes near Gdansk Bay, Baltic Sea. *Science of the Total Environment*, 95, 131-139.
- Tam, N. F. Y., Yao, M. W. Y. (1998). Normalisation and heavy metal contamination in mangrove sediments. *Science of the Total Environment*, 216(1-2), 33-39.
- Tang, D., Warnken, K. W., Santschi, P. H. (2002). Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Galveston Bay waters. *Marine Chemistry*, 78(1), 29-45.
- Ten Brummelhuis, P. G. J., Vos, R. J., Gerritsen, H. (2001). Skill assessment of SPM transport models using the adjoint technique. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 53(4), 569-580.
- Tessier, A. and Campbell, P.G.C. (1987). Partitioning of trace metals in sediments: relationships with bioavailability, *Hydrobiologia* 149, 43-52.
- Tessier, A., Couillard, Y., Campbell, P. G. C., Auclair, J. C. (1993). Modeling Cd partitioning in oxic lake sediments and cd concentrations in the freshwater bivalve *anodonta grandis*. *Limnology Oceanography*, 38(1), 1-17.
- Tessier, A., Turner, D.R. (1995). Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. Wiley, Chichester, p. 679.
- Tessier, D. (2002). Soil-an exchange and transfert medium. Consequences of soil use by humans: A French example. *Revue des Sciences de l'Eau*, 15, 9-26.
- Thouvenin, B., Le Hir, P., and Romana, L.A. (1994). Dissolved oxygen model in the Loire Estuary. In: K. Dyer and B. Orth, Editors, *Changes in Fluxes in Estuaries: Implications from Science to Management*, Olsen and Olsen, Fredensborg, 169-178.
- Tosiani, T., Loubet, M., Viers, J., Valladon, M., Tapia, J., Marrero, S., Yanes, C., Ramirez A. and Dupré, B. (2004). Major and trace elements in river-borne materials from the Cuyuni basin (southern Venezuela): evidence for organo-colloidal control on the dissolved load and element redistribution between the suspended and dissolved load, *Chemical Geology*, 305-334.
- Tournepiche, J.F. (1998). Géologie de la Charente. Histoire des terrains sédimentaires du nord du Bassin Aquitain. Angoulême, éd. du GERMA, musée des Beaux-Arts.
- Tovar-Sánchez, A., Sañudo-Wilhelmy, S. A., Flegal, A. R. (2004). Temporal and spatial variations in the biogeochemical cycling of cobalt in two urban estuaries: Hudson River estuary and San Francisco Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 60(4), 717-728.
- Trefy, J.H., Nelson, T.A., Trocine, R.P., Metz, S., Vetter, T.W. (1986). Trace metal fluxes through the Mississippi River delta system. *Rapp. P.-V. Réun. Cons. Int. Explor. Mer.* 186, 277-288.
- Turner, A., Millward, G. E., Bale, A. J., Morris, A. W. (1992). The solid-solution partitioning of trace metals in the southern north sea-in situ radiochemical experiments. *Continental Shelf Research*, 12(11), 1311-1329.
- Turner, A., Millward, G. E., Bale, A. J., Morris, A. W. (1993). Application of the KD concept to the study of trace metal removal and desorption during estuarine mixing. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 36(1), 1-13.
- Turner, A. (1996). Trace-metal partitioning in estuaries: Importance of salinity and particle concentration. *Marine Chemistry*, 54(1-2), 27-39.
- Turner, A., Nimmo, M., Thuresson, K. A. (1998). Speciation and sorptive behaviour of nickel in an organic-rich estuary (Beaulieu, UK). *Marine Chemistry*, 63(1-2), 105-118.

- Turner, A., Millward, G. E. (2000). Particle dynamics and trace metal reactivity in estuarine plumes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 50(6), 761-774.
- Turner, A. (2003). Salting out of chemicals in estuaries: Implications for contaminant partitioning and modelling. *Science of the Total Environment*, 314-316, 599-612.
- Turner, A., Millward, G. E., Le Roux, S. M. (2004). Significance of oxides and particulate organic matter in controlling trace metal partitioning in a contaminated estuary. *Marine Chemistry*, 88(3-4), 179-192.
- Turner, A., Martino, M. (2006). Modelling the equilibrium speciation of nickel in the Tweed estuary, UK: Voltammetric determinations and simulations using WHAM. *Marine Chemistry*, 102(3-4), 198-207.
- Unsworth, E. R., Jones, P., Cook, J. M., Hill, S. J. (2005). Uranium speciation in moorland river water samples: A comparison of experimental results and computer model predictions. *Journal of Environmental Monitoring*, 7(6), 559-567.
- Urban, J., Antonowicz-Juchniewicz, J., Andrzejak, R. (2001). Vanadium: Threat and hope. [Wanad--zagrozenia i nadzieje.] *Medycyna Pracy*, 52(2), 125-133.
- Vachet, R. W., Callaway, M. B. (2003). Characterization of Cu(II)-binding ligands from the Chesapeake Bay using high-performance size-exclusion chromatography and mass spectrometry. *Marine Chemistry*, 82(1-2), 31-45.
- Van den Berg, C. M. G., Khan, S. H., Daly, P. J., Riley, J. P., Turner, D. R. (1991). An electrochemical study of Ni, Sb, Se, Sn, U and V in the estuary of the Tamar. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 33(3), 309-322.
- Van der Sloot, H. A., Hoede, D., Wijkstra, J. (1985). Anionic species of V, As, Se, Mo, Sb, Te and W in the Scheldt and Rhine Estuaries and the Southern Bight (North Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 21(5), 633-651.
- Van Geen, A., Adkins, J. F., Boyle, E. A., Nelson, C. H., Palanques, A. (1997). A 120 yr record of widespread contamination from mining of the Iberian pyrite belt. *Geology*, 25(4), 291-294.
- Veillard, A., Pullman, B. (1965). Aspects de la structure électronique de la vitamine B12 et de ses analogues. *Journal of Theoretical Biology*, 8(2), 307-316.
- Viers, J., Roddaz, M., Filizola, N., Guyot, J., Sondag, F., Brunet, P., et al. (2008). Seasonal and provenance controls on Nd-Sr isotopic compositions of Amazon Rivers suspended sediments and implications for Nd and Sr fluxes exported to the Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(3-4), 511-523.
- Villaescusa, I., Bollinger, J. (2008). Arsenic in drinking water: Sources, occurrence and health effects (a review). *Re-Views in Environmental Science and Biotechnology*, 7(4 SPEC. ISS.), 307-323.
- Villar, J. C. E., Fraizy, P., Guyot, J. L., Galvez, J. J. O., Pombosa, R., Ronchail, J. (2006). Variability in discharge of the Peruvian Amazon. Paper presented at the (308) 424-429.
- Vos, R. J., Ten Brummelhuis, P. G. J., Gerritsen, H. (2000). Integrated data-modelling approach for suspended sediment transport on a regional scale. *Coastal Engineering*, 41(1-3), 177-200.
- Waalkes, M. P. (2003). Cadmium carcinogenesis. *Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 533(1-2), 107-120.
- Waeles, M., Riso, R. D., Maguer, J., Le Corre, P. (2004). Distribution and chemical speciation of dissolved cadmium and copper in the Loire Estuary and North Biscay continental shelf, France. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 59(1), 49-57.
- Waeles, M., Riso, R. D., Le Corre, P. (2005). Seasonal variations of cadmium speciation in the Penzé Estuary, NW France. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 65(1-2), 143-152.

- Walling, D. E., Webb, B. W. (1985). Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers: Some cautionary comments. *Marine Pollution Bulletin*, 16(12), 488-492.
- Warrick, J. A., Washburn, L., Brzezinski, M. A., Siegel, D. A. (2005). Nutrient contributions to the Santa Barbara channel, California, from the ephemeral Santa Clara River. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 62(4), 559-574.
- Webb, B. W., Phillips, J. M., Walling, D. E., Littlewood, I. G., Watts, C. D., Leeks, G. J. L. (1997). Load estimation methodologies for british rivers and their relevance to the LOIS RACS(R) programme. *Science of the Total Environment*, 194-195, 379-389.
- Weber, O., Jouanneau, J. M., Ruch, P., Mirmand, M. (1991). Grain-size relationship between suspended matter originating in the Gironde Estuary and shelf mud-patch deposits. *Marine Geology*, 96(1-2), 159-165.
- Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217-1232.
- Wehrli, B., Stumm, W. (1989). Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 53(1), 69-77.
- Wen, L., Santschi, P., Gill, G., Paternostro, C. (1999). Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: Importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase. *Marine Chemistry*, 63(3-4), 185-212.
- Wenbo, R., Zhenmin, G., Zhusen, Y., Taiyi, L. (2004). Geology and geochemistry of the Shangmanggang red clay-type gold deposit in West Yunnan, J Geochem Explor, 84, 105-125.
- Wewetzer, S. F. K., Duck, R. W., Anderson, J. M. (1999). Acoustic doppler current profiler measurements in coastal and estuarine environments: Examples from the Tay Estuary, Scotland. *Geomorphology*, 29(1-2), 21-30.
- Williams A.J. III. (1997). Historical overview: Current measurement technologies. *Sea Technology*, 38(6), 63-69.
- Windom, H. L., Smith Jr., R. G., Rawlinson, C. (1989). Particulate trace metal composition and flux across the south-eastern U.S. continental shelf. *Marine Chemistry*, 27(3-4), 283-297.
- Windom, H., Byrd, J., Smith, R., Hungspreugs, M., Dharmvanij, S., Thumtrakul, W. et Yeats P. (1991). Trace metal-nutrient relationships in estuaries. *Marine Chemistry*, 32, 177-194.
- Windom, H., Smith, R., Niencheski, F., Alexander, C. (2000). Uranium in rivers and estuaries of globally diverse, smaller watersheds. *Marine Chemistry*, 68(4), 307-321.
- Wolanski, E., Huan, N. N., Dao, L. T., Nhan, N. H., Thuy, N. N. (1996). Fine-sediment dynamics in the Mekong River estuary, Vietnam. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 43(5), 565-582.
- Woodin, M. A., Liu, Y., Neuberg, D., Hauser, R., Smith, T. J., Christiani, D. C. (2000). Acute respiratory symptoms in workers exposed to vanadium-rich fuel-oil ash. *American Journal of Industrial Medicine*, 37(4), 353-363.
- Yokoi, K., Tomisaki, T., Koide, T., van den Berg, C. M. G. (1995). Effective UV photolytic decomposition of organic compounds with a low-pressure mercury lamp as pretreatment for voltammetric analysis of trace metals. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 352(6), 547-549.
- Yokoi, K., Yakushiji, M., Hatanaka, M., Kubono, K., Koide, T. (1999). Novel photolytic decomposition method of organic compounds with a high output low-pressure mercury lamp for voltammetric trace metal analysis. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 365(4), 364-367.
- Zhang, H., Van Den Berg, C. M. G., Wollast, R. (1990). The determination of interactions of cobalt (II) with organic compounds in seawater using cathodic stripping voltammetry. *Marine Chemistry*, 28(4), 285-300.

- Zhang, J., Huang, W. W., Wang, J. H. (1994). Trace-metal chemistry of the Huanghe (Yellow River), China - examination of the data from in situ measurements and laboratory approach. *Chemical Geology*, 114(1-2), 83-94.
- Zhang, J. (1995). Geochemistry of trace metals from Chinese River/Estuary systems: An overview. *Estuarine, Coastal Shelf Science*, 41(6), 631-658.
- Zhang, J., Liu, C. L. (2002). Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China - weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54(6), 1051-1070.
- Zhang, Y. Y., Zhang, E. R., Zhang, J. (2008). Modeling on adsorption-desorption of trace metals to suspended particle matter in the Changjiang Estuary. *Environmental Geology*, 53(8), 1751-1766.
- Zhou, J.L., Liu, Y.P., Abrahams, P.W. (2003). Trace metal behaviour in the Conwy estuary, North Wales. *Chemosphere*. 51, 429-440.
- Zwolsman, J. J. G., Van Eck, G. T. M. (1999). Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt Estuary, southwest Netherlands. *Marine Chemistry*, 66(1-2), 91-111.
- Zwolsman, J. J. G., Van Eck, B. T. M., Van Der Weuden, C. H. (1997). Geochemistry of dissolved trace metals (cadmium, copper, zinc) in the Scheldt Estuary, southwestern Netherlands: Impact of seasonal variability. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61(8), 1635-1652.