N°d'ordre : 4285

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

Ecole Doctorale Sciences et Environnements

Par Melle Aurélie LARROSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Géochimie et Ecotoxicologie

Quantification et spatialisation de la contamination en éléments traces métalliques du système fluvio-estuarien girondin

---

Soutenue le 8 juillet 2011

Devant la commission d'examen formée de :

Mme Marina Coquery, Directrice de Recherche, Cemagref, Lyon	Rapporteur
M. Benoit Laignel, Professeur, Université de Rouen	Rapporteur
Mme Christine Bertier, Ingénieur EDF	Examinateur
M. Marc Desmet, Professeur, Université François Rabelais, Tours	Examinateur
M. Jacques Giraudeau, Directeur de Recherche, Université Bordeaux 1	Examinateur
M. Gérard Blanc, Professeur, Université Bordeaux 1	Co-directeur de thèse
Melle Alexandra Coynel, Maître de Conférences, Université Bordeaux 1	Co-directrice de thèse
M. Jörg Schäfer, Professeur, Université Bordeaux 1	Co-directeur de thèse

Remerciements

Le jury....

Je tiens à remercier vivement les membres de mon jury de soutenance : Madame Marina Coquery et Monsieur Benoît Laignel qui ont accepté de rapporter ce travail, Madame Christine Bertier et Messieurs Marc Desmet et Jacques Giraudeau qui ont accepté de l'examiner.

Mes 3 co-directeurs....

Ce sujet de thèse a été conçu par M. Gérard Blanc, M. Jörg Schäfer et Melle Alexandra Coynel du laboratoire EPOC de l'Université Bordeaux 1. Je leur suis reconnaissante de m'avoir confié ce projet et d'avoir accepté d'encadrer mes travaux pendant ces 4 années. A leur contact, j'ai pu me former et apprendre énormément sur le plan scientifique comme sur le plan personnel.

Je remercie, en particulier, Alexandra, l'ensemble de nos discussions scientifiques, psychologiques ou métaphysiques m'a permis de mener ce travail à son terme. Je maintiens cependant que, sans le Sud-Landes, vous, Ô Montois du Nord, ne seriez rien !

Les ingé et les chercheurs....

Je remercie chaleureusement l'ensemble des membres de l'équipe TGM-GEMA : Cécile, Hervé, Jean-Pierre, Gilbert et Lionel avec lesquels j'ai pu me former aux différentes techniques d'échantillonnage et d'analyses. Je les remercie pour leur disponibilité et leur investissement. Un merci particulier à JP pour sa présence sur l'ensemble de mes missions terrain, pour les repérages dans les marais, pour les litres d'eau centrifugés, enfin, et surtout, pour son soutien continu et nos discussions passionnées sur l'art culinaire !

Je tiens également à adresser mes remerciements aux chercheurs qui ont partagé avec moi leur expérience : Eric Maneux et la cellule GeoTransfert, Sabine Schmidt pour la carotte RIK'02 et les transferts de particules, Abdel Benaouda, Aldo Sottolichio et Patrice Castaing pour la modélisation hydro-dynamique sédimentaire, Rolland Lastennet pour les échanges d'eau nappes-estuaire et Henri Etcheber pour le COP, CIP, COD, CID, ses visites à 21h30 et ses origines basco-landaises !

Et les autres....

Un grand merci à toutes les personnes de l'UMR pour leur aide et leur gentillesse :

- mes collègues enseignants pour les années monitorat, Domi pour sa bonne humeur, Gérard et son granulomètre, Manu et sa granularité,....

- Cathy qui garde le sourire même quand je suis la 15ème personne à lui dire qu'il n'y a plus d'agrafes dans la photocopieuse ou qu'on se débrouille avec la perforeuse alors qu'on pense à la démonter entièrement pour mieux comprendre son fonctionnement !

- Nicole, Mireille et Marie-Odile pour tous les ordres de mission au dernier moment, les remboursements derniers délais, les stylos, les marqueurs et les élastiques !

- Jean-Michel et Hubert qui ont subi ma totale incompréhension du fonctionnement interne de mon ordinateur.... comment ça j'ai 12 anti-virus ????

- Georges pour sa gentillesse et pour le badminton du samedi (et là, il est moins gentil... j'vous aurai prévenu !)

Les collègues….

- Ceux qui sont juste passés par-là : Corine et Laetitia à qui je dois mes plus gros fous rires, Marine, la bretonne pur beurre au sucre roux, Lisa et les Haribo qui n'existent pas en France, Aude et le combat gagné sur les BDSIG, Eléna l'espagnole voyageuse,…

- Ceux qui sont restés plus longtemps : Emilie, heureusement qu'il y avait de l'Agua de Sevilla parce que la seiche…, Ha, notre p'tite vietnamienne, Aurélia, ma prof de monitorat, Yuliya ou l'attente interminable , Ana « bah, mais qu'est-ce que tu me dis ? », Thibaut, le seul à connaître la différence entre Takahata et Miyasaki ! Marie-Lise dite Ananas-Eglantine-Doudou… , Aurélie Lan. adepte des chansons à texte, Loïc dans la catégorie des vannes-pause-café, Samuel, catégorie des « quand même », Laurie « 3ème année mais pas frustrée » comment ça y'à plus de chocolat ?
et mes geeks-poulets-surfeurs préférés : Flo et Benjamin !

- La team des 4ème année : Pierre-Pol le Grand, Maxime et Nicolas… avec beaucoup d'autodérision (PhDComics en témoigne) et toujours le sourire !

Enfin, les coloc de bureau devenus mes plus grands supporters : Marion : girl power, fighting spirit, positive attitude & goulash ! Sab, Naïg, Matt et Mric : les grands frères et sœurs de thèse, y'à beaucoup de vous dans tout ça ! Et Laurent, skatteur, surfeur, rockeur, docteur…c'est bon, arrête ! J'ai beaucoup trop de choses à vous reprocher, dans le désordre : la cuisine de maman, Francis Cabrel, les trottoirs gelés de Lyon, Scrubs, la crêperie de la Seyne, la Compagnie Créole, le soutien sans faille à Dimitri, le comique de répétition, Mozinor, Bear Grylls et Ben & Jerry's… sans vous, c'est sûr, ça aurait été moins bien !

Un grand merci aux non chercheurs pour finir….

Je voudrais terminer ces remerciements par tous ceux qui n'ont jamais trop compris ce que je faisais à Bordeaux…si, je le sais !

En premier, l'équipe toulousaine, enfin pour moitié, car avec certains on se croisait déjà y'à …10 ans sur Pau…. Vivement septembre qu'on soit tous réunis !
A cette équipe, je joins ma grande DESU qui a commencé avec moi la « Recherche »! On a quand même bien rigolé avec nos poissons.

Et puis, il y a les anciens, encore plus anciens ! Eux, je dois les remercier pour tout ce qui restera à jamais : les marmottes summer-parties, le peanut butter, Shakira « International », la pastèque et le compost, Mellow Yellow, les mèches rouges, les anecdotes de Victor, les légendaires « je suis chafouin et vous m'agacez » et tous ces moments hallu_cinants qu'on partage en permanence !

Je termine par ma famille, au sens large, pour leur soutien inconditionnel, parce qu'ils me font rire, parce qu'on mange pendant des heures, parce qu'ils se plaignent que je ne sois jamais là. Merci à ma frangine aussi à l'autre bout de l'océan. L'aboutissement de ces années de travail, c'est pour beaucoup à mes parents que je le dois. Merci de votre patience et de votre confiance. Hé, ça y est, c'est fini !

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 23

CHAPITRE I : LES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT ET CONTEXTE DE LA POLLUTION POLY-METALLIQUE DU BASSIN VERSANT DE LA GIRONDE 31

I. Introduction 31

II. Sources et transferts des ETM 32

II.1. Sources naturelles et anthropiques des ETM 32

II.2. Transfert des ETM vers le milieu aquatique 36

II.3. Niveaux de concentrations des ETM dans l'environnement 38

III. Caractéristiques générales des ETM étudiés 40

III.1. Présentation des ETM étudiés 40
III.1.1. Antimoine-Sb 40
III.1.2. Argent-Ag 40
III.1.3. Arsenic-As 41
III.1.4. Cadmium-Cd 41
III.1.5. Chrome-Cr 42
III.1.6. Cobalt-Co 42
III.1.7. Cuivre-Cu 43
III.1.8. Mercure-Hg 43
III.1.9. Molybdène-Mo 44
III.1.10. Nickel-Ni 44
III.1.11. Plomb-Pb 44
III.1.12. Thorium-Th 44
III.1.13. Uranium-U 45
III.1.14. Vanadium-V 45
III.1.15. Zinc-Zn 46

III.2. Toxicité des ETM et concentrations de référence 46

IV. Description de la zone d'étude : le bassin versant de la Gironde 51

IV.1. Contexte géomorphologique régional 51

IV.2. Climatologie et hydrologie régionale 53

IV.3. Apports hydriques et flux sédimentaires issus du bassin versant 54

IV.4. Caractéristiques hydro-morphologiques de l'estuaire de la Gironde 62

IV.5. Sources des ETM dans le bassin versant de la Gironde 66
IV.5.1. Contamination des organismes aquatiques 66
IV.5.2. Apports naturels en ETM dans le bassin versant de la Gironde 69
IV.5.3. Apports anthropiques en ETM dans le bassin versant de la Gironde 70
IV.5.4. Contamination en ETM de l'estuaire de la Gironde 73
IV.5.4.a. Flux des ETM à l'entrée de l'estuaire 73

IV.5.4.b. Réactivité intra-estuarienne 77
IV.5.4.c. Flux des ETM expulsés en zone littorale 81
V. Conclusion 84
CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES 87
I. Introduction 87
II. Prélèvement et conditionnement des échantillons 87
II.1. Phase dissoute 88
II.2. Matières en suspension 88
II.3. Sédiment 89
III. Méthodes analytiques 90
III.1. Caractérisation physico-chimique des eaux 90
III.2. Concentrations en matières en suspension 90
III.3. Alcalinité totale 90
III.4. Matière organique 91
III.4.1. Carbone organique et inorganique dissous 91
III.4.2. Carbone organique particulaire 92
III.4.3. Chlorophylle a et phéopigments 92
III.5. Granulométrie 93
III.6. Extraction des métaux 93
III.6.1. Extraction des métaux de la matrice saline par extraction sur phase solide 93
III.6.2. Attaque totale des phases particulaires 94
III.6.3. Attaque de la fraction potentiellement biodisponible des phases particulaires 95
III.7. Dosage des ETM par ICP-MS 95
III.8. Dosage du mercure particulaire par spectrométrie d'absorption atomique 98
III.9. Dosage de Al, Fe et Mn par spectrométrie d'absorption atomique 99
III.10. Dosage des espèces de As en solution (AsIII/AsV) par spectrométrie d'absorption atomique 100
IV. Conclusion 100
CHAPITRE III : CONTAMINATION EN ETM DES SEDIMENTS DE L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE 105
I. Introduction 105
II. Estimation des enrichissements en ETM 106
II.1. Choix de l'élément normalisant 106
II.2. Choix du matériel de référence 107
II.2.1. Présentation de la carotte RIK02 108

II.2.2. Datation et taux de sédimentation 109
II.2.3. Profils de concentrations métalliques 110

III. Contamination des sédiments de surface de l'estuaire de la Gironde par les ETM 119

III.1. Stratégie d'échantillonnage et analyses 119
III.1.1. Stratégie d'échantillonnage 119
III.1.2. Analyses des données 121

III.2. Concentrations en ETM des sédiments de surface de l'estuaire de la Gironde 123
III.2.1. Validation de la base de données 123
III.2.2. Contamination des sédiments de surface de la Gironde par les 8 ETM prioritaires 127
III.2.2.a. Résumé des principaux résultats 127
III.2.2.b. Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment 128
III.2.2.c. Contamination des sédiments estuariens et comparaison avec les normes de qualité environnementale 158
III.2.3. Contamination des sédiments de surface de la Gironde pour les autres éléments : Ag, Co, Mo, Sb, U et V 159
III.2.3.a. Quantification et distribution spatiale des concentrations 159
III.2.3.b. Facteurs d'enrichissement 162
III.2.3.c. Stocks totaux et stocks remobilisables 163
III.2.3.d. Toxicité de Ag, Co, Mo, Sb, U et V 164

IV. Conclusion 166

CHAPITRE IV : CONTAMINATION EN ETM DES SEDIMENTS DES COURS D'EAU AFFLUENTS DE L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE 171

I. Introduction 171

II. Zone d'étude et méthodologie 172

II.1. Les bassins versants affluents de l'estuaire 172
II.2. Stratégie d'échantillonnage 174
II.3. Les roches du substratum 175
II.3.1. Géologie locale 175
II.3.2. Roches échantillonnées 175
II.4. Analyse statistique des données 176

III. Caractérisation de la typologie des bassins versants 177

IV. Caractérisation des sédiments de fond 182

IV.1. Granularité 182
IV.2. Variabilité des éléments majeurs 184

IV.3. Teneurs en ETM 188
IV.4. Facteurs de contrôle des concentrations en ETM 193
IV.5. Evaluation de la toxicité potentielle du cocktail d'ETM 198
IV.6. Enrichissement en ETM 200
IV.6.1. Choix du matériel de référence 200
IV.6.2. Variabilité spatiale des enrichissements en ETM 203
IV.7. Estimation de la contribution anthropique aux enrichissements en ETM. 208
V. Impact de l'agglomération bordelaise sur la qualité des cours d'eau péri-urbains 212
V.1. Zone d'étude : l'Eau Bourde et la Jalle de Blanquefort 212
V.2. Concentrations des ETM sur les cours d'eau péri-urbains 213
V.3. Facteurs d'enrichissement et origine des anomalies 216
VI. Conclusion 220
CHAPITRE V : GEOCHIMIE DES EAUX DE BASSINS VERSANTS AFFLUENTS DE L'ESTUAIRE A OCCUPATION DES SOLS CONTRASTEE 225
I. Introduction 225
II. Intérêts stratégiques et description des deux bassins médocains 226
II.1. Présentation de la zone d'étude 226
II.2. Stratégie d'échantillonnage 231
III. Composition géochimique des eaux 233
III.1. Concentrations en ETM 238
III.2. Partition des ETM sur les chenaux étudiés 244
III.3. Variations temporelles des concentrations en ETM 246
III.3.1. Méthodologie : stratégie d'échantillonnage, analyses et normes de qualité environnementale 246
III.3.2. Evolution temporelle des concentrations dissoutes 247
III.3.3. Evolution temporelle des concentrations particulaires 255
III.3.4. Evaluation de la qualité des eaux 266
III.4. Flux en ETM exportés vers l'estuaire 268
III.4.1. Estimation des flux hydriques des bassins versants médocains 268
III.4.2. Flux en ETM 270
IV. Evolution spatiale des concentrations en ETM sur les chenaux médocains 274
IV.1. Evolution des paramètres physico-chimiques sur le chenal de la Calupeyre en juin 2008 274
IV.2. Evolution des concentrations en ETM sur le chenal de la Calupeyre en juin 2008 277

IV.3. Evolution des paramètres physico-chimiques sur le chenal du Gua en juin 2008 284
IV.4. Evolution des concentrations en ETM sur le chenal du Gua en juin 2008 287
V. Conclusion 294

CHAPITRE VI : LIXIVIATION DES ETM A PARTIR DE SOLS AGRICOLES 299
I. Introduction 299
II. Composition chimique des sols agricoles étudiés 300
II.1. Prélèvement et conditionnement des échantillons 300
II.2. Teneurs en ETM 302
III. Transfert sol/système aquatique des ETM 306
III.1. Méthodologie 306
III.2. Désorption des ETM 307
IV. Simulation de vieillissement des particules 314
IV.1. Méthodologie 314
IV.2. Evolution des paramètres physico-chimiques 314
IV.3. Evolution des concentrations en ETM 315
IV.3.1. Cas de Co 317
IV.3.2. Cas de Cu 320
IV.3.3. Comparaison avec les données du suivi 323
V. Désorption des ETM par remise en eau des zones de marais 324
VI. Conclusion 328

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 333

ANNEXES 377

LISTE DES FIGURES

Figure I- 1 : Estimations des émissions atmosphériques des ETM dues à l'activité volcanique à l'échelle globale, d'après Hinkley et al. (1999). 33

Figure I- 2 : Représentation schématique des facteurs d'accroissement de la mobilité des ETM en fonction des variations de pH et des conditions redox dans les sols et les sédiments (d'après Förstner, 1987). 38

Figure I- 3 : Profils de concentrations en Cd dissous en ng/l en surface (○) et au fond (●) et des concentrations en MES en mg/l en fonction de la salinité dans l'estuaire de la Gironde (modifié d'après Dabrin et al., 2009). 42

Figure I- 4: Relation entre la performance (P : croissance, fécondité, survie) et les concentrations des éléments traces métalliques (C_{ETM}) dans l'alimentation des animaux (d'après Walker et al., 1996) pour les oligo-éléments A et pour les éléments non essentiels B. 47

Figure I- 5 : Schématisation du principe général du Système d'Evaluation de la Qualité des cours d'Eau (Agences de l'Eau, modifié d'après IFREMER). 50

Figure I- 6: Topographie de la France métropolitaine et limites du bassin versant de la Gironde. 51

Figure I- 7 : Carte des formations géologiques affleurantes du bassin versant de la Gironde. 52

Figure I- 8: Réseau hydrographique du bassin versant de la Gironde (BDCarthage). 54

Figure I- 9 : Evolution de l'indice NAO entre 1950 et 2010 (données National Oceanic and Atmospheric Administration, USA) 55

Figure I- 10: Variations de l'index NAO (NOAA, USA, 2010) et des débits moyens annuels à l'entrée de l'estuaire de la Gironde en m3/s entre 1972 et 2009 (BD Hydro, 2010). 56

Figure I- 11 : Evolution des débits annuels en km^3 des 3 tributaires majeurs de l'estuaire de la Gironde entre 1999 et 2009. 57

Figure I- 12 : Contributions relatives des 3 tributaires majeurs au débit moyen annuel de l'estuaire de le Gironde entre 1972 et 2009 (données BDHydro). 58

Figure I- 13 : Evolution des flux annuels de MES en Mt des 3 tributaires majeurs de l'estuaire de la Gironde entre 1999 et 2009. 61

Figure I- 14 : Carte de l'estuaire de la Gironde 63

Figure I- 15: Evolution des faciès sédimentaires de l'estuaire de la Gironde entre 1969 et 1999, modifié d'après Kapsimalis et al. (2004). 65

Figure I- 16 : A) Trajectoires des particules expulsées de l'estuaire de la Gironde vers la vasière Ouest-Gironde et le Pertuis de Maumusson (modifié d'après Castaing, 1981), B) Localisation des vasières littorales (modifié d'après Allen et Castaing, 1977). 66

Figure I- 17 : Concentrations en Cd en mg/kg p.s. dans les huîtres de l'estuaire de la Gironde entre 1979 et 2008 (données Ifremer, 2009). Le seuil maximum admissible pour la consommation humaine est de 5 mg/kg p.s., les concentrations supérieures à ce seuil sont représentées en orange. 68

Figure I- 18: Carte du réseau hydrographique du bassin versant de la Gironde et localisation des principaux gisements miniers (symboles des éléments) et de l'usine de traitement du minerai de Zn (étoile rouge) modifié d'après Schäfer et Blanc (2002). 69

Figure I- 19: Occupation des sols du bassin versant de la Gironde, données Corine Land Cover 2000. 72

Figure I- 20 : Evolution des flux annuels en ETM dissous (blanc) et particulaire (gris) en t/an à l'entrée de l'estuaire de la Gironde entre 1999 et 2009. Les flux de Ag et Sb reportés correspondent aux flux mesurés sur la Garonne (Ag repris de Lanceleur et al., sous presse). 74

Figure I- 20 suite : Evolution des flux annuels en ETM dissous (blanc) et particulaire (gris) en t/an à l'entrée de l'estuaire de la Gironde entre 1999 et 2009. Les flux de Ag et Sb reportés correspondent aux flux mesurés sur la Garonne (Ag repris de Lanceleur et al., sous presse). 75

Figure I- 21 : Evolutions des concentrations en As dissous (<0,2 µm et <0,02 µm) sur la Garonne à La Réole entre 1999 et 2005. Les zones grisées correspondent aux périodes estivales durant lesquelles les concentrations en As dissous augmentent (modifié d'après Masson et al., 2007). 77

Figure I- 22 : Droite de dilution théorique et processus d'addition et de soustraction pour un élément plus concentré en milieu marin (A) et plus concentré en milieu fluvial (B). 78

Figure I- 23 : Schéma conceptuel récapitulatif des processus affectant As, Cd, Cu, Mo, Sb, U et V dans l'estuaire fluvial de la Gironde (modifié d'après Masson, 2007). 79

Figure I- 24 : Exemples des comportements observés dans la gradient de salinité de l'estuaire pour Cu, U et Co, d'après Dabrin, 2009..... 79

Figure I- 25 : Flux bruts dissous (barres blanches) et particulaires (barres noires) apportés par la Garonne et la Dordogne et flux nets dissous labiles (barres grisées) expulsés dans la zone littorale par l'estuaire de la Gironde pour la période 2001-2007 pour Cd, V, U, Cu, Ni et Co (d'après Dabrin, 2009). 82

Figure II- 1 : Protocole d'échantillonnage, de conditionnement et d'analyse de la fraction dissoute..... 101

Figure II- 2: Protocole d'échantillonnage, de conditionnement et d'analyse des matières en suspension. 102

Figure II- 3 : Protocole d'échantillonnage, de conditionnement et d'analyse des sédiments. 102

Figure III- 1 : Relation entre les concentrations en Al et les concentrations en Th en mg/kg dans 85 échantillons de sédiments de l'estuaire de la Gironde. 107

Figure III- 2 : Localisation de la carotte RIK02 au large de l'embouchure de l'estuaire de la Gironde (modifié d'après Schmidt et al., 2005)..... 109

Figure III- 3 : Profils en ^{210}Pb en excès et ^{137}Cs en fonction de la profondeur pour la carotte RIK02. Les points noir en ^{210}Pb ont été retenus pour le calcul du taux de sédimentation (Schmidt et al., 2005). 110

Figure III- 4 : Profils de concentrations en ETM (mg/kg) en fonction du temps dans les sédiments de la vasière Ouest-Gironde. 111

Figure III- 5 : Localisation des carottes sur le Lot à Cajarc en aval du bassin versant de Decazeville (en rouge), sur la Garonne à Bordeaux et de la carotte RIK02 au niveau de la vasière littorale. 112

Figure III- 6 : Historique de l'activité industrielle sur le bassin de Decazeville et mise en relation des enregistrements de la contamination en Cd dans une carotte sédimentaire prélevée à Cajarc sur le Lot (Audry et al., 2004a), dans une carotte sédimentaire prélevée à Bordeaux sur la Garonne (Jouanneau et al., 1999) et dans la carotte RIK02 prélevée en zone littorale (cette étude). 113

Figure III- 7 : Profils des concentrations en ETM normalisées par Th dans la carotte RIK02. Les pointillés rouges correspondent aux années 1950 et 1987, les pointillés noirs correspondent au rapport moyen ETM/Th mesuré entre 1920 et 1940..... 115

Figure III- 8 : A : Localisation de la carotte D et B : Distribution verticale de U particulaire en mg/kg (modifié d'après Chaillou et al., 2002). 116

Figure III- 9: Localisation des points de prélèvement des sédiments de surface (0-10 cm) dans l'estuaire de la Gironde, PK : point kilométrique en km depuis Bordeaux. 120

Figure III- 10: Variogrammes du cadmium et du cuivre réalisés sous Surfer®. 122

Figure III- 11 : Influence des paramètres d'anisotropie lors de l'interpolation des concentrations..... 122

Figure III- 12 : Etapes de la réalisation d'une cartographie métallique par analyse des données grâce aux géostatistiques et représentation des résultats sous système d'informations géographiques..... 123

Figure III- 13 : Relation entre les quantiles des concentrations en ETM des échantillons de sédiments prélevés en 1998-1999 et des échantillons prélevés en 2007. Pour chaque ETM, les valeurs du 1er décile, du 1er quartile, de la médiane, de la moyenne, du 3ème quartile et du 9ème décile sont présentés. La droite en pointillés correspond à la droite 1:1..... 124

Figure III- 14 : Relations entre les concentrations en As, Cd, Co et Pb et les concentrations en Th en mg/kg pour des échantillons prélevés en 1998-1999, en 2005 et en 2007..... 126

Figure III- 15 : **Figure 1:** Map of the sampling sites in the Gironde Estuary, South West France. The Gironde watershed is limited by the Massif Central (MC) at the east and by the Pyrenean mountains (P) at the south. Kilometric point (KP) = distance (km) from the city of Bordeaux. 131

Figure III- 16 : **Figure 2:** Spatial distribution of median grain size (MGS, µm) and spatial distribution of normalizer element Th expressed in mg/kg..... 137

Figure III- 17 : **Figure 3:** Spatial distribution of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn in surface sediments of the Gironde Estuary expressed in mg/kg. 140

Figure III- 18 : **Figure 4:** A) Proportion of the surface sediments enriched for each trace element, B) Spatial distribution of enrichment factors (EF) for As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. 144

Figure III- 19 : **Figure 5:** Spatial distribution of mean ERM quotient indices for the surface sediments of the Gironde Estuary. 149

Figure III- 20: Distribution spatiale des concentrations en Ag, Co, Mo, Sb, U et V en mg/kg dans les sédiments de surface de l'estuaire de la Gironde. 161

Figure III- 21: Enrichissement des sédiments de surface de l'estuaire pour Ag, Co, Mo, Sb, U et V. 162

Figure III- 22: Distribution spatiale des facteurs d'enrichissement pour Ag, Co, Mo, Sb, U et V dans les sédiments de surface de l'estuaire de la Gironde. 163

Figure IV- 1 : Localisation de la zone d'étude. A : Localisation des prélèvements de sédiments, B : Occupation des sols d'après CorineLandCover2000, C : Nature du substratum (L. Londeix, communication personnelle) et localisation des prélèvements de roches, D : Aléas à l'érosion d'après les données de INRA (GISSOL). 173

Figure IV- 2 : Système de portes et d'écluses sur des chenaux de la zone des marais Nord-Médoc. 174

Figure IV- 3 : Exemples des typologies rencontrées au niveau de la zone d'étude. A : bassin versant situé en rive gauche dans la zone des marais, B : Bordeaux, C : falaises calcaires des bassins versants au nord de la rive droite. 177

Figure IV- 4 : Représentation des pourcentages d'occupation des sols. A) Proportions par rapport à la surface totale pour les 3 sous-ensembles géographiques. B) Proportions par catégories. L'occupation des sols établie d'après la base de données Corine Land Cover 2000 a été découpée en 6 catégories : les Zones Urbaines et Industrielles (ZUI), les Terres Agricoles (TA), les zones viticoles (V), les Prairies (P), les Forêts (F) et les Zones Humides (ZH). 178

Figure IV- 5 : Modèle arborescent pour le calcul de l'aléa à l'érosion dans le cas de parcelles de cultures permanente, d'après Le Bissonnais et al., 2002. 181

Figure IV- 6 : Répartition des fractions granulométriques dans les sédiments bruts des 57 bassins versants. 182

Figure IV- 7 : Répartition des fractions granulométriques dans les sédiments tamisés à 63 µm des 57 bassins versants. 183

Figure IV- 8 : Concentrations en Fe et en Mn en g/kg et en carbone organique et inorganique particulaire en % (♦). La zone grisée correspond à l'intervalle de prédiction à 80% des concentrations mesurées sur l'ensemble des sites (centile 10% : pointillés noirs, centile 90% : ligne continue noire)..... 187

Figure IV- 9 : Concentrations en Ag, As, Cd, Co et Cr en mg/kg (♦) et comparaison avec les seuils TEC (pointillés rouge) et PEC (ligne continue rouge, MacDonald et al., 2000). La zone grisée correspond à l'intervalle de prédiction à 80% des concentrations mesurées sur l'ensemble des sites (centile 10% : pointillés noirs, centile 90% : ligne continue noire). 189

Figure IV- 10 : Concentrations en Cu, Hg, Mo, Ni et Pb en mg/kg (♦) et comparaison avec les seuils TEC (pointillés rouge) et PEC (ligne continue rouge, MacDonald et al., 2000). La zone grisée correspond à l'intervalle de prédiction à 80% des concentrations mesurées sur l'ensemble des sites (centile 10% : pointillés noirs, centile 90% : ligne continue noire). 190

Figure IV- 11 : Concentrations en Sb, Th, U, V et Zn en mg/kg (♦) et comparaison avec les seuils TEC (pointillés rouge) et PEC (ligne continue rouge, MacDonald et al., 2000). La zone grisée correspond à l'intervalle de prédiction à 80% des concentrations mesurées sur l'ensemble des sites (centile 10% : pointillés noirs, centile 90% : ligne continue noire). 191

Figure IV- 12: Analyses en composante principale des concentrations en ETM et des paramètres d'occupation du sols, d'aléas à l'érosion et de nature du subtratrum. Légende : D50 : taille du grain médian, ZUI : Zones urbaines et industrielles, TA : Terres arables, Vi : Vignobles, P : prairies, F : Forêt, ZH : Zones humides, A0 : Aléa à l'érosion nul, A1 : aléa très faible, A2 : aléa faible, A3 : aléa moyen, A4 : aléa fort, A5 :aléa très fort ; Mio : Miocène, Oli : Oligocène, Eoc : Eocène, Cré : Crétacé. 195

Figure IV- 13: Relation entre le mean-PEC-Quotient et la fréquence d'apparition de signes de toxicité pour les sédiments d'eau douce (d'après MacDonald et al., 2000)..... 198

Figure IV- 14: Probabilité d'occurrence d'une toxicité du cocktail des 8 ETM prioritaires envers les organismes aquatiques pour les bassins versants affluents de l'estuaire de la Gironde. 199

Figure IV- 15 : Comparaison des facteurs d'enrichissement en As obtenus pour différents matériaux de référence. A : niveau géochimique de référence du bassin versant de la Gironde, B : roches calcaires du substratum, C : roches sédimentaires carbonatées (Turekian et Wedepohl, 1961). 201

Figure IV- 16 : Normalisation des concentrations en ETM dans les sédiments de la zone d'étude par les concentrations des roches calcaires du substratum (Sed/Calcaires), de la croûte continentale (Sed/UCC) et des niveaux géochimiques de référence de la Gironde (Sed/RefGironde). 202

Figure IV- 17: Facteurs d'enrichissement en ETM pour les bassins versants intra-estuariens. 204

Figure IV- 17 suite: Facteurs d'enrichissement en ETM pour les bassins versants intra-estuariens. 205

Figure IV- 18 : Contributions anthropiques en % aux enrichissements en ETM mesurés sur les bassins versants intra-estuariens..... 211

Figure IV- 19 : Profils longitudinaux sur la Jalle de Blanquefort (JB) et sur l'Eau Bourde (EB), localisation des villes. 213

Figure IV- 20 : Evolution spatiale des concentrations en ETM en mg/kg dans les sédiments de l'Eau Bourde et de la Jalle de Blanquefort en février 2010. 215

Figure IV- 21 : Facteurs d'enrichissement en Ag, Cd, Cu, Mo, Pb et Zn mesurés dans les sédiments de l'Eau Bourde et de la Jalle de Blanquefort en février 2010. Pour des raisons de lisibilité, la position des figurés correspondant aux stations JB3, JB4 et JB5 a été modifiée.217

Figure IV- 22 : Localisation des principales activités potentiellement émettrices des ETM au niveau de l'Eau Bourde et de la Jalle de Blanquefort (données BASIAS, BRGM et Lyonnaise des Eaux, 2010). 218

Figure V- 1 : Présentation de la zone d'étude. A : Localisation des bassins versants, B : Occupation des sols (modifiée d'après CorineLandCover 2000), C : Nature du substratum (L. Londeix, communication personnelle) et localisation des prélèvements de roches, D : Aléas à l'érosion (GISSOL, INRA). 227

Figure V- 2 : Occupation des sols des bassins versants de la Calupeyre et du Gua (d'après CorineLandCover, 2000). 228

Figure V- 3 : Géologie du substratum des bassins versants de la Calupeyre et du Gua (données L. Londeix). 229

Figure V- 4 : Evolution des précipitations (mm), de la température moyenne journalière (°C) et dates de prélèvement au niveau de la station de Pauillac entre janvier 2008 et février 2009 (Données Météo France). 230

Figure V- 5: Schématisation du fonctionnement de l'ouvrage permettant la régulation du niveau d'eau dans le marais de Reysson, station C8 sur le bassin versant de la Calupeyre (d'après données Eaucéa, 2009). 230

Figure V- 6 : Localisation des stations du suivi mensuel. 231

Figure V- 7 : Localisation des sites de prélèvements (ronds noirs), des principales villes (ronds rouges) et des activités potentiellement émettrices d'ETM (carrés, données BASIAS).Variation temporelle de la qualité des eaux des bassins médocains..... 233

Figure V- 8 : Evolution des paramètres physico-chimiques sur le chenal de la Calupeyre (station C7) et sur le chenal du Gua (station G16) entre février 2008 et janvier 2009. A) pH et concentration en oxygène dissous en mg/l, B) Salinité et conductivité en mS/cm, C) Température de l'air et température de l'eau en °C et potentiel d'oxydo-réduction, Eh, en mV. Les concentrations en MES en mg/l sont reportées en grisé..... 237

Figure V- 9 : Comparaison des gammes de concentrations en ETM dissous mesurées à l'exutoire de la Calupeyre (station C7) et à l'exutoire du Gua (station G16). Les éléments sur fond bleu présentent des concentrations plus fortes sur la Calupeyre. Les éléments sur fond rouge présentent des concentrations plus fortes sur le Gua. 238

Figure V- 10 : Comparaison des gammes de concentrations en ETM particulaires mesurées à l'exutoire de la Calupeyre (station C7) et à l'exutoire du Gua (station G16). 242

Figure V- 11 : Logarithmes décimaux des coefficients de partition (Kd) des ETM de la Calupeyre et du Gua..... 245

Figure V- 12 : Distribution du log (Kd) en fonction de la charge en particules (MES en mg/l) pour Pb, Mo et Cd sur le Gua..... 246

Figure V- 13 : Evolution des concentrations en Co, Ni et U dissous sur le chenal de la Calupeyre entre février2008 et janvier 2009. Les ronds blancs correspondent à la station C7 et les losanges noirs à la station C8. Les fonds colorés correspondent aux classes de qualité du SEQ-Eau, bleu : très bonne qualité, vert : bonne qualité, jaune : qualité passable, orange : mauvaise qualité (Paragraphe III.3). 248

Figure V- 14 : Evolution des concentrations en As, Cu et Th dissous sur le chenal du Gua entre février2008 et janvier 2009. Les carrés blancs correspondent à la station G6, les ronds gris à la station G16 et les losanges noirs à la station G18. Les fonds colorés correspondent aux classes de qualité du SEQ-Eau, bleu : très bonne qualité, vert : bonne qualité, jaune : qualité passable, orange : mauvaise qualité (Paragraphe III.3)..... 249

Figure V- 15 : Evolution des concentrations en Th dissous en ng/l à l'exutoire du bassin versant de la Garonne (La Réole, données non publiées) et à la station G6 du bassin versant amont du Gua et comparaison avec les débits de la Garonne en m^3/s mesurés à La Réole... 250

Figure V- 16 : Proportions des éléments transportés dans les fractions sableuses, dans les matières en suspension et sous forme dissoute <0,2 µm (fraction soluble) pour a) des rivières peu chargées en matière organique (Oubangui, Lobaye, Zaire, Kasai, Congo) et b) les rivières chargées en matière organique (i.e. « Black Rivers », Likouala et Sangha), d'après Dupré et al., 1996..... 251

Figure V- 17 : Evolution des concentrations en Pb et en Th dissous en ng/l sur le profil réalisé en juin 2008 sur le chenal du Gua..... 252

Figure V- 18 : Relation entre les concentrations en Pb dissous (ng/l) et A) les concentrations en COD (mg/l) et B) les concentrations en COP (%) lors du profil réalisé sur le chenal du Gua en juin 2008..... 252

Figure V- 19 : Relations entre la pluviométrie cumulée à 7 jours (en mm) et les concentrations en Cu dissous (en ng/l) sur le chenal de la Calupeyre..... 253

Figure V- 20 : Schéma synthétique d'évolution temporelle des concentrations dissoutes en ETM sur les bassins médocains. 255

Figure V- 21 : Evolution des concentrations en As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Th et V particulaires sur le chenal de la Calupeyre entre février 2008 et janvier 2009. Les ronds blancs correspondent à la station C7 et les losanges noirs à la station C8. Les fonds colorés correspondent aux classes de qualité du SEQ-Eau, bleu : très bonne qualité, vert : bonne qualité, jaune : qualité passable, orange : mauvaise qualité.Les lignes pointillées correspondent aux seuils TEC et les tirets aux seuils PEC. 256

Figure V- 22 : Evolution des concentrations en Ag, Cd et Mo particulaires sur le chenal de la Calupeyre entre février 2008 et janvier 2009. Les ronds blancs correspondent à la station C7 et les losanges noirs à la station C8. Les fonds colorés correspondent aux classes de qualité du SEQ-Eau, bleu : très bonne qualité, vert : bonne qualité, jaune : qualité passable, orange : mauvaise qualité. Les lignes pointillées correspondent aux seuils TEC et les tirets aux seuils PEC (Paragraphe III.3). 257

Figure V- 23 : Relations entre la pluviométrie cumulée à 7 jours (en mm) et le rapport Cu/Th particulaire sur le chenal de la Calupeyre. 260

Figure V- 24 : Evolution des concentrations en U particulaire sur le chenal de la Calupeyre entre février 2008 et janvier 2009. Les ronds blancs correspondent à la station C7 et les losanges noirs à la station C8. 261

Figure V- 25 : Evolution des concentrations en As, Sb, Th, U et V particulaires sur le chenal du Gua entre février 2008 et janvier 2009. Les carrés blancs correspondent à la station G6, les ronds gris à la station G16 et les losanges noirs à la station G18. Les fonds colorés correspondent aux classes de qualité du SEQ-Eau, bleu : très bonne qualité, vert : bonne qualité, jaune : qualité passable, orange : mauvaise qualité. Les lignes pointillées correspondent aux seuils TEC et les tirets aux seuils PEC (Paragraphe III.3)..... 263

Figure V- 26 : Evolution des concentrations en Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn particulaires en mg/kg sur le chenal du Gua entre février 2008 et janvier 2009. Les carrés blancs correspondent à la station G6, les ronds gris à la station G16 et les losanges noirs à la station G18. Les fonds colorés correspondent aux classes de qualité du SEQ-Eau, bleu : très bonne qualité, vert : bonne qualité, jaune : qualité passable, orange : mauvaise qualité. Les lignes pointillées correspondent aux seuils TEC et les tirets aux seuils PEC (Paragraphe III.3). 264

Figure V- 27 : Profils synthétiques pour le chenal du Gua des ETM particulaires d'origine lithogéniques (Groupe I) et des ETM potentiellement apportés dans le milieu (Groupe II). 265

Figure V- 28 : Pourcentages des concentrations en ETM particulaires supérieures aux seuils TEC/PEC par élément pour le chenal de la Calupeyre (à gauche, n=22) et pour le chenal du Gua (à droite, n=33). 266

Figure V- 29 : Evolution des débits reconstitués pour le chenal de la Calupeyre et pour le chenal du Gua (m^3/s), des précipitations (mm, station de Pauillac Météo France) et dates des prélèvements entre février 2008 et janvier 2009. 269

Figure V- 30 : Flux en ETM (kg/an) sur les bassins versants de la Calupeyre et du Gua pour l'année 2008. 271

Figure V- 31 : Evolution des paramètres physico-chimiques sur le chenal de la Calupeyre lors de la campagne de juin 2008. Les concentrations en matières en suspension en mg/l sont représentées en grisé..... 275

Figure V- 32 : Variations des caractéristiques du chenal de la Calupeyre entre la zone amont du marais (A), le marais (B) et la station située la plus en aval (C) et localisation des prélèvements..... 277

Figure V- 33 : Evolution des concentrations en As, Cd et Ni dissous (ng/l) sur le chenal de la Calupeyre en juin 2008. Les concentrations sont reportées en fonction de la distance en km depuis l'amont du bassin (station C1). 278

Figure V- 34 : A) Localisation des espèces de As dissoutes dans le diagramme Eh-pH des espèces aqueuses de As dans le système As-O_2-H_20 à 25°C et à une pression d'un bar en conditions abiotiques. B) Transformations des espèces de As dissous en conditions biotiques sans limitation de sels nutritifs (MMA : monométhylarsenic, DMA : diméthylarsenic, modifié de Hellweger et al., 2003). 281

Figure V- 35 : A) Evolution des concentrations en ng/l en As dissous total, As inorganique (As III et As V), et B) Evolution des concentrations en chlorophylle a en µg/l et carbone organique dissous en mg/l sur le chenal de la Calupeyre en juin 2008. 282

Figure V- 36 : Evolution des paramètres physico-chimiques sur le chenal du Gua lors de la campagne de juin 2008. Les concentrations en matières en suspension en mg/l sont représentées en grisé. 285

Figure V- 37 : Variations des caractéristiques du chenal du Gua entre la zone amont du marais (A), le marais (B) et la station située la plus en aval (C, Port de Saint-Vivien-de-Médoc) et localisation des prélèvements. 287

Figure V- 38 : Evolution des concentrations en As, Mo et Th dissous en ng/l sur le chenal du Gua en juin 2008. Les concentrations sont reportées en fonction de la distance en km. 288

Figure V- 39 : A) Evolution des concentrations en ng/l en As dissous total et As dissous inorganique (AsIII et AsV), B) Evolution des concentrations en chlorophylle a en µg/l et en COD en mg/l sur le chenal du Gua en juin 2008. 290

Figure V- 40 : Relation entre les concentrations en AsIII (ng/l) et A) les concentrations en COD (mg/l) et B) les concentrations en chlorophylle a (µg/l) mesurées sur le chenal du Gua en juin 2008. 291

Figure V- 41 : Synthèse des comportements des ETM dissous sur les bassins versants de la Calupeyre et du Gua et localisation des apports ponctuels (O). 292

Figure VI- 1 : Schéma de synthèse des expérimentations réalisées sur les sols du bassin versant de la Calupeyre. 300

Figure VI- 2 : Localisation des parcelles correspondant aux sols échantillonnés (Fond de carte IGN). 301

Figure VI- 3 : Nature des substrats au niveau du marais de Reysson (Chenal de la Calupeyre), données ADAR Nord-Médoc. 302

Figure VI- 4 : Gammes de concentrations en ETM en mg/kg retrouvées dans les sols naturels français (hors sols urbains et industriels, n=1110, Baize, 2000) et concentrations en ETM dans les 3 sols du bassin de la Calupeyre. La gamme de concentrations retrouvées dans les sols ordinaires est représentée en gris, les seuils maximaux observés pour des sols présentant des anomalies naturelles modérées sont représentées en tirets fins et en tirets épais pour les anomalies naturelles maximales (Baize, 2000). Le Sol 1 est représenté en carré blanc, le Sol 2 en rond noir et le Sol 3 par une croix. 303

Figure VI- 5 : Evolution des paramètres physico-chimiques (pH, Eh, conductivité, oxygène dissous) dans les solutions de lixiviation (eau ultrapure, eau fluviale) lors de l'expérimentation de 48h. 308

Figure VI- 6 : Evolution des concentrations en ETM dissous en ng/l après 10 minutes, 24 heures et 48 heures de lixiviation dans de l'eau ultrapure et dans de l'eau du chenal «eau fluviale»(MES=20 g/l, n=3), * : pas de valeur (contamination probable). 310

Figure VI- 7 : Evolution des concentrations en Pb et Th dissous en ng/l après 10 minutes, 24 heures et 48 heures de lixiviation dans l'eau fluviale (MES=20 g/l, n=3). 311

Figure VI- 8 : Synthèse des comportements des ETM lors de la lixiviation de 48 heures dans de l'eau fluviale (MES=20 g/l)..... 312

Figure VI- 9 : Evolution des paramètres physico-chimiques (pH, Eh, conductivité, oxygène dissous) lors de l'expérimentation de lixiviation de 576 heures**.** 315

Figure VI- 10 : Pourcentages des ETM désorbés en fonction du temps pour la lixiviation de 24 jours (MES=100 mg/l et n=3). 316

Figure VI- 11 : Evolution des concentrations en Co en ng/l en fonction du temps. 317

Figure VI- 12 : Phases d'adsorption de Co sur les particules en fonction du temps. 318

Figure VI- 13 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de Co sur les particules de sol mises en solution dans de l'eau naturelle filtrée. Première phase de réaction<6 heures et deuxième phase de réaction 6-576 heures. 319

Figure VI- 14 : Evolution des concentrations en Cu dissous désorbé des particules de sol en ng/l en fonction du temps. 320

Figure VI- 15 : Phases de désorption de Cu sur les particules en fonction du temps. 320

Figure VI- 16 : Modélisation des cinétiques de désorption de Cu sur les particules de sol mises en solution dans de l'eau naturelle filtrée. Phase I entre 0 et 6 heures, Phase II entre 6 et 144 heures et Phase III entre 144 et 576 heures. 321

Figure VI- 17 : Carte des zones inondables au niveau du marais de Reysson en aval du bassin versant de la Calupeyre. Zone rouge : terrains exposés à des risques élevés. Zone jaune : terrains potentiellement inondables. (Plan de Prévention des Risques d'Inondation, Commune de Saint-Seurin de Cadourne, 2003). 325

Figure VI- 18 : Concentrations en Cd, Co, Cu, Ni, U et V en ng/l dans la solution témoin (blanc) et dans les solutions après 24 heures de lixiviation des particules des 3 sols étudiés (solution de salinité 15, concentration en particules de 20 g/l). Les écart-types correspondent aux 3 réplicats. La ligne pointillée correspond à la moyenne observée durant le suivi annuel à la station C7. 326

Figure VI- 19 : Taux de désorption des particules de sol après 24 heures de lixiviation à 20 g/l dans un mélange eau de mer/eau ultrapure (50/50, v/v). 327

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I- 1 : Teneurs moyennes (mg/kg) en éléments traces métalliques de différentes roches de la croûte terrestre (Kabata-Pendias et Pendias, 1992). 32

Tableau I- 2 : Estimations des émissions atmosphériques naturelles et anthropiques des ETM pour le milieu des années 1990 (en 10^3 t/an), modifié d'après Pacyna et Pacyna (2001)..... 33

Tableau I- 3 : Emissions mondiales en ETM dans l'atmosphère par catégories d'activités anthropiques en t/an pour le milieu des années 1990, modifié d'après Pacyna et Pacyna (2001). 34

Tableau I- 4 : Concentrations typiques des ETM dans la croûte terrestre (mg/kg), dans les MES des rivières mondiales, gammes de concentrations mesurées dans les sols français et gammes de concentrations mesurées dans les sols français présentant des anomalies naturelles. 39

Tableau I- 5 : Exemples de concentrations de références applicables aux eaux de surface (faiblement calcaires) et aux sédiments pour les ETM 49

Tableau I- 6 : Valeurs des coefficients des limites de classes (Probst, 1983) et estimations des limites de classes en m^3/s pour l'estuaire de la Gironde. Dmi : débit moyen interannuel en m^3/s. 56

Tableau I- 7 : Flux prédits sur l'Isle à partir de différentes régressions (linéaire, puissance, exponentielle, polynomiale d'ordre 2 et polynomiale d'ordre 3) et erreur sur les flux cumulés pour la période 1999-2002. 59

Tableau I- 8 : Flux prédits sur la Dordogne à partir de différentes régressions (linéaire, puissance, exponentielle, polynomiale d'ordre 2 et polynomiale d'ordre 3) et erreur sur les flux cumulés pour la période 1999-2002..... 60

Tableau I- 9 : Concentrations maximales admises dans les coquillages destinés à la consommation humaine (CE 466/2001 et CE 221/2002) et Norme de Qualité Environnementale pour le biote (2008/105/CE). 67

Tableau I- 10 : Références utilisées dans la synthèse des flux en ETM entrant dans l'estuaire. 73

Tableau I- 11 : Synthèse des comportements et processus affectant les ETM dans le gradient salé de l'estuaire de la Gironde 80

Tableau I- 12 : Addition de Cd, Co, Cu, Ni, Mo et U en t/an depuis le compartiment sédimentaire (crème de vase + sédiment superficiel) vers la colonne d'eau et processus contrôlant ces additions, d'après Robert (2003)..... 81

Tableau II- 1: Blancs et rendements de l'extraction des métaux sur phase solide de deux eaux certifiées (DigiSep Bleu, SCP Science). 94

Tableau II- 2 : Limites de détection des ETM par dosage ICP-MS pour le modèle Thermo X7 avec les cônes dissous et particulaires..... 96

Tableau II- 3 : Justesse et reproductibilité du dosage des ETM par ICP-MS (valeur moyenne, n =~184) estimées par l'analyse du standard dissous SLRS-4 (eau de rivière). 96

Tableau II- 4 : Justesse et reproductibilité (valeurs moyennes, n=10) du dosage des ETM par ICP-MS après attaque totale des phases particulaires estimées par l'analyse des matériaux certifiés de référence IAEA 405 (sédiment estuarien), IAEA 356 (sédiment marin) et NCS DC

78301 (sédiment de rivière). L'IC 95% correspond à l'intervalle de confiance à 95% des concentrations mesurées donné par l'organisme certificateur. 97

Tableau II- 5 : Longueur d'onde de la source de rayonnement pour les dosages par FAAS des éléments Fe, Mn et Al et limites de détection, justesses et reproductibilité estimées. 99

Tableau III- 1 : Comparaison des bruits de fond régionaux et des concentrations moyennes en ETM de la croûte continentale. 118

Tableau III- 2 : Dates et nombre de prélèvements de sédiment de surface effectués lors des campagnes réalisées entre 1998 et 2007. 119

Tableau III- 3 : **Table 1:** Metal recovery in certified sediments (IAEA 356, NCS DC 78301) 133

Tableau III- 4 : **Table 2:** Summary statistics of selected characteristics of the Gironde Estuary sediments and comparisons with other sediments and Sediment Quality Guideline values.. 136

Tableau III- 5 : **Table 3:** Correlation matrix of median grain size parameters and surface sediment trace element concentrations in the Gironde Estuary. 141

Tableau III- 6 : Comparaisons des concentrations moyennes en As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn dans les sédiments estuariens à différentes normes de qualité environnementale (Niveaux GEODE, Niveaux CEDEX, SQG). 158

Tableau III- 7 : Synthèse des principaux résultats et des références utilisées lors de l'étude des concentrations en As, Co, Mo, Sb, U et V dans les sédiments de surface de l'estuaire de la Gironde. 160

Tableau III- 8 : Matrice des corrélations entre As, Co, Mo, Sb, U, V et la taille du grain médian D(50)..... 160

Tableau IV- 1 : Hiérarchisation des 44 nomenclatures utilisées dans la base de données CorineLandCover (2000) et nomenclatures retenues dans le cadre de cette étude : rouge : Zones Urbaines et Industrielles (ZUI), orange : Terres Agricoles (TA), violet : zones Viticoles (V), jaune : Prairies (P), vert : Forêts (F) et bleu : Zones Humides (ZH) 179

Tableau IV- 2: Synthèse des variables descriptives des bassins versants riverains de l'estuaire de la Gironde en % de l'aire totale de la zone d'étude (2785 km²). 180

Tableau IV- 3: Composition en ETM (mg/kg), en Fe et Mn (g/kg), carbone organique (%) et carbone inorganique (%) des sédiments des bassins versants intra-estuariens et comparaison avec des sédiments de bassins versants régionaux et des sédiments de référence. 186

Tableau IV- 4 : Résultats de l'analyse en composante principale : pourcentage de variance expliquée par chaque composante et coefficient de corrélation entre les concentrations en ETM et les facteurs (les coefficients de corrélation >|0,50| sont reportés en gras). Légende : D50 : taille du grain médian, ZUI : Zones urbaines et industrielles, TA : Terres agricoles, Vi : Vignobles, P : prairies, F : Forêt, ZH : Zones humides, A0 : Aléa à l'érosion nul, A1 : aléa très faible, A2 : aléa faible, A3 : aléa moyen, A4 : aléa fort, A5 : aléa très fort ; Mio : Miocène, Oli : Oligocène, Eoc : Eocène, Cré : Crétacé. 194

Tableau IV- 5: Composition en ETM (mg/kg) des calcaires régionaux et comparaison avec d'autres roches calcaires..... 200

Tableau IV- 6 : Concentrations en ETM dans les fertilisants minéraux apportés aux sols en Midi-Pyrénées (d'après Bur, 2008). 206

Tableau IV- 7 : Concentrations en ETM en mg/kg mesurées sur les cours d'eau de l'agglomération bordelaise et facteurs d'enrichissement (les valeurs >3 correspondant à des enrichissements modérés à sévères sont grisées). 214

Tableau V- 1: Caractéristiques des variables climatiques affectant les bassins versants du suivi (Calupeyre : station de Pauillac et Gua : station de Vendays-Montalivet, données MétéoFrance) 229

Tableau V- 2: Variabilité des paramètres physico-chimiques mesurés dans les eaux des chenaux échantillonnés mensuellement sur la période février 2008-janvier 2009 (n=11 pour chacune des stations). 235

Tableau V- 3 : Synthèse des concentrations en ETM dissous (ng/l) sur la Calupeyre (C7-C8) et sur le Gua (G6-G16-G18) pour l'année 2008 (n=11 pour chacune des stations) et comparaisons avec des cours d'eau régionaux (a : Dabrin, 2009 ;b : Masson, 2007 ;c : N'Guessan, 2009 ; e : Lanceleur et al., sous presse) et avec la moyenne des rivières mondiales (Gaillardet et al., 2003). 239

Tableau V- 4 : Synthèse des concentrations en ETM particulaires (mg/kg) sur la Calupeyre (C7-C8) et sur le Gua (G6-G16-G18) pour l'année 2008 et comparaisons avec des cours d'eau régionaux (a : Dabrin, 2009 ; b : Masson, 2007 ; c : N'Guessan, 2009 ; e : Lanceleur et al., sous presse) et avec la moyenne des rivières mondiales (Viers et al., 2009). 243

Tableau V- 5 : Coefficients de corrélation (n=22, p<0,05 en gras) entre les concentrations en ETM particulaires mesurées sur le chenal de la Calupeyre..... 259

Tableau V- 6 : Coefficients de correlation (n=33, p<0,05 en gras) entre les concentrations en ETM particulaires mesurées sur le chenal du Gua. 262

Tableau V- 7 : Comparaisons des flux spécifiques en ETM en kg/km²/an pour différents bassins versants régionaux (a : Dabrin, 2009 ; b : Point et al., 2007; c : données non publiées; d : Idlafikh et al., 1995). 272

Tableau V- 8 : Coefficients de corrélation (n=8, p<0,05 en gras) entre les concentrations en ETM dissous et les paramètres physico-chimiques des eaux du chenal de la Calupeyre en juin 2008. 279

Tableau V- 9 : Coefficients de corrélation (n=8, p<0,05 en gras) entre les concentrations en ETM dissous des eaux du chenal de la Calupeyre en juin 2008. 280

Tableau V- 10 : Coefficients de corrélation (n=8, p<0,05 en gras) entre les concentrations en ETM particulaires mesurées sur le profil longitudinal du chenal de la Calupeyre en juin 2008. 283

Tableau V- 11 : Coefficients de corrélation (n=10, p<0,05 en gras) entre les concentrations en ETM dissous et les paramètres physico-chimiques des eaux du chenal du Gua en juin 2008. 288

Tableau V- 12 : Coefficients de corrélation (n=10, p<0,05 en gras) entre les concentrations en ETM dissous des eaux du chenal du Gua en juin 2008. 289

Tableau V- 13 : Coefficients de corrélation (n=18, p<0,05 en gras) entre les concentrations en ETM particulaires mesurées sur le profil longitudinal du chenal du Gua en juin 2008. 293

Tableau VI- 1 : Concentrations en ETM en mg/kg dans les sols étudiés et comparaisons avec les concentrations moyennes mesurées dans les sols naturels français et dans les sols cultivés français (Programme ASPITET, Baize, 2000). 304

Tableau VI- 2 : Concentrations totales ($HF+HCl+HNO_3$) en Cu en mg/kg dans les horizons de surface de sols viticoles. 305

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'eau est la ressource la plus utilisée par l'Homme sur Terre. Indispensable au développement de la vie, elle fait l'objet d'attentions grandissantes et d'un nombre croissant de lois, décrêts ou projets destinés à sauvegarder ou restaurer sa bonne qualité et ainsi à pérenniser son usage par l'Homme. La directive 2000/60/CE du parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établit un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. L'eau y est définie non pas comme « *un bien marchand mais comme un patrimoine qu'il faut protéger, défendre et traiter comme tel* ». L'objectif ultime de cette directive consiste à assurer l'élimination de substances dangereuses prioritaires et à atteindre des concentrations qui soient proches des **niveaux de fond** pour les substances présentes naturellement dans les environnements aquatiques.

L'eau constitue également un vecteur privilégié du transport des substances issues des continents vers les océans (Förstner, 2008 ; Förstner et Salomons, 2008). Ces flux de matières vont transiter dans les systèmes hydrologiques jusqu'aux estuaires, zones propices à l'accumulation et à la sédimentation des particules. Situés à l'interface continent-océan, les estuaires sont identifiés comme des « eaux de transition », i.e. masses d'eaux de surface à proximité des embouchures de rivières, qui sont partiellement salines en raison de leur proximité d'eaux côtières, mais qui sont influencés par des courants d'eau douce. Ces milieux dynamiques sont délimités, en amont, par l'influence de la marée dynamique.

Les variations hydrologiques importantes subies par ces systèmes entraînent le développement de gradients physico-chimiques (salinité, densité, turbidité) qui auront une influence majeure sur la transformation/dégradation des particules issues des bassins versants. Les contaminants potentiellement associés à ces particules sont susceptibles d'augmenter leur disponibilité dans ces systèmes très réactifs (Turner et Millward, 2002 ; Hatje et al., 2003). Or, les estuaires, qui sont le siège d'un développement économique et démographique importants, sont de plus en plus impactés par les activités humaines (pêche, activités portuaires, conchyliculture, industries, tourisme, loisirs aquatiques, ...). **La qualité des eaux de ces systèmes est donc menacée et de nombreux environnements estuariens apparaissent fortement contaminés par les polluants issus des bassins versants (Ex. Escaut, Rhône, Seine, Gironde).** Cette contamination a des conséquences écologiques (contamination du réseau trophique), mais aussi sanitaires et socio-économiques (interdiction de la pêche et de la consommation des produits halieutiques).

Dans ce contexte, l'objectif majeur de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, 2000/60/CE) est d'atteindre un « **bon état écologique des masses d'eau pour 2015** ». Ce bon état est atteint lorsque l'état écologique et l'état chimique sont considérés comme bons. L'état écologique d'une masse d'eau fait référence à la qualité de la structure et du fonctionnement des écosystèmes aquatiques associés à cette masse d'eau. L'état chimique fait référence aux concentrations en polluants. Afin que l'état soit qualifié de bon, il faut que les concentrations en polluants, i.e. substances susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes, ne dépassent pas les **normes de qualité environnementales**.

Les définitions rappelées ci-dessus et reprises du texte de loi (2000/60/CE) mettent en évidence la difficulté à caractériser l'état écologique d'un écosystème en prenant en compte l'ensemble des paramètres physiques, biologiques et chimiques de l'écosystème ainsi que des polluants qui y sont retrouvés. De plus, des termes importants apparaissent tels que « niveaux de fond » ou « normes de qualité environnementales » faisant référence respectivement aux concentrations retrouvées dans le milieu dans des conditions non perturbées (sans pollution anthropique) et aux concentrations seuils au-delà desquelles des effets néfastes pour les organismes vivants sont attendus. Ces concentrations, indispensables pour la caractérisation de l'état d'un écosystème, sont très variables suivant les écosystèmes et ne constituent généralement que des limites indicatives qui se doivent d'être discutées et validées au cas par cas pour chacune des substances recherchées.

Les éléments traces métalliques font partie des contaminants considérés comme des substances dangereuses et/ou prioritaires au regard de la DCE (2000/60/CE). Ils constituent une classe de contaminants à part du fait de leur présence naturelle sur terre et de leur incapacité à être dégradés dans le milieu. Ce sont des micropolluants persistents qui peuvent être bioaccumulés dans les organismes vivants (Amiard et al., 2007). Leur toxicité varie en fonction de leur nature, leur forme chimique, leur affinité pour les phases particulaires du milieu et leur intéraction physiologique avec les organismes vivants (Walker et al., 1996 ; Ettajani et al., 2001 ; Durrieu et al., 2005 ; Shenkin, 2008 ; Strachan et al., 2010).

L'estuaire de la Gironde, dans le sud-ouest de la France, reçoit les eaux de ~15% du territoire métropolitain. Il constitue un modèle de terrain unique pour de nombreuses études en hydrodynamique sédimentaire, en géochimie, en biologie et en écotoxicologie (Sottolichio et al., 1999, Lobry et al., 2003 ; Audry et al., 2007a, b ; Béguer et al., 2008, Dabrin et al., 2009 ; Strady et al., 2009). Cet estuaire, le plus vaste de la façade atlantique, est considéré comme le plus propre d'Europe (Lobry et al., 2003 ; Durrieu et al., 2005). Paradoxalement, il

fait l'objet d'une interdiction relative à la production, la récolte et la consommation des huîtres en raison d'une contamination des bivalves par le cadmium (Boutier, 1981). Cet élément trace métallique, hautement toxique, est issu d'une ancienne zone industrielle de raffinage du minerai de zinc située 350 km en amont de l'estuaire dans le bassin du Lot (Jouanneau et al., 1993 ; Lapaquellerie et al., 1995 ; Blanc et al., 1999 ; Coynel et al., 2009). Cette source de contamination, révélée dès le début des années 80, a fait l'objet de nombreuses études qui ont mis en évidence une contamination de l'ensemble du continuum Lot-Garonne-Gironde-zone littorale pour plusieurs éléments (e.g. cadmium, cuivre, plomb, zinc, mercure, Audry et al., 2004a ; Audry et al., 2004b ; Schäfer et al., 2006 ; Castelle et al., 2007 ; Dabrin et al., 2009). La contamination des bivalves estuariens est encore avérée à l'heure actuelle et la capacité de stockage des contaminants sur les particules au sein du bassin versant amont de la Gironde a été démontrée (IFREMER, 2009 ; Audry et al., 2004a, Audry et al., 2010). Ces contaminants sont relargués vers la colonne d'eau et transportés vers l'aval du bassin jusqu'à l'estuaire lors d'évènements climatiques extrêmes (crue cinquantenale, Coynel et al., 2007) ou lors de l'aménagement des cours d'eaux (e.g. gestion de la navigation fluviale, opérations de dévasage, extraction de matériaux..., Robert et al., 2004 ; Audry et al., 2004b ; Audry et al., 2007a). **Il s'agit donc de l'illustration parfaite de l'influence des activités humaines sur les bassins versants et de leurs conséquences sanitaires et socio-économiques à long terme sur différentes échelles spatiale et temporelle.**

Dans le contexte de la Directive Cadre sur l'Eau, l'estuaire de la Gironde ainsi que les bassins versants définis par des cours d'eau dont les exutoires sont situés sur les rives de l'estuaire font partie du **Schéma d'Aménagement et de Gestion de l'Eau « Estuaire de la Gironde et Milieux associés »**(SAGE Estuaire). Du fait de la présence de grands migrateurs (anguilles, lamproies) et de zones de frayères et de nourrisserie, l'estuaire et ces bassins affluents présentent une sensibilité biologique forte. Dans un même temps, la contamination poly-métallique du système entraîne une qualité des eaux « mauvaise ». **Un des enjeux du SAGE Estuaire est de localiser les territoires présentant des risques de non atteinte du bon état écologique pour 2015 en identifiant et en quantifiant les subtances problématiques.** La planification des actions à mettre en œuvre pour atteindre un bon état futur des masses d'eau concernées reste cependant limitée par la faiblesse ou l'absence de données pour un certain nombre de paramètres, notamment les concentrations en éléments traces métalliques.

Ce travail de thèse, soutenu par le Réseau de Recherche Littorale Aquitain (RRLA) et la Région Aquitaine, a été motivé par le double constat de la contamination avérée du continuum fluvio-estuarien girondin et du manque d'informations sur les niveaux de contamination en éléments traces métalliques dans certains compartiments de l'estuaire de la Gironde et dans certains écosystèmes qui y sont associés. Les objectifs scientifiques de ce travail ont été de:

- quantifier et spatialiser la contamination en éléments traces métalliques dans les sédiments de surface de l'estuaire de la Gironde

- réaliser une première analyse de la contamination en éléments traces métalliques des sédiments des bassins versants affluents de l'estuaire de la Gironde et afin d'identifier des anomalies et des sources potentielles de contamination en éléments traces métalliques

- analyser l'évolution temporelle durant une année (2008-2009) des concentrations en éléments traces métalliques à l'exutoire de bassins versants affluents de l'estuaire et déterminer les facteurs de contrôle à l'origine de ces variations.

- tester l'impact de différents scenarii de gestion des zones de marais du Médoc sur le potentiel de relargage des éléments traces métalliques.

L'ensemble des travaux menés pendant ces 3 années sont regroupés sous la forme de 5 chapitres.

- le premier chapitre est une description synthétique des sources et du comportement des éléments traces métalliques dans le milieu naturel. Ce chapitre présentera également la zone d'étude, le bassin versant et l'estuaire de la Gironde, pour laquelle seront décrites les principales caractéristiques géomorphologiques et hydrologiques. Enfin, nous réaliserons une synthèse bibliographique des connaissances sur les sources des éléments traces métalliques dans ce bassin ainsi que sur le comportement et la réactivité des éléments traces métalliques dans le système fluvio-estuarien girondin.

- le deuxième chapitre sera destiné à présenter l'ensemble des méthodes analytiques et des traitements mis en œuvre pour mesurer les concentrations en éléments traces métalliques dans les différentes matrices environnementales.

- Le troisième chapitre répondra au premier objectif de cette thèse. Nous déterminerons les concentrations géochimiques régionales de référence associées au bassin

versant de la Gironde, assimilées aux niveaux de fond. Des cartographies de la distribution des concentrations métalliques dans les sédiments de surface permettront d'analyser la répartition spatiale de la contamination pour l'ensemble de l'estuaire et de définir les facteurs d'enrichissment et les stocks métalliques. Les résultats obtenus pour les huit éléments traces métalliques prioritaires (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn) font l'objet d'une publication dans la revue Applied Geochemistry (Larrose et al., 2010).

- Le quatrième chapitre s'intéressera aux bassins versants affluents de l'estuaire et permettra de répondre au deuxième objectif scientifique de cette étude. L'analyse des concentrations en éléments traces métalliques des sédiments de fond, prélevés à l'exutoire de 57 cours d'eau, permettra de proposer une première évaluation des gammes de concentrations retrouvées dans ces systèmes encore peu étudiés. En parallèle, nous définirons, sous système d'informations géographiques, une caractérisation typologique des différents bassins en terme d'occupation des sols, de sensibilité à l'érosion et de nature du substratum. Le couplage des informations typologiques et des analyses géochimiques nous amènera à identifier les facteurs de contrôle expliquant la répartition spatiale et à localiser les bassins présentant des anomalies géochimiques.

- Le cinquième chapitre dressera le bilan du suivi mensuel réalisé sur deux bassins versants affluents de l'estuaire sélectionnés pour leur typologie contrastée (bassins viticole et sylvicole). L'analyse de la variabilité temporelle des concentrations dissoutes et particulaires en éléments traces métalliques mesurées à l'exutoire de ces bassins nous permettra de décrire le comportement des différents éléments. Une campagne ponctuelle renseignera la variabilité spatiale des concentrations en éléments traces métalliques sur les chenaux drainant ces bassins et permettra de localiser les sources potentielles de contamination.

- Dans le dernier chapitre, des expérimentations de lixiviations de particules de sols viticoles et agricoles seront réalisées afin de **décrire les processus de transfert des ETM des bassins versants vers les systèmes aquatiques**. Ces expérimentations viseront à simuler les processus affectant les ETM lors de leur transfert sur le bassin : intempérie, ruissellement, transport dans le chenal et lors des changements du milieu intervenant pour différents scénarii de gestion des bassins : remise en eau des zones de marais, submersion ou rupture de digues lors de tempêtes.

Enfin, les résultats obtenus dans le cadre de ces travaux de thèse seront repositionnés à l'échelle de l'estuaire de la Gironde afin de proposer un bilan des pressions affectant le fonctionnement de l'estuaire au regard des éléments traces métalliques (flux entrants, flux exportés, remobilisation des sédiments intra-estuariens et apports latéraux).

CHAPITRE I :

LES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT ET CONTEXTE DE LA POLLUTION POLY-METALLIQUE DU BASSIN VERSANT DE LA GIRONDE

Chapitre I : Les éléments traces métalliques dans l'environnement et contexte de la pollution poly-métallique du bassin versant de la Gironde

I. Introduction

Les éléments chimiques dont la concentration moyenne dans la croûte terrestre est inférieure à 0,1% constituent les éléments traces. L'ensemble des éléments traces représente 0,6% des concentrations totales des constituants de la croûte terrestre ; ils sont opposés aux 12 éléments majeurs crustaux (Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, Ti, P, Mn, S, Ba ; Baize, 1997). La majorité des éléments traces appartiennent à la famille chimique des métaux et métalloïdes, ce sont les **éléments traces métalliques**. Désignés par l'abbréviation ETM, et couramment qualifiés de « métaux lourds », ils présentent des intérêts écologiques, biologiques et économiques divers et certains d'entre eux sont toxiques pour l'homme et son environnement (Walker et al., 1996 ; Shenkin, 2008 ; Strachan et al., 2010).

Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier les éléments traces métalliques suivants : argent, arsenic, cadmium, cobalt, cuivre, chrome, mercure, molybdène, nickel, plomb, antimoine, thorium, uranium, vanadium et zinc. Ils ont été sélectionnés pour leur toxicité et leur contamination connue des milieux aquatiques (Klassen et al., 2010) ainsi que pour la nécessité faite aux gouvernements européens de renseigner l'état des systèmes aquatiques vis à vis de ces contaminants (76/644/CEE, 2000/60/EC). Dans ce chapitre, une première partie recensera les sources naturelles et anthropiques des ETM dans le milieu naturel. Nous décrirons également les caractéristiques des ETM étudiés et les normes de qualité environnementales utilisées dans ces travaux. Dans une seconde partie, nous présenterons les caractéristiques géomorphologiques, climatiques et hydrologiques de la zone d'étude. Enfin, nous abordons le contexte de la pollution polymétallique affectant l'ensemble du continuum Lot-Garonne-Gironde.

II. Sources et transferts des ETM

Les ETM sont issus de **sources naturelles** : érosion et altération des roches et des sols, émissions volcaniques et de **sources anthropiques** : relargages dus aux activités humaines (mines, industries, production d'énergie,...).

II.1. Sources naturelles et anthropiques des ETM

L'altération des roches du substratum constitue la première source naturelle des ETM. La nature de la roche mère va conditionner l'abondance des ETM relargués. L'étude réalisée par Kabata-Pendias et Pendias (1992) sur différentes roches de la crôute terrestre a montré que les roches magmatiques présentent des concentrations en ETM supérieures aux concentrations moyennes mesurées dans des roches sédimentaires (Tableau I- 1, Kabata-Pendias et Pendias, 1992). Les roches magmatiques basiques seraient plus riches en ETM que les roches magmatiques acides. Au niveau sédimentaire, les roches carbonatées seraient plus appauvries en ETM que les roches composées composées d'argile ou de sables (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

Tableau I- 1 : Teneurs moyennes (mg/kg) en éléments traces métalliques de différentes roches de la croûte terrestre (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

	Roches magmatiques			Roches sédimentaires		
	R. Basiques	R. intermédiaires	R. acides	R.argileuses et sableuses	Grès	Carbonates
Cd	0,13-0,22	0,13	0,09-0,20	0,22-0,30	0,05	0,035
Co	35-50	1	1 - 7	11 - 20	0,3-10	0,1-3,0
Cr	170-200	15-50	4 - 25	60-100	20-40	5 - 16
Cu	60-120	15-80	10 - 30	40	5 - 30	2 - 10
Hg	0,1	0,09	0,08	0,18-0,40	0,04-0,10	0,04-0,05
Mo	1,0-1,5	0,6-1,0	1 - 2	0,7-2,6	0,2-0,8	0,16-0,40
Ni	130-160	5 - 55	5 - 15	50-70	5 - 20	7 - 20
Pb	3 - 8	12 - 15	15-24	18-25	5 - 10	3 - 10
V	200-250	30-100	40-90	100-130	10 - 60	10 - 45
Zn	80-120	40-100	40-60	80-120	15-30	10 - 25

Un second type d'apport naturel en ETM est lié aux émissions volcaniques (Figure I-1). Le rejet dans l'atmosphère de gaz et de cendres contribue pour plusieurs milliers de tonnes par an aux quantités d'ETM rejettés dans l'atmosphère et à la surface du globe. Les ETM majoritairement émis par les volcans sont Cu, Pb et Zn (Hinkley et al., 1999).

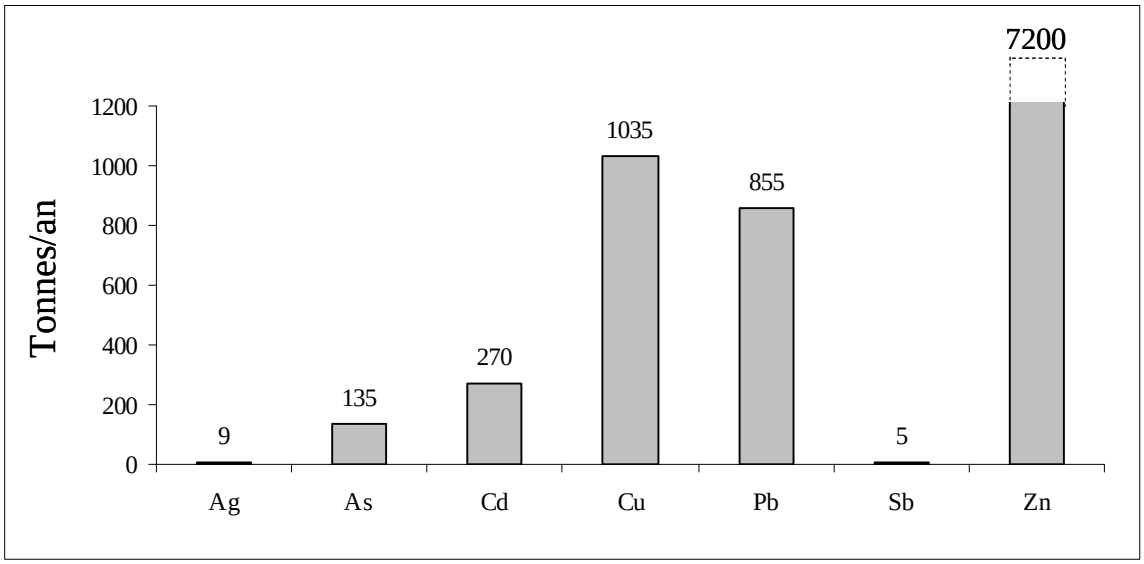


Figure I- 1 : Estimations des émissions atmosphériques des ETM dues à l'activité volcanique à l'échelle globale, d'après Hinkley et al. (1999).

Une part importante des émissions en ETM dans l'atmosphère résulte des activités humaines. Une estimation récente montre que les activités anthropiques contribuent jusqu'à plus de 90% aux apports annuels en ETM dans l'atmosphère (e.g. Pb et V, Tableau I- 2, Pacyna et Pacyna, 2001).

Tableau I- 2 : Estimations des émissions atmosphériques naturelles et anthropiques des ETM pour le milieu des années 1990 (en 10^3 t/an), modifié d'après Pacyna et Pacyna (2001).

ETM	Emissions anthropiques	Emissions naturelles	% anthropique
As	5,0	12,0	29
Cd	3,0	1,3	70
Cr	14,7	44,0	25
Cu	25,9	28,0	48
Hg	2,2	2,5	47
Mo	2,6	3,0	46
Ni	95,3	30,0	76
Pb	119,3	12,0	91
Sb	1,6	2,4	40
V	240,0	28,0	90
Zn	57,0	45,0	56

Selon cette étude, Pb et V retrouvés dans l'atmosphère sont à 90% d'origine anthropique. Cette observation est à relier à l'émission importante de ces 2 éléments lors de la combustion d'énergies fossiles. Le nickel est également issu majoritairement de la combustion du pétrole. Les principales sources anthropiques des ETM sont les activités

minières et métallurgiques, l'industrie du ciment, et l'extraction et l'utilisation de combustibles fossiles (Tableau I- 3, Pacyna et Pacyna, 2001).

Tableau I- 3 : Emissions mondiales en ETM dans l'atmosphère par catégories d'activités anthropiques en t/an pour le milieu des années 1990, modifié d'après Pacyna et Pacyna (2001).

Activités	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	V	Zn
Combustion de combustibles fossiles	809	691	10145	7081	1475	2642	86110	11690	730	240084	9417
Traffic routier								88739			
Production de métaux non ferreux	3457	2171	-	18071	164	-	8878	14815	552	77	40872
Production de fer et d'acier	353	64	2825	142	29	-	36	2926	7	71	2118
Industrie du ciment	268	17	1335	-	133	-	134	268	-	-	2670
Traitement des déchets	124	40	425	621	109	-	129	821	272	23	1933
Autres					325						
Total	**5011**	**2983**	**14730**	**25915**	**2235**	**2642**	**95287**	**119259**	**1561**	**240255**	**57010**

Les rejets en ETM s'effectuent notamment par des émissions de particules contaminées vers l'atmosphère, transportées sur de longues distances, qui contaminent les milieux aquatiques par retombées sous forme de précipitations ou de dépôts secs lessivables. Ainsi, l'**extraction et la combustion de produits pétroliers** s'accompagne de la libération de très nombreux ETM notamment As, Co, Cu, Cr, Hg Ni et Zn (Allen et al., 2001). L'utilisation de Pb comme antidétonant dans les moteurs à essence a engendré une pollution importante à l'échelle globale (Grousset et al., 1999 ; Shotyk, 1997). Ces émissions atmosphériques entraînent la contamination d'écosystèmes peu ou pas anthropisés tels que les zones forestières qui agissent comme des filtres et qui concentrent les contaminants atmosphériques (Hernandez et al., 2003). Par lessivage des végétaux et des sols, l'ensemble de ces contaminants atteint les cours d'eau. Une autre source d'émission de particules contaminées vers l'atmosphère est l'**incinération des déchets ménagers et industriels**. Les cendres et les fumées sont à l'origine d'apports en Pb, Zn, Cd et Hg (Pacyna et Pacyna, 2001).

Les émissions atmosphériques annuelles en ETM à l'échelle de la planète ont diminué entre 1983 et 1995 (Pacyna et Pacyna, 2001). Toutefois elles sont aujourd'hui de l'ordre de plusieurs centaines de kg (Cd) à plusieurs milliers de tonnes (V, Zn, Ni, Cr).

Certaines activités anthropiques sont à l'origine d'une contamination directe des sols ou des systèmes aquatiques. Les activités minières et métallurgiques (Sainz et al., 2005 ; Coynel et al., 2009), l'agriculture (Nicholson et al., 2003 ; Chaignon et al., 2003 ; Devez et al., 2005) et l'urbanisation (Cave et al., 2005 ; Horowitz, 2009) sont des sources en ETM significatives. Les **activités minières et métallurgiques** contaminent le milieu par lessivage des résidus de traitement (Blanc et al., 1999 ; Coynel et al., 2009). Elles peuvent ainsi

engendrer des pollutions importantes des écosystèmes en aval des sites d'extraction et/ou de traitement des minerais. Au sud de l'Espagne, l'ensemble du continuum fluvio-estuarien des rivières Tinto et Odiel jusqu'à l'estuaire de Huelva est contaminé par les activités minières et métallurgiques (Galan et al., 2003 ; Vicente-Martorell et al., 2009). Les concentrations en Cu, As, Pb et Cd retrouvées au niveau du continuum fluvial entraîne une contamination des espèces aquatiques. Ce système est considéré comme l'un des plus pollués d'Europe (Galan et al., 2003). Au Royaume-Uni, des enrichissements en ETM liés aux activités anthropiques ont été mises en évidence pour les bassins versants de l'Est du pays alimentant l'Humber (Neal et Davies, 2003). Ainsi, des anomalies en Pb et Zn ont été rapportées pour les bassins ruraux et miniers (Yorkshire Ouse, Wharfe et Derwent) et en As, Sb, Cu, Cr, Mo et Ni pour les bassins urbains et industriels (Aire, Don, Trent, Neal et Davies, 2003). Ces contaminations ont engendré des concentrations fortes en As, Cu, Pb et Zn au niveau des sédiments de l'estuaire Humber. Elles correspondent à 2 à 6 fois les concentrations pré-industrielles mesurées dans cette région (Cave et al., 2005). Des contaminations ont également été rapportées pour les sédiments de surface de l'estuaire de Tolka en Irlande, essentiellement impacté par les apports de la ville de Dublin (Buggy et Tobin, 2008). Les **apports issus des zones urbaines** sont dus au **ruissellement et au lessivage des zones bâties** entraînant des débris et des poussières chargées en contaminants (Göbel et al., 2007) ainsi qu'aux **rejets issus des stations d'épuration** (Pomiès et al., 2009). Ainsi, pour la ville de Dunedin, en Nouvelle-Zélande, des gammes de concentrations relativement élevées sont mesurées dans des débris et des poussières urbaines, notamment pour Cu, Pb et Zn (Brown et Peake, 2006). Elles sont du même ordre de grandeur que les concentrations maximales mesurées dans les sols d'un bassin d'infiltration des eaux issues d'un parking de la ville de Lyon (Dechesne et al., 2004). En ce qui concerne les apports en ETM via les rejets de stations d'épuration (STEP), l'étude réalisée par Pomiès et ses collaborateurs sur le devenir des ETM au sein des stations d'épuration (STEP) en France a mis en évidence des rendements d'extraction très variable, de 15% à 95%, en fonction du procédé utilisé et de l'élément. Ces travaux soulignent le manque important de données sur la quantification des ETM dans les eaux de STEP et, en conséquence, la difficulté à estimer des flux par équivalent habitant rejettés vers les systèmes aquatiques. Au niveau de l'agglomération bordelaise, zone urbaine développée sur les rives de la Garonne, le projet ETIAGE (ETude Intégrée de l'effet des Apports amonts et locaux sur le fonctionnement de la Garonne Estuarienne, 2010-2013) devra apporter des éléments de réponse sur les rejets de polluants issus de la communauté urbaine de Bordeaux et leurs impacts sur les systèmes aquatiques.

En zone rurale, les **intrants agricoles** peuvent être à l'origine de la contamination des sols (Nicholson et al., 2003 ; Bur, 2008). En Angleterre et au Pays de Galles, les intrants agricoles présentant les concentrations les plus importantes en ETM sont les engrais phosphatés (e.g., As, Cd, Cu, Cr, Ni, Zn, Nicholson et al., 2003). Le cadmium est introduit dans les sols via les amendements à base de carbonates de calcium et les engrais phosphatés (Senesi et al., 1999). Le cuivre, Hg, Ni, Pb et Zn sont apportés par les amendements organiques (boues de stations d'épuration). Les produits phytosanitaires destinés à lutter contre les ravageurs des cultures constituent également une source importante en ETM. Dans le cas des vergers et des vignes, des contaminations importantes des sols dues à l'utilisation massive de sulfate de cuivre (bouillie bordelaise) ont été rapportées en France (Cu=55-115 mg/kg, Ribolzi et al., 2002 ; 22-398 mg/kg, Chaignon et al., 2003), au Brésil (37-3216 mg/kg, Mirlean et al., 2007) et en République Tchèque (2,28-114 mg/kg, Komárek et al., 2008).

L'ensemble des ETM rejetés dans l'environnement par les phénomènes naturels et par les activités anthropiques va pouvoir être transporté par lessivage, ruissellement ou infiltration vers les cours d'eau.

II.2. Transfert des ETM vers le milieu aquatique

Les ETM libérés dans l'environnement vont être tranférés vers le milieu aquatique en fonction de leur degré de mobilité et des conditions physico-chimiques des milieux. L'évaluation du potentiel de solubilisation des ETM a permis de distinguer différents groupes d'éléments en fonction de leur mobilité (Gaillardet et al., 2003) :

- les éléments très mobiles (As, Sb, Mo, Cd)
- les éléments modérément mobiles (U, Co, Cu, Ni)
- les éléments « non-mobiles » (Zn, Cr, V, Th, Pb)
- les éléments les plus immobiles (Zr, Ti, Ta)

Les éléments du premier groupe seront donc plus facilement mobilisés, par altération chimique des sols et des roches. Tous ces éléments sont retrouvés dans les systèmes aquatiques sous forme dissoute et/ou associés aux particules en suspension.

Arbitrairement, les phases dissoutes et particulaires sont différenciées par le seuil de filtration des échantillons. Cette limite physique ne tient pas compte de l'ensemble des formes

complexes liant les fractions dissoutes vraies, i.e. les ions libres, aux fractions particulaires (Buffle et Van Leeuwen, 1992). Le seuil de filtration utilisé dans le cadre de ce travail est fixé à 0,2 µm, les fractions ainsi distinguées sont :

- la fraction dissoute < 0,2 µm regroupant des ions libres, des sels minéraux et des pesticides, des oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, des acides humiques et des acides fulviques, des virus et certains colloïdes organiques.
- la fraction particulaire > 0,2 µm regroupant pour les composés organiques : des algues, des bactéries, du plancton, et pour les composés inorganiques : des argiles, des carbonates, des sulfures métalliques et autres minéraux notamment terrigènes constituant des silts et des sables, des silts et des sables.

Dans le milieu naturel, les ETM peuvent être adsorbés sur un ensemble de particules organiques et inorganiques de tailles et de poids moléculaires variés (Buffle et Van Leeuwen, 1992). Le fractionnement des ETM entre les différentes phases est lié aux paramètres du milieu naturel : pH, potentiel d'oxydo-réduction, concentrations en éléments majeurs, ainsi que de leur concentration dissoute et particulaire et des coefficients de complexation entre les ETM et l'ensemble des particules de la solution. Durant leur transport, les ETM transitent par différents compartiments présentant des caractéristiques propres très variables qui influeront sur leur spéciation (i.e. forme chimique de l'élément). La spéciation d'un élément en solution conditionne son interaction avec les organismes vivants et donc sa toxicité (Tessier et Turner, 1995). L'analyse et la quantification des ETM dans les différentes phases dissoutes et particulaires ainsi que la connaissance des processus de transformation des ETM au sein des hydrosystèmes dans des gradients de turbidité, d'oxygénation et/ou de salinité variables sont donc essentielles à la compréhension de leur devenir le long des continuum hydrologiques (Figure I- 2).

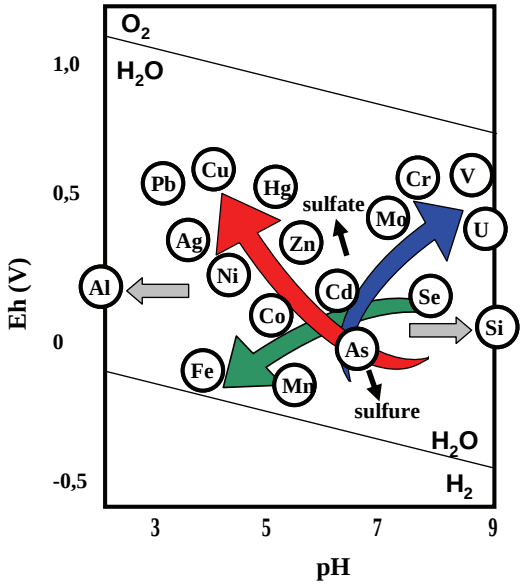


Figure I- 2 : Représentation schématique des facteurs d'accroissement de la mobilité des ETM en fonction des variations de pH et des conditions redox dans les sols et les sédiments (d'après Förstner, 1987).

II.3. Niveaux de concentrations des ETM dans l'environnement

Les ETM apportés dans les systèmes aquatiques par altération des roches et des sols et par les activités anthropiques vont se retrouver dans les écosystèmes aquatiques. Les concentrations moyennes en ETM mesurées à l'échelle du globe pour les principaux compartiments environnementaux (croûte terrestre, matières en suspension des rivières et des océans) apparaissent très variables (Tableau I- 4). Le rapport des concentrations moyennes en ETM mesurées dans la croûte continentale et dans les MES des rivières mondiales varient dans l'ordre :

Th<U<Fe<Co<Mo<V<Mn<Pb<Cr<Zn<Ni<Cu<Sb<Cd<As

Un facteur 18 est observé entre la concentration moyenne en As dans la croûte continentale et dans les MES des rivières et fleuves mondiaux alors que les concentrations en Th entre ces deux mêmes compartiments sont comparables (facteur~1, Tableau I- 4). Cette observation reprend les différences de mobilité et de comportement observés pour les ETM dans le milieu aquatique. Elle souligne la difficulté à déterminer, à l'échelle globale, les niveaux de références en ETM (Reimann et al., 2005). Ainsi, la concentration d'un élément dans un compartiment donné est caractérisée par la variabilité régionale issue du fond géochimique associé à cet élément (Reimann et Garret, 2005) mais également par les conditions naturelles

pouvant influencer la distribution de cet élément (climat, végétation, biosphère, Martínez-Cortizas et al., 1997).

Tableau I- 4 : Concentrations typiques des ETM dans la croûte terrestre (mg/kg), dans les MES des rivières mondiales, gammes de concentrations mesurées dans les sols français et gammes de concentrations mesurées dans les sols français présentant des anomalies naturelles.

	Moyenne croûte terrestre[a]	**Moyenne mondiale MES[b]**	**Gamme de concentrations des sols ordinaires français[c]**	**Gamme de concentrations des sols français présentant des anomalies naturelles[c]**
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Ag	0,055	nd	-	-
As	2	36,3	1,0-25,0	30-284
Cd	0,102	1,55	0,05-0,45	0,70-16,0
Co	11,6	22,5	2-23	23-148
Cr	35	130	10-90	90-180
Cu	14,3	75,9	2-20	20-102
Fe	43,2	58,1	-	-
Hg	0,056	nd	0,02-0,10	
Mn	527	1679		
Mo	1,4	2,98		
Ni	18,6	74,5	2-60	60-2076
Pb	17	61,1	9-50	60-3000
Sb	0,31	2,19		
Th	10,3	12,1		
U	2,5	3,3		
V	53	129		
Zn	52	208	10-100	100-3800

a : Wedepohl, 1995 ; b : Viers et al., 2009 ; c : Baize, 2000

La concentration résultante constitue le **bruit de fond géochimique** de l'élément considéré dans le milieu analysé. Ce bruit de fond géochimique correspond à la concentration attendue de l'élément en l'**absence de pollution anthropique**. Selon Matschullat et al. (2000), l'extrême variabilité naturelle des concentrations en ETM due, par exemple, aux différences de concentrations dans les roches du substratum, implique que la détermination d'une telle concentration est quasiment impossible. En revanche, des concentrations de référence, ou **niveaux géochimiques de référence,** peuvent être déterminées pour permettre d'évaluer le facteur d'enrichissement des ETM entre deux échantillons de sols ou de sédiments. Par exemple, lors d'une analyse de sols, l'échantillon de référence peut correspondre à l'horizon le plus profond du sol (Bur, 2008) ou par un sol situé dans un environnement plus naturel, e.g. sol sous forêt (Mirlean et al., 2007) ; ces échantillons sont considérés, *a priori*, comme moins impactés par les activités anthropiques. Lors de l'analyse de carottes (tourbières, lacs, estuaires), les sédiments les plus anciens penvent fournir des niveaux de « concentrations pré-industrielles » (Tranchida et al., 2010). Ces concentrations ne correspondent pas au bruit de fond géochimique car l'utilisation par l'homme des ETM est effective depuis l'antiquité. Cependant, ce sont les concentrations mesurées avant le début de

l'ère industrielle et donc avant les émissions massives des ETM dans l'environnement (Pacyna et Pacyna, 2001).

III. Caractéristiques générales des ETM étudiés

III.1. Présentation des ETM étudiés

Dans ces travaux, nous étudierons Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Mo, Pb, Sb, Th, U, V et Zn. Dans les paragraphes suivants, nous réaliserons une description des différents ETM, leurs principales utilisations par l'homme ainsi que les phénomènes de toxicité potentielle inhérents à chacun d'eux. Cette partie permettra d'identifier les sources potentielles des ETM dans l'environnement dues aux activités anthropiques (mines, industries, agriculture).

III.1.1. Antimoine-Sb

L'antimoine est l'élément de numéro atomique 51. Il fait partie du groupe des métalloïdes. Il est retrouvé sous forme de sulfures ou combinés à Pb, Cu et Ag. Il est utilisé comme retardateur de flamme, dans les semi-conducteurs et dans des alliages métalliques. A des doses d'exposition environnementales, il peut provoquer des irritations des yeux, de la peau et des poumons, et, à plus long terme, il est responsable d'altérations du rythme cardiaque et de douleurs et d'ulcères à l'estomac (Cooper et Harrison, 2009).

III.1.2. Argent-Ag

L'argent est l'élément de numéro atomique 47. Il fait partie des métaux nobles. Ductile et relativement malléable, il est essentiellement utilisé en joaillerie, en électricité et en électronique pour ses propriétés conductives et en photographie (les sels d'argent sont photosensibles). Depuis les 10 dernières années, l'utilisation de l'argent dans les produits de consommation courante notamment sous forme de nanoparticules s'est fortement développé (Johnston et al., 2010). Les rejets dans l'environnement de ces particules d'argent sont encore peu documentés. Dans des travaux récents, Lanceleur et al. (sous presse) ont estimé les apports en Ag à l'estuaire de la Gironde entre 1999 et 2009. Selon ces auteurs, les sources majoritaires en Ag sur le bassin versant de la Gironde sont le lessivage des terrils miniers sur le bassin du Lot (0,33-2,44 t/an), l'érosion des sols (0,057-0,817 t/an), les effluents urbains

(0,042-0,057 t/an) et l'utilisation de Ag dans la prévention des phénomènes de grêle sur les cultures (0,067-0,139 t/an).

III.1.3. Arsenic-As

L'arsenic est l'élément de numéro atomique 33. De couleur gris métallique, il possède 2 états d'oxydation (III et V). Il présente des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux, il fait parti des métalloïdes. Les principaux minerais de As sont le réalgar (AsS) et l'orpiment (As_2S_3) mais il est présent dans de nombreux minéraux (~200) comme les arséniures, les arséniates et quelques sulfosels (Smedley et Kinniburgh, 2002). Il peut également être retrouvé au niveau de gisements de charbon (Yudovitch et Ketris, 2005). Il a été utilisé en agriculture en tant que pesticide (arséniate de plomb) ou pour les traitements antifongiques du bois en association avec Cr et Cu (Lespagnol, 2003). C'est un élément non essentiel et un poison puissant dont la toxicité varie avec sa nature chimique et son état d'oxydation (Mandal et Suzuki, 2002 ; Smedley et Kinniburgh, 2002). Les pH acides (<6) et basiques (>8) favorisent la disponibilité de As. En prise chronique, même à de très faibles doses, il engendre le développement de cancers des poumons, de la peau, de la vessie et des reins (Kapaj et al., 2006).

III.1.4. Cadmium-Cd

Le cadmium est l'élément de numéro atomique 48. Il se présente sous la forme d'un métal blanc argent très malléable et ductile. On le retrouve à l'état d'impureté dans tous les minerais de Zn, de Pb et de Cu ainsi que dans les phosphates naturels (Senesi et al., 1999). C'est un élément non-essentiel qui présente une toxicité élevée : atteintes rénales, pulmonaires et osseuses lors d'expositions chroniques (Lee et White, 1980 ; Hallenbeck, 1984 ; Nishijo et al., 1995). Dans le milieu naturel, il présente une mobilité importante ce qui augmente sa disponibilité et de fait sa toxicité. Ainsi, à l'interface eau douce-eau salée, Cd est soumis à des phénomènes de désorption entraînant une augmentation des concentrations en Cd dissous dans la colonne d'eau. Ces processus ont été décrits pour de nombreux environnements : Amazone (Boyle et al., 1982), Mississippi (Shiller et Boyle, 1991), Gironde (Kraepiel et al., 1997, Boutier et al., 2000, Dabrin et al., 2009), Escaut (Zwolsman et al., 1997), Loire (Boutier et al., 1993), Seine (Chiffoleau et al., 1994), etc... Les maxima de Cd dissous sont observés pour des salinités moyennes (15-20, Figure I- 3, Dabrin et al., 2009).

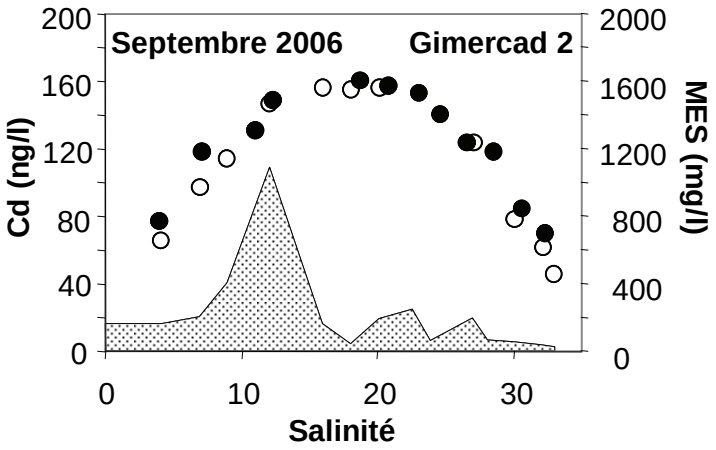


Figure I- 3 : Profils de concentrations en Cd dissous en ng/l en surface (○) et au fond (●) et des concentrations en MES en mg/l en fonction de la salinité dans l'estuaire de la Gironde (modifié d'après Dabrin et al., 2009).

III.1.5. Chrome-Cr

Le chrome est l'élément de numéro atomique 24. C'est un métal dur, blanc grisâtre, possédant 3 degrés principaux d'oxydation (II, III, VI) qui conditionnent sa toxicité : Cr (III) est plus stable et moins toxique que Cr (VI). Dans le milieu naturel, Cr (III) est la forme la plus stable. Seuls les oxydes de manganèse et l'oxygène dissous peuvent transformer Cr(III) en Cr (VI) (Apte et al., 2005). C'est un élément essentiel pour l'homme (maintien du métabolisme du glucose). Le chrome est utilisé dans la fabrication de l'acier et d'alliages inoxydables ainsi que dans les traitements du cuir et du bois (Lespagnol, 2003). Des réactions inflammatoires, immunologiques et le développement de cancers ont été observés suite à des exposition prolongées au Cr (Keegan et al., 2008). Sa disponibilité augmente pour des pH neutres à basiques, ce qui lui confère une mobilité spécifique par rapport à la majorité des ETM.

III.1.6. Cobalt-Co

Le cobalt est l'élément de numéro atomique 27. C'est un métal de transition de couleur blanc-argenté présentant deux états d'oxydation (II, III). Il est utilisé dans les alliages, la fabrication d'aimants et pour ses propriétés de catalyseur dans l'industrie chimique et pétrolière. C'est un élément essentiel entrant dans la composition de la vitamine B12, cependant une ingestion élevée peut entraîner des problèmes cardiaques et respiratoires (Lison et al., 2001 ; Linna et al., 2003).

III.1.7. Cuivre-Cu

Le cuivre est l'élément de numéro atomique 29. Il est retrouvé sous forme de minerai à l'état natif ou associé à du soufre. Il est utilisé pour ses propriétés conductibles (câbles électriques, tuyaux) et en alliage lors de la fabrication de bronze (Cu-Sn) et de laiton (Cu-Zn). Dans le milieu naturel, Cu est retrouvé sous la forme d'ions libres Cu^{+} et Cu^{2+}, de complexes hydratés, de sels inorganiques et de complexes organiques (Jones et Bolam, 2007). Largement utilisé en agriculture pour ses propriétés antifongiques, il est connu pour engendrer une phytotoxicité importante (chloroses ferriques) notamment dans le cas de changement de culture sur des sols traités à la bouillie bordelaise ($CuSO_4 + Ca(OH)_2$). Le cuivre est un oligo-élément essentiel qui entre dans le cycle de formation de l'hémoglobine et qui intervient dans la fonction immunitaire. A fortes doses, il devient toxique pour les animaux (>15 mgCu/kg ingéré chez le mouton, Soli, 1980 ; Maiorka et al., 1998) et pour l'homme (>10 mg/j, Abdel-Mageed et Oehme, 1990).

III.1.8. Mercure-Hg

Le mercure est l'élément de numéro atomique 80. C'est le seul métal à l'état liquide dans les conditions normales de température et de pression. On le retrouve sous forme de minerai de sulfure de mercure (HgS, cinabre). Sensible aux variations de température et de pression, il a été très utilisé dans la fabrication d'instruments de mesure (baromètres, thermomètres, débitmètres). Sa capacité à former des alliages avec les autres métaux (or, argent,...) a conduit à une utilisation massive de Hg pour l'orpaillage (Baughmann, 2006). C'est un élément non essentiel très toxique à partir de faibles concentrations (quelques pg/l). Il provoque, par exemple, l'inhibition de la croissance (algues, bactéries et champignons) et une inhibition de la reproduction (poisson zèbre, truite arc-en-ciel) ainsi qu'une mortalité embryolarvaire chez les amphibiens (Samson and Schenker, 2000). Sous sa forme méthylée, la plus bioaccumulable, il devient neurotoxique et provoque des atteintes du cerveau et du système nerveux central entrainant tremblements, paralysie et pouvant aller jusqu'à la mort (Lebel et al., 1998 ; Van Oostdam et al., 1999 ; Eto, 2000,).

III.1.9. Molybdène-Mo

Le molybdène est l'élément de numéro atomique 42. C'est un métal de transition d'aspect blanc. Il n'existe pas à l'état natif et est essentiellement associé au plomb (MoO_4Pb), au calcium ($CaMoO_4$) et au soufre (MoS_2). Le molybdène est un élément essentiel intervenant dans de nombreuses fonctions enzymatiques (Shenkin, 2008). Toutefois, il pourrait agir comme un élément toxique au niveau de la reproduction chez l'Homme (Meeker et al., 2008).

III.1.10. Nickel-Ni

Le nickel est l'élément de numéro atomique 28. C'est un métal de couleur généralement grise, retrouvé sous forme d'arséniure de nickel (NiAs) ou combiné au soufre (NiS). Il est utilisé dans l'industrie pour sa résistance à la corrosion et à l'oxydation. C'est un oligoélément essentiel qui peut cependant présenter une toxicité envers les espèces végétales (chloroses ferriques) et envers l'homme : cancer lors d'expositions chroniques, facteur aggravant les maladies cardio-pulmonaires (Zhang et al., 2009).

III.1.11. Plomb-Pb

Le plomb est l'élément de numéro atomique 82. C'est un métal gris bleuâtre, dense et malléable. Largement utilisé par l'homme pour ses propriétés de lubrificateur et d'antidétonant dans les carburants, le plomb est considéré comme un polluant à l'échelle du globe (Grousset et al., 1999). Dans les écosytèmes, il est considéré comme un élément non mobile et est majoritairement retrouvé associé aux particules (Gaillardet et al., 2003). C'est un élément non-essentiel qui provoque des perturbations du système nerveux (saturnisme) et des problèmes de synthèse de l'hémoglobine, de fonctionnement des reins (de Burbure et al., 2006) et induit des effets neurotoxiques importants chez les enfants (Lidsky et Schneider, 2003).

III.1.12. Thorium-Th

Le thorium est l'élément de numéro atomique 90. A l'état pur, Th est un métal gris-blanc très luisant. Il est extrait de la monazite ($(Ce, La, Th)PO_4$) et est utilisé principalement pour sa résistance aux fortes températures dans la fabrication d'électrodes de soudage (en alliage avec le tungstène), de cathodes dans les dispositifs électroniques, ainsi que pour la

réalisation de creuset en céramique. Tous les isotopes du thorium sont radioactifs mais la désintégration naturelle de Th ne présente aucun danger. Comme le plomb, Th est décrit comme un élément non mobile (Gaillardet et al., 2003). L'étude des profils de Th dans une carotte prélevée dans une tourbière du Jura a mis en évidence le caractère lithogénique de cet élément (Krachler et Shotyk., 2004). Selon ces auteurs, Th serait donc un bon traceur des processus hydrologiques dû à son caractère stable et insoluble dans les conditions d'oxydo-réduction et de pH environnementales.

III.1.13. Uranium-U

L'uranium est l'élément de numéro atomique 92. A l'état pur, l'uranium est un métal gris argenté très dense. On le retrouve sous forme de filons uranifères de pechblende (UO_2). Son utilisation est essentiellement liée à la production d'énergie dans les centrales nucléaires. La toxicité de l'U résulte de la combinaison de ses propriétés chimiques (métal lourd) et radiologiques (émission de rayonnements ionisants). La toxicité aiguë est avérée par une importante perte de poids, des atteintes rénales et cérébrales. A long terme, une exposition à U peut engendrer des altérations osseuses, des malformations du système reproducteur et des effets cancérigènes. A très faibles doses dans le cas d'une exposition chronique, l'uranium pourrait avoir des effets sur le métabolisme des médicaments, des hormones stéroïdiennes, de la vitamine C et du fer (Souidi et al., 2009).

III.1.14. Vanadium-V

Le vanadium est l'élément atomique de numéro 23. C'est un métal blanc, mou et ductile. Il présente 4 états d'oxydation (II, III, IV, V). Il est principalement rejetté dans l'environnement via la combustion d'énergies fossiles et il est essentiellement utilisé en alliage dans les métaux ferreux et non-ferreux (Moskalyk et Alfantazi, 2003). À faible dose, le vanadium est un oligoélément, composant essentiel de certaines enzymes, il présente également des effets régulateurs pour des maladies telles que le diabète et les troubles du rythme cardiaque (Coderre et Srivastava, 2004). A plus fortes doses il peut provoquer des irritations des cavités respiratoires (Woodin et al., 1998).

III.1.15. Zinc-Zn

Le zinc est l'élément de numéro atomique 30. C'est un métal moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène de l'air pour former une couche d'oxyde blanc imperméable. Il est principalement extrait sous forme de sulfure (ZnS). Il est très utilisé dans l'industrie pour la galvanisation de l'acier (Jakobson et al., 1998) et la fabrication d'alliages (laiton, Cu-Zn). On le retrouve également dans de nombreux cosmétiques ainsi que dans les batteries, les pigments et les peintures. C'est un oligoélément essentiel présent dans certaines enzymes et qui participe au fonctionnement des échanges gazeux. A fortes doses, il présente une toxicité pour le pancréas et engendre des perturbations de la synthèse de l'hémoglobine, et des problèmes pulmonaires (Zerahn et al., 1999).

III.2. Toxicité des ETM et concentrations de référence

Certains ETM sont des substances nutritives indispensables au bon développement et à la croissance des plantes et des animaux, ils constituent les oligo-éléments (As, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, V et Zn). Cependant, comme nous venons de le présenter, au-delà de certaines concentrations, ils deviennent toxiques pour les êtres vivants. Ainsi, les oligo-éléments présentent une gamme de concentrations optimale, « fenêtre d'essentialité », pour permettre une reproduction et un développement normaux des organismes (Figure I- 4 A, Walker et al., 1996). Si les concentrations dans le milieu sont trop faibles, les fonctions essentielles ne peuvent pas être réalisées et les organismes peuvent présenter des déficiences. Ainsi, Zn est-il un composant de plus de 150 enzymes et Cu est-il indispensable au bon fonctionnement de la cytochrome oxydase (chaîne respiratoire). Si les teneurs sont trop fortes et si l'élément est non-essentiel (i.e. Cd, Hg et Pb, Figure I- 4 B), une toxicité peut se développer (e.g. Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{+}, As^{3+}, As^{5+}, Cr^{3+} et Cr^{6+}, Cheuk et al., 2008).

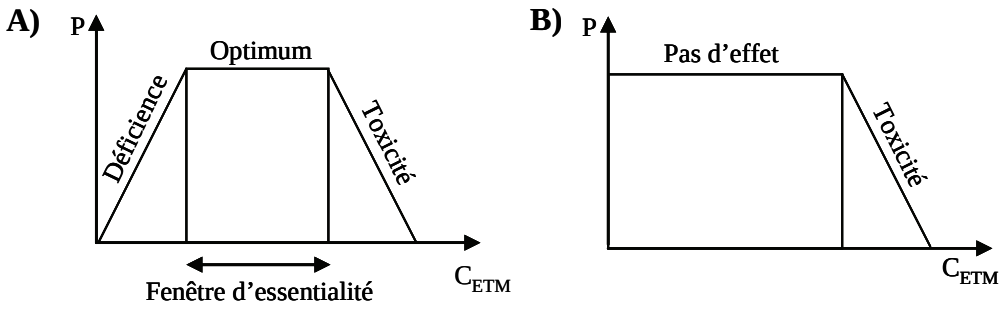


Figure I- 4: Relation entre la performance (P : croissance, fécondité, survie) et les concentrations des éléments traces métalliques (C_{ETM}) dans l'alimentation des animaux (d'après Walker et al., 1996) pour les oligo-éléments A et pour les éléments non essentiels B.

A l'heure de réaliser une synthèse de l'état écologique de l'ensemble des systèmes aquatiques au niveau européen, il apparaît essentiel de documenter l'état de contamination pour ces éléments au potentiel toxique avéré. Cependant, l'établissement de niveaux de concentrations critiques reste difficile, la dangerosité d'un élément variant en fonction de sa quantité et de sa qualité. Généralement, la toxicité d'un élément est plus forte quand il se retrouve sous forme dissoute ; en particulier sous forme d'ions libres qui sont considérés comme la forme la plus biodisponible (Brand et al., 1983, 1986). La forme chimique pourra également induire des différences de toxicité. Ainsi, la toxicité de As inorganique est supérieure à la toxicité de As organique, et les formes réduites de As sont plus toxiques que les formes oxydées (Mandal et Suzuki, 2002 ; Smedley et Kinniburgh, 2002). De plus, dans le milieu naturel, un contaminant est décrit comme une substance polluante dès que sa présence induit des effets néfastes pour les organismes aquatiques (2000/60/EC). Or, chaque espèce et/ou organisme est susceptible de présenter des réponses différentes face à un contaminant (e.g. différence de bioaccumulation, Baudrimont et al., 2005).

La définition d'une concentration seuil acceptable dans un milieu est donc soumise à de nombreuses limites. Cependant, des seuils et des concentrations de référence ont pu être établis afin de qualifier l'état d'un milieu vis-à-vis de son utilisation par l'homme ou de la qualité de son écosystème (Tableau I- 5). Dans le tableau proposé ci-après, nous avons synthétisé certaines concentrations de référence associées aux ETM retrouvés dans l'eau ou dans les sédiments. Elles se rapportent, dans un premier cas, à l'utilisation par l'homme de ces éléments, essentialité et limite admissible pour l'eau de consommation. Dans un second cas, ces concentrations se réfèrent à la qualité de l'écosystème.

- Dans le cadre de la gestion des sédiments de dragage estuariens, le Groupe d'Etude et d'Observation sur le Dragage et l'Environnement (GEODE) a édité au plan national des **niveaux de référence 1 et 2 pour les** métaux (Niveaux 1 et 2, Tableau I- 5). Le Niveau 1 correspond à la concentration en dessous de laquelle l'immersion des sédiments est autorisée sans autres études, le Niveau 2 correspond à la concentration au-dessus de laquelle l'immersion « est susceptible d'être interdite sous réserve que cette interdiction soit le moins dommageable pour l'environnement ». Entre ces deux niveaux, une étude plus approfondie peut être nécessaire.

- **Les valeurs TEC/PEC et ERL/ERM** ont été développées respectivement pour les sédiments fluviaux et pour les sédiments estuariens et marins (MacDonald et al., 2000 ; Long et al., 1995). Elles sont issues de la compilation de données géochimiques et écotoxicologiques et sont définies comme :

- TEC (Threshold Effect Level) et ERL (Effect Range Low) : concentration seuil en dessous de laquelle aucun effet néfaste sur les organismes vivants n'est attendu.
- PEC (Probable Effect Level) et ERM (Effect Range Median) : concentration seuil au-dessus de laquelle des effets néfastes pour les organismes vivants sont attendus.

- **Les classes d'aptitude au développement des organismes vivants** sont extraites des grilles du Système d'Evaluation de la Qualité des cours d'eaux proposé par le Ministère de l'Ecologie, de l'Environnement et du Développement Durable et les Agences de l'eau (SEQ-Eau, version 2003). Ce système, basé sur la notion d'altération du milieu, fournit des évaluations de la qualité physico-chimique de l'eau pour chaque type d'altération (physique, chimique et biologique, Figure I- 5). Un nombre minimum et une répartition régulière des prélèvements au cours de la période d'étude sont requis pour qualifier chaque altération. La qualité par altération est déterminée par le prélèvement le plus déclassant constaté dans au moins 10% des prélèvements.

Depuis 2010, le SEQ-Eau est remplacé par l'arrêté de surveillance des systèmes aquatiques complétant la DCE (2010).

Tableau I- 5 : Exemples de concentrations de références applicables aux eaux de surface (faiblement calcaires) et aux sédiments pour les ETM.

ETM	Oligo-éléments essentiels[a]	Limites eau de consommation[b]	NQE[c] /NQEp[d]	Seuils d'immersion des sédiments dragués		Seuils de concentrations critiques sur sédiments			
						Sédiments d'eau douce		Sédiments d'eau salée	
				Niveau 1[e]	Niveau 2[e]	TEC[f]	PEC[f]	ERL[g]	ERM[g]
		µg/l	µg/l	mg/kg	mg/kg	mg/kg p.s.	mg/kg p.s.	mg/kg p.s.	mg/kg p.s.
Ag			BFG + 0,05[d]					1	3,7
As		10	BFG + 4,2[d]	25	50	9,79	33	8,2	70
Cd		5	0,08[c]	1,2	2,4	0,99	4,98	1,2	9,6
Co	✓		BFG + 0,3[d]						
Cr	✓	50	BFG + 3,4[d]	90	180	43,4	111	81	370
Cu	✓	2000	BFG + 1,4[d]	45	90	31,6	149	34	270
Hg		1	0,05[c]	0,4	0,8	0,18	1,06	0,15	0,71
Mo	✓		BFG + 6,7[d]						
Ni		20	20[c]	37	74	22,7	48,6	20,9	51,6
Pb		10	7,2[c]	100	200	35,8	128	46,7	218
Sb		5	BFG + 113[d]						
Th									
U			BFG + 0,3[d]						
V	✓		BFG + 0,8[d]						
Zn	✓		BFG + 3,1[a]	276	552	121	459	150	410

Classes d'aptitude au développement des organismes vivants[h]								
	Eau douce				MES			
	Très Bonne	Bonne	Passable	Mauvaise	Très Bonne	Bonne	Passable	Mauvaise
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/kg p.s.	mg/kg p.s.	mg/kg p.s.	mg/kg p.s.
As	1	10	100	270	1,5	15	50	
Cd	0,004	0,04	0,37	1,3	0,15	1,5	7	
Cr	0,18	1,8	18	350	6,4	64	160	
Cu	0,1	1	10	15	4,7	47	220	
Hg	0,007	0,07	0,7	3	0,03	0,3	1,5	
Ni	0,62	6,2	62	360	3,4	34	72	
Pb	0,52	5,2	52	250	5,3	53	190	
Zn	0,43	4,3	43	98	18	180	680	

a : He et al., 2005, Strachan, 2009 ; b : INERIS ; c : NQE : Normes de Qualité Environnementale (2008/105/CE) ; d : NQEp : Normes de Qualité Environnementale provisoires (Circulaire du 7/05/2007) avec BGF : fond géochimique (concentration dans le même type de milieu naturel soumis à une faible pression anthropique) ; e : GEODE ; f : MacDonald et al., 2000 ; g : Long et al., 1995 ; h : Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable et Agences de l'eau (SEQ-Eau, 2003).

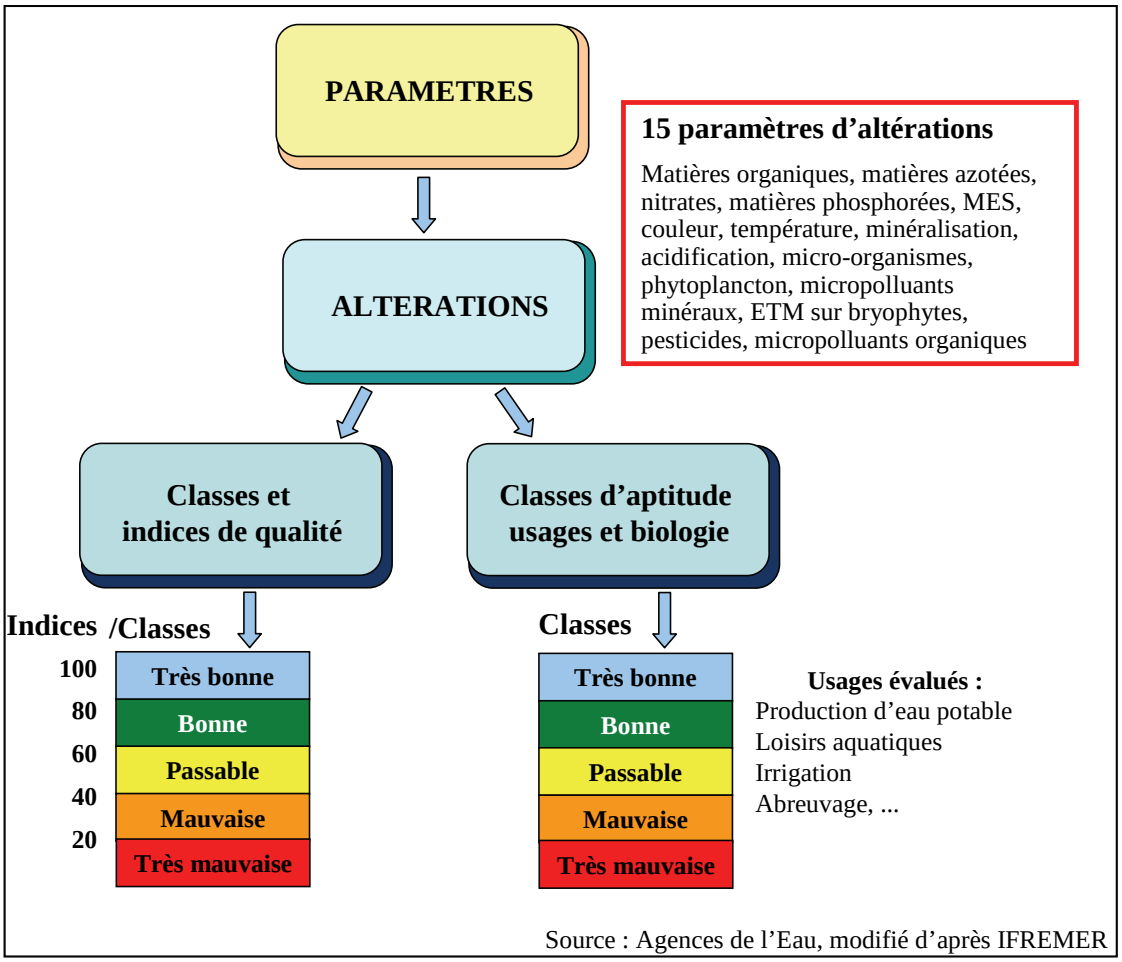


Figure I- 5 : Schématisation du principe général du Système d'Evaluation de la Qualité des cours d'Eau (Agences de l'Eau, modifié d'après IFREMER).

Dans le cadre des travaux présentés dans cette thèse, les **indices de qualité** ont été appliqués pour déterminer **l'aptitude au développement des organismes vivants** pour l'altération relative aux **micropolluants minéraux** (Figure I- 5). De plus, afin de pouvoir comparer nos résultats avec des données issues de la littérature internationale, nous avons privilégié **l'utilisation des indices TEC/PEC et ERL/ERM**, utilisés pour les **ETM prioritaires** (i.e. As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn) et Ag en eau douce. Ces indices, développés à partir d'études géochimiques et écotoxicologiques, ont permis d'évaluer le potentiel toxique du cocktail de contaminants retrouvés dans les sédiments. Dans le milieu aquatique, les polluants forment un cocktail de substances qui vont agir simultanément sur les organismes vivants. Afin d'évaluer le potentiel toxique du cocktail constitué par les ETM, des indices de toxicité ont été utilisés. Ils reprennent les indices développés pour les ETM, les PCB et les HAP par MacDonald et al., (2000) et Long et al. (1998).

Dans le cadre de cette étude, ces indices sont restreints à l'**évaluation de la toxicité potentielle inhérente au cocktail des ETM**. Les équations utilisées seront décrites plus en détail dans le Chapitre III. § III.2.2.b pour les sédiments estuariens et dans le Chapitre IV. § 0 pour les sédiments d'eau douce.

IV. Description de la zone d'étude : le bassin versant de la Gironde

IV.1. Contexte géomorphologique régional

Le bassin versant de la Gironde, d'une superficie de ~82 000 km², représente 15% de la superficie de la France (Figure I- 6). Il correspond au bassin sédimentaire aquitain délimité par la chaîne de montagnes des Pyrénées au sud, par le Massif Central à l'est et par la façade Atlantique à l'ouest (Golfe de Gascogne).

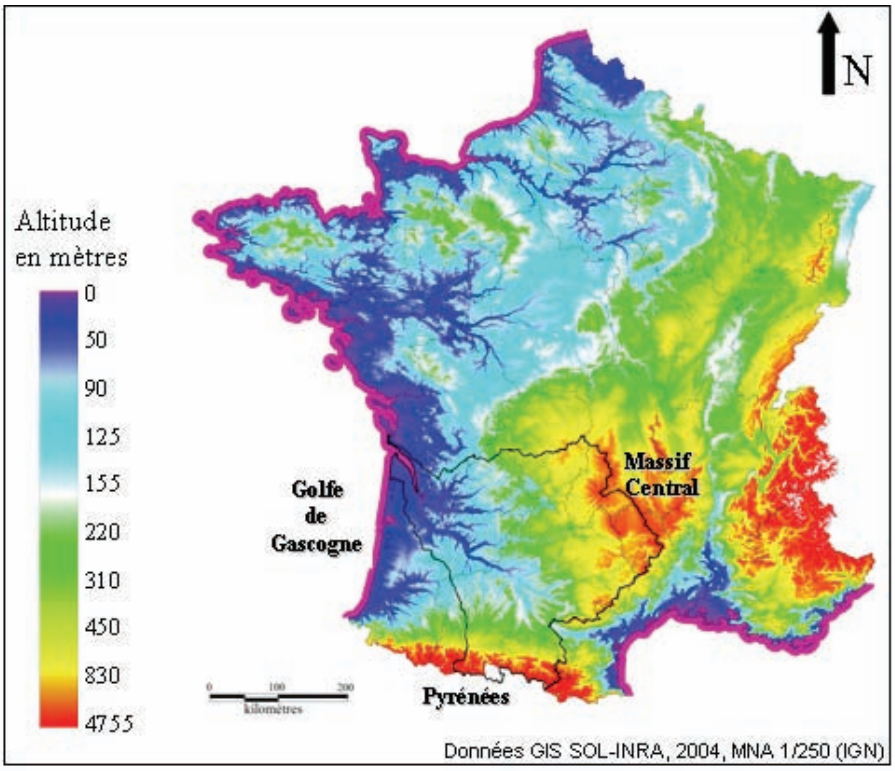


Figure I- 6: Topographie de la France métropolitaine et limites du bassin versant de la Gironde.

Les Pyrénées, chaîne intracontinentale rectiligne de direction N110, joignent la Mer Méditerranée à l'Océan Atlantique. Cette chaîne est constituée d'une zone de piémont entre

300 et 1000 m d'altitude constituée de dépôts détritiques (molasses calcaires du Tertiaire et du Quaternaire) et d'un socle métamorphique (de 500 à 3300 m d'altitude) constitué essentiellement de gneiss (Figure I- 6, Figure I- 7). Le Massif Central est une chaîne d'altitude moyenne de 800 m et constituée majoritairement de schistes, gneiss et granites. L'accumulation de dépôts houillers au Carbonifère et la présence de nombreux gisements ont permis le développement de nombreuses industries (e.g. Decazeville, Aveyron). L'essentiel de la surface du Bassin Aquitain (altitude moyenne de 135 m) est constituée des dépôts détritiques issus de l'érosion de la chaîne pyrénéenne. Plusieurs ensembles géologiques peuvent être distingués :

- au nord de la Garonne, des plaines et des plateaux karstiques sont développés dans les affleurements calcaires ;

- au sud de la Garonne, au niveau des piémonts, les côteaux de Gascogne sont développés dans les molasses et les cônes de déjection des cours d'eau de montagne (côteaux de Gascogne, Région de l'Armagnac et du Gers).

- la zone de plus faible altitude est caractérisée par des terrasses alluviales (terrasses de la Garonne) et une vaste zone de sables, plaine des Landes, datées du Quaternaire.

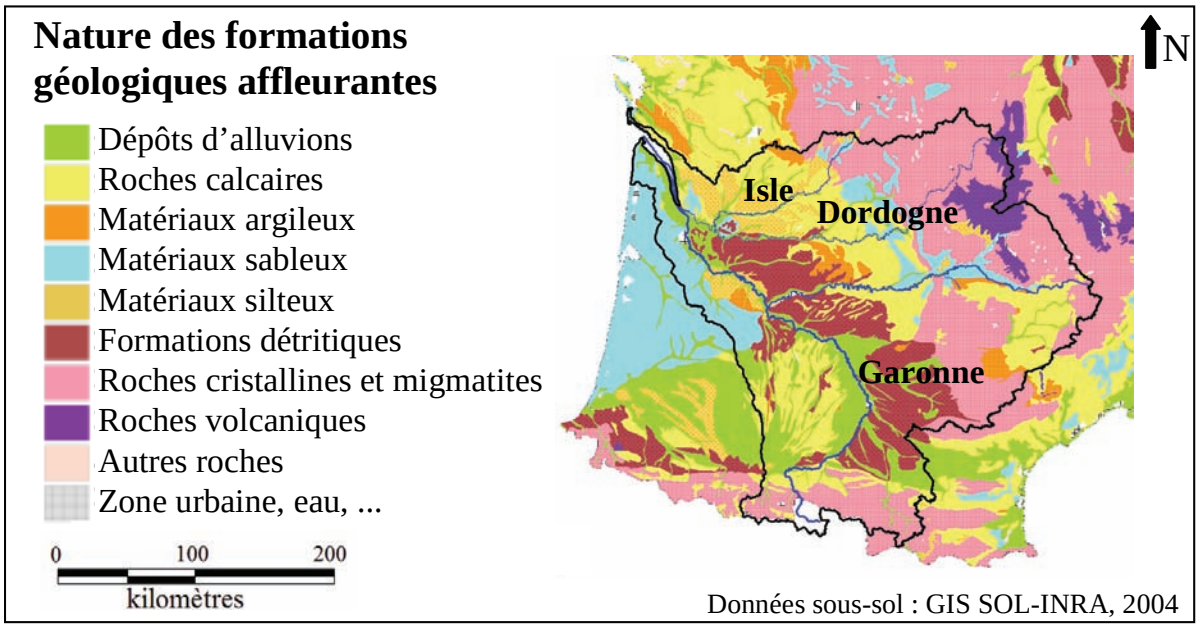


Figure I- 7 : Carte des formations géologiques affleurantes du bassin versant de la Gironde.

IV.2. Climatologie et hydrologie régionale

Le bassin versant de la Gironde est soumis, d'ouest en est, à un climat océanique sur toute la façade atlantique puis un climat continental sur la partie est du bassin. La température moyenne annuelle relevée à Bordeaux est de 13,3°C, avec des températures moyennes minimales observées en janvier de 6,4°C et maximales en août de 20,9°C. La pluviométrie moyenne à Bordeaux est de 820 mm par an, répartis sur environ 150 jours de pluie par an (données MétéoFrance).

Ces précipitations conditionnent l'hydrologie de la région : trois types de régimes hydrologiques caractérisent les cours d'eau du Sud-Ouest de la France (Pardé, 1956). Au sud du bassin, les rivières pyrénéennes (Garonne amont, Figure I- 8) sont caractérisées par un régime nivo-pluvial avec des hautes eaux, au printemps, lors de la fonte des neiges et un régime d'étiage, en été, entrecoupé d'évènements orageux brefs et de forte intensité. Les rivières prenant leur source dans le Massif Central (Lot, Dordogne, Isle, Tarn) présentent un régime pluvial caractérisé par des maxima en février et en mars (crues hivernales) et des étiages en été. Enfin, les rivières issues des côteaux de Gascogne présentent un régime pluvial simple avec une seule alternance de hautes eaux et de basses eaux.

Les trois tributaires majeurs de la Gironde sont la Garonne, la Dordogne et l'Isle (Figure I- 8). D'une longueur de 647 km, la Garonne draine la partie sud du bassin versant girondin et représente une superficie de 51 260 km² à son exutoire au Bec d'Ambès. La Dordogne (490 km) draine une superficie de 14 980 km² à son exutoire au Bec d'Ambès. L'Isle (235 km) draine la partie nord du bassin versant de la Gironde soit une superficie de 6 986 km² à son exutoire à Libourne à la confluence avec la Dordogne. Ces trois rivières présentent des débits moyens interannuels de 610 m^3/s pour la Garonne (période de 1914 à 2009 mesurés à la station de Tonneins, données BD Hydro), de 270 m^3/s pour la Dordogne (1958-2009, station de Bergerac) et de 62 m^3/s pour l'Isle (1972-2009, station de Coutras).

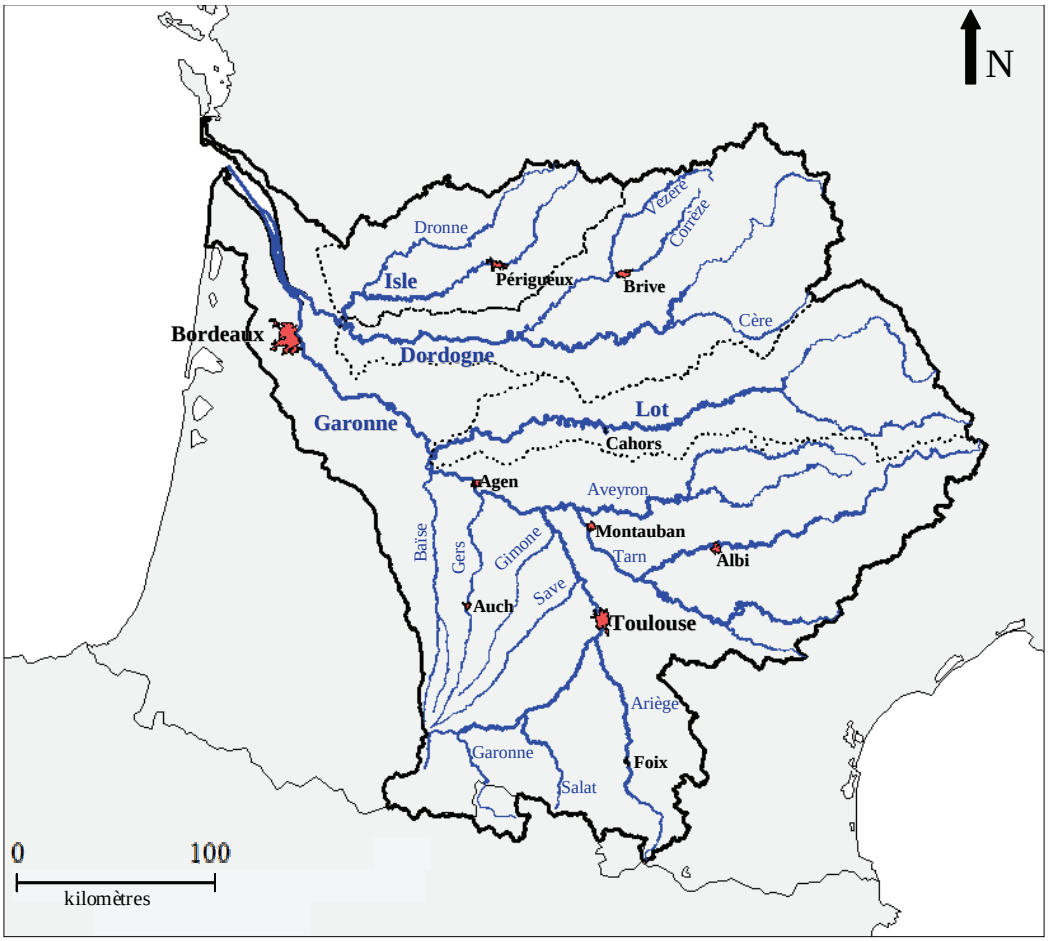


Figure I- 8: Réseau hydrographique du bassin versant de la Gironde (BDCarthage).

IV.3. Apports hydriques et flux sédimentaires issus du bassin versant

La création de banques de données à long terme des débits des grands fleuves permet l'analyse des facteurs climatiques influençant l'hydrologie des bassins versants. Les variations hydrologiques sont contrôlées par les climats, eux même influencés par la circulation atmosphérique globale. En France, les débits des bassins de la Loire, de la Seine, du Rhône et de la Garonne présentent des fluctuations similaires entre 1915 et 1975 (Probst et Tardy, 1985). De plus, une étude récente des fluctuations de débit de la Seine a permis de relier les variations meurées entre 1950 et 2008 aux variations de l'index NAO (Oscillation Nord Atlantique, Masséi et al., 2010). L'oscillation Nord-Atlantique correspond à la variation temporelle de la différence de pression entre l'anticyclone des Açores (Lisbonne, Portugal) et la dépression située au dessus de l'Islande (Reykjavik). L'index annuel est calculé en prenant

la variation de l'écart de pression entre ces deux points par rapport à la moyenne. Un index positif entraîne des étés frais et des hivers doux et pluvieux. Un indice négatif sera accompagné d'étés chauds et d'hivers froids avec des précipitations localisées au niveau de la Mer Méditerranée (IFREMER, 2001). Les variations de cet indice sont cycliques (Figure I- 9). Ainsi, entre 1955 et 1974, l'indice était plutôt négatif alors qu'entre 1980 et 1998, l'indice est dans une phase positive (Figure I- 10). Selon le National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA, USA), l'index NAO serait entré dans une phase négative depuis 2008.

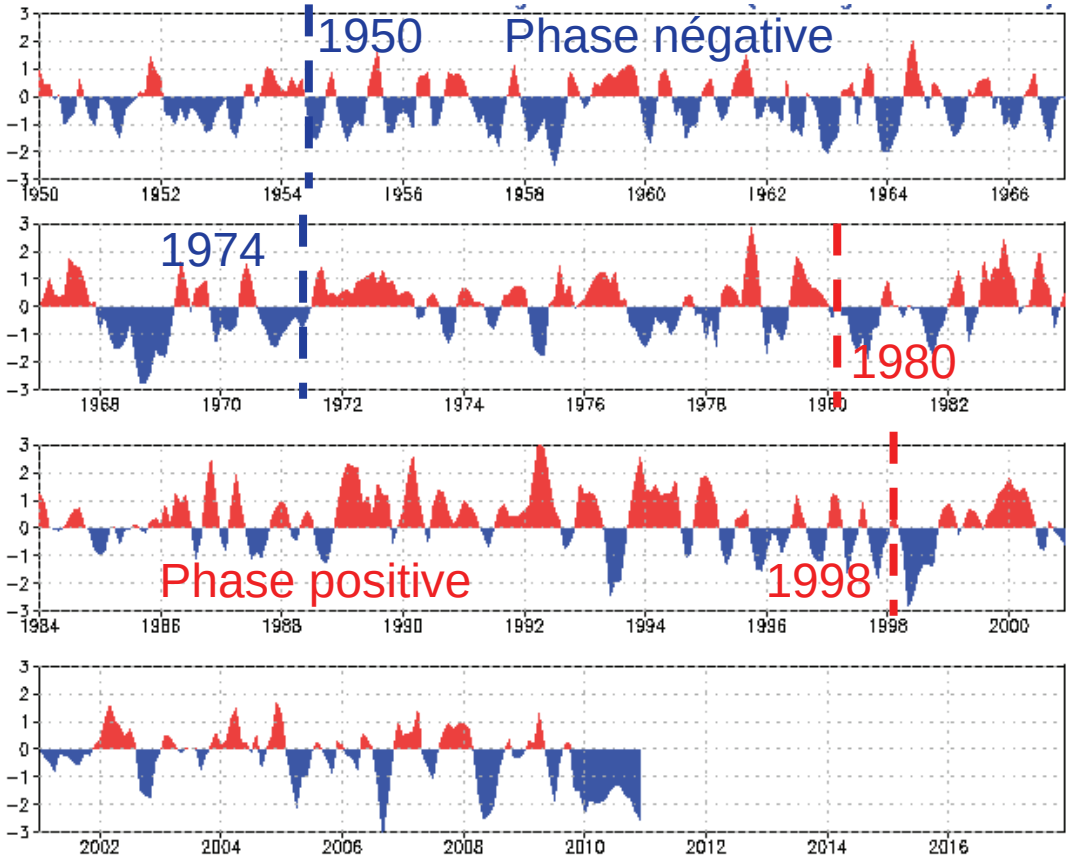


Figure I- 9 : Evolution de l'indice NAO entre 1950 et 2010 (données National Oceanic and Atmospheric Administration, USA)

Une comparaison de l'évolution des débits annuels de la Gironde avec les variations de l'index NAO entre 1972 et 2009 suggère des variations inverses entre 1970 et 1990 avec des débits minimaux pour des valeurs de l'indice maximales (Figure I- 10). Après 1990, l'indice NAO et les débits semblent varier en parallèle, à l'exception des années 2003 et 2004. L'analyse des corrélations entre les débits de la Gironde et les variations de l'indice NAO n'ont pas fait l'objet d'analyses statistiques dans ces travaux. Cependant, il est établi que pour

des périodes où l'indice est positif, la pénétration des eaux marines dans l'estuaire est plus importante en été, entraînant, par exemple, des modifications de la répartition et de l'abondance du zooplancton (David et al., 2007).

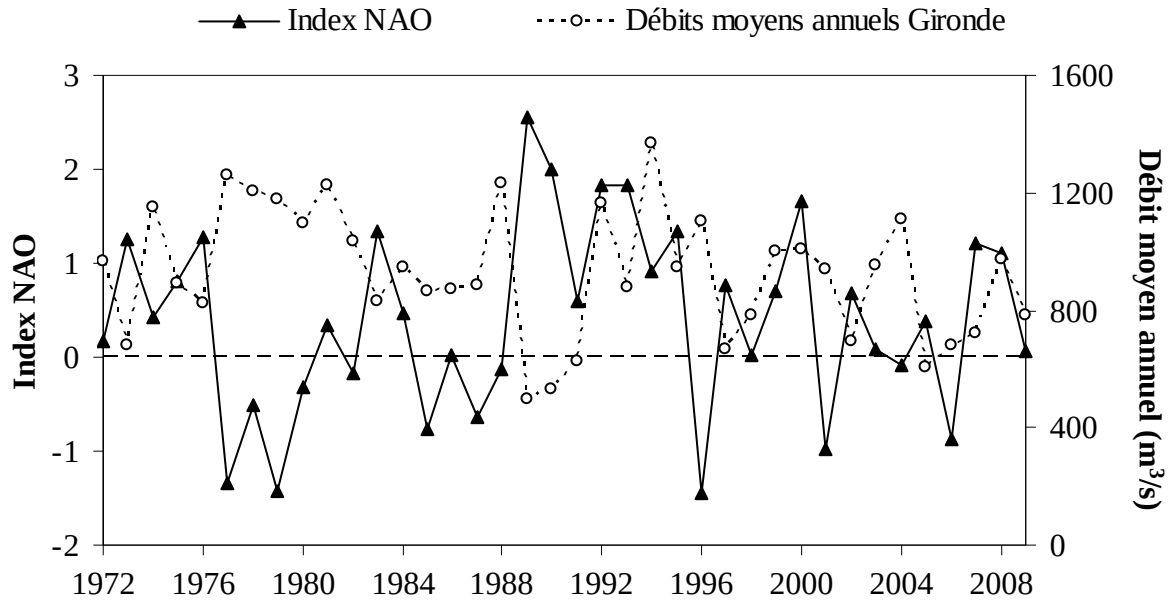


Figure I- 10: Variations de l'index NAO (NOAA, USA, 2010) et des débits moyens annuels à l'entrée de l'estuaire de la Gironde en m3/s entre 1972 et 2009 (BD Hydro, 2010).

En se basant sur les travaux réalisés par Probst (1983), nous avons estimé les débits moyens interannuels caractérisant les limites des classes hydrologiques de la Gironde (Tableau I- 6). Cet auteur a proposé une classification de l'hydrologie basée sur le débit moyen interannuel (Dmi) de référence du système étudié (Probst, 1983). Le Dmi de la Gironde a été calculé pour la période 1972-2009.

Tableau I- 6 : Valeurs des coefficients des limites de classes (Probst, 1983) et estimations des limites de classes en m^3/s pour l'estuaire de la Gironde. Dmi : débit moyen interannuel en m^3/s.

	Très sèche	Sèche	Moyennement sèche	Moyennement humide	Humide	Très humide
Classes						
Coefficients	0,530Dmi	0,714Dmi	Dmi	1,230Dmi	1,440Dmi	
Limites de classes	480	650	910	1120	1310	

Suivant cette classification, durant la période étudiée, 1999-2009, l'hydrologie du bassin versant de la Gironde est caractérisée par :

- 1 année sèche en 2005 avec un débit moyen annuel de 608 m^3/s

- 4 années moyennement sèches 2002, 2006, 2007 et 2009 avec des débits moyens annuels respectifs de 692 m^3/s, 681 m^3/s, 719 m^3/s et 783 m^3/s.

- 5 années moyennement humides 1999, 2000, 2001, 2003, 2004 et 2008 avec des débits moyens annuels respectifs de 1000 m^3/s, 1010 m^3/s, 940 m^3/s, 954 m^3/s, 1110 m^3/s et 976 m^3/s.

Entre 1999 et 2009, les flux totaux annuels entrant dans l'estuaire varient de 19,2 km^3 en 2005 à 35,0 km^3 en 2004 (Figure I- 11). Le flux moyen annuel obtenu est de 27,2 km^3/an. Il est sensiblement plus faible que le flux moyen annuel calculé par Schäfer et al. (2002) pour la décennie précédente, 34,3 km^3/an.

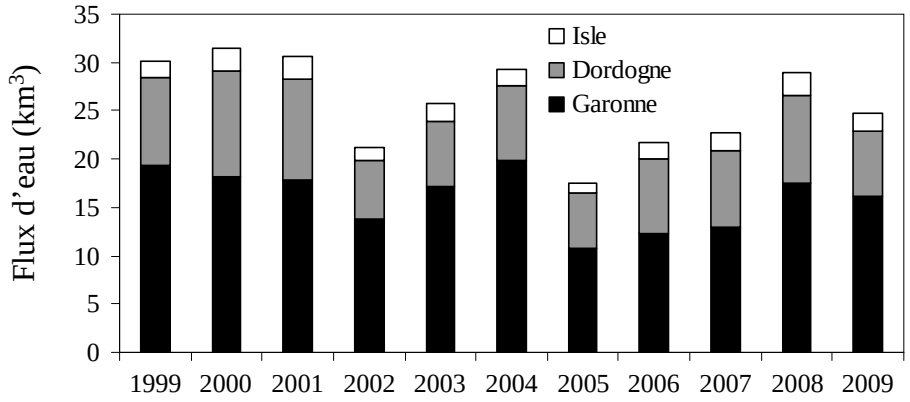


Figure I- 11 : Evolution des débits annuels en km^3 des 3 tributaires majeurs de l'estuaire de la Gironde entre 1999 et 2009.

Les contributions relatives des 3 tributaires majeurs de l'estuaire sont très peu variables, elles sont de l'ordre de 62±4% pour la Garonne, 31±3% pour la Dordogne et 7±1% pour l'Isle (Figure I- 12).

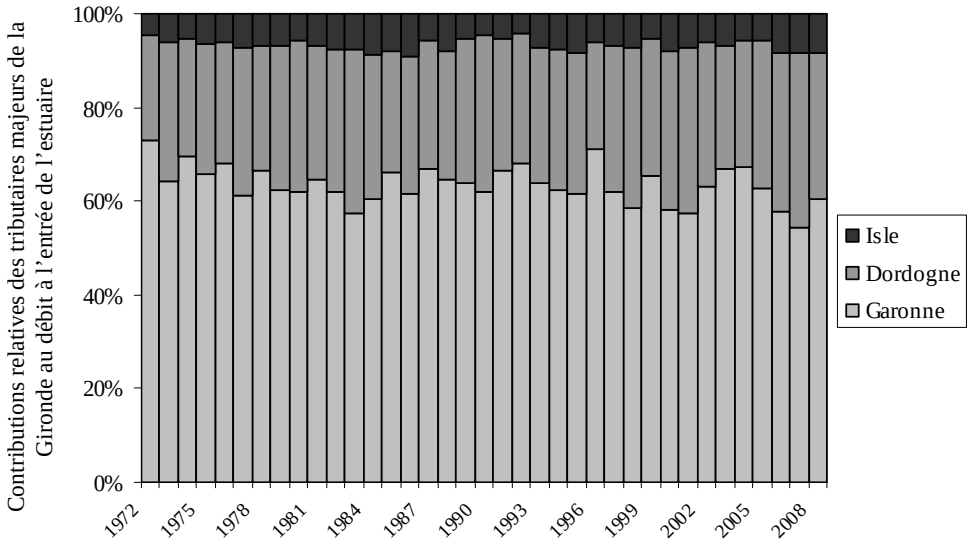


Figure I- 12 : Contributions relatives des 3 tributaires majeurs au débit moyen annuel de l'estuaire de le Gironde entre 1972 et 2009 (données BDHydro).

Les débits spécifiques (débit divisé par la surface de drainage) des 3 tributaires sont de :

- F_{EAU} Garonne = 6,7-12 l/s/km²
- F_{EAU} Dordogne = 12-24 l/s/km²
- F_{EAU} Isle = 4,5-11 l/s/km²

Ces valeurs sont comparables aux résultats obtenus par Masson et al. (2007) pour la période 1999-2002.

Les sédiments alimentant l'estuaire sont issues de l'érosion des sols, des berges et du lit des cours d'eau. Les particules de la colonne d'eau sont les vecteurs majoritaires du transport des contaminants dans les systèmes aquatiques (Yang et Sañudo-Wilhelmy, 1998; Wen et al., 1999; Audry et al., 2007a; Coynel et al., 2007 ; Förstner et Salomons, 2008). L'évaluation des flux de MES est donc essentiel à la quantification des flux de contaminants en raison de l'affinité forte des substances polluantes pour les phases particulaires (Figure I-13).

Dans le cadre du suivi des tributaires majoritaires de l'estuaire de la Gironde mis en place par l'équipe TGM-EPOC (Bordeaux 1), les flux de particules issues des bassins versants de la Garonne, de la Dordogne et de l'Isle ont fait l'objet d'un suivi à haute fréquence entre

1999 et 2002 (Masson et al., 2006). La fréquence journalière des mesures permet une estimation correcte des flux de MES (Coynel et al., 2004). Les flux de MES entrant dans l'estuaire de la Gironde entre 1999 et 2002 correspondent à la somme des flux mesurés pour la Garonne, la Dordogne et l'Isle. A partir de 2003, les flux de la Dordogne et de l'Isle ont été estimés à partir des relations MES=f(débit) déterminées pour les années échantillonnées. Pour chaque année échantillonnée, différentes courbes de régression ont été testées (linéaire, puissance, exponentielle, polynomiale d'ordre 2, polynomiale d'ordre 3, Tableau I- 7 et Tableau I- 8). Les écarts entre les flux prédits cumulés et les flux réels cumulés ont été calculés et la meilleure régression a été retenue pour la prédiction des flux des années 2003 à 2009.

Tableau I- 7 : Flux prédits sur l'Isle à partir de différentes régressions (linéaire, puissance, exponentielle, polynomiale d'ordre 2 et polynomiale d'ordre 3) et erreur sur les flux cumulés pour la période 1999-2002.

		Régressions testées				
		Linéaire	Puissance	Exponentielle	Polynomiale2	Polynomiale 3
Période échantillonnée		t	t	t	t	t
	1999	46 657	33 905	70 531	46 777	45 033
	2000	81 630	65 898	518 029	81 637	86 036
	2001	75 010	59 729	222 889	75 028	80 432
	2002	30 831	21 171	14 550	30 896	27 028
Erreur sur flux cumulé		**5,3%**	**-18,7%**	**272%**	**5,4%**	**7,3%**
Période prédite	**2003**	50 673	39 719	241 858	50 709	51 110
	2004	48 038	41 372	315 328	47 939	51 652
	2005	19 252	15 314	15 759	19 269	18 775
	2006	52 182	44 589	164 942	52 143	58 157
	2007	62 987	49 671	193 603	63 023	65 779
	2008	78 433	56 142	65 911	78 659	79 209
	2009	58 333	46 466	3 366 274	58 308	52 148
	TOTAL	**604 026**	**473 976**	**5 189 674**	**604 387**	**615 360**

Dans le cas de l'Isle, les erreurs sur le flux cumulé calculées pour la régression linéaire et la régression polynomiale d'ordre 2 sont similaires (Tableau I- 7). Les flux estimés entre 1999 et 2009 sont comparables, ces deux types de régressions peuvent donc être retenues dans le calcul des flux prédits.

Une analyse comparable a été réalisée pour la Dordogne (Tableau I- 8). Dans ce cas, il apparaît une erreur sur le flux cumulé minimale pour la régression exponentielle (erreur de 2,5%, Tableau I- 8). Cependant, l'utilisation de régressions de type exponentiel entraîne dans

le cas d'année humides (2004) des valeurs de flux surestimées (>1Mt, Tableau I- 8). Cette valeur correspond à ~2 fois le flux annuel maximal mesuré entre 1999 et 2002. Nous avons donc choisi de retenir la régression polynomiale d'ordre 3 pour l'estimation des flux de MES de la Dordogne entre 2003 et 2009.

Tableau I- 8 : Flux prédits sur la Dordogne à partir de différentes régressions (linéaire, puissance, exponentielle, polynomiale d'ordre 2 et polynomiale d'ordre 3) et erreur sur les flux cumulés pour la période 1999-2002.

		Régressions testées				
		Linéaire	Puissance	Exponentielle	Polynomiale2	Polynomiale 3
		t	t	t	t	t
Période échantillonnée	**1999**	479 955	3 792	206 059	541 475	318 012
	2000	641 109	4 533	535 084	845 062	521 646
	2001	648 367	4 357	757 364	919 382	652 094
	2002	245 724	2 528	60 914	260 266	173 058
Erreur sur flux cumulé		**32,5%**	**-99,0%**	**2,5%**	**68,8%**	**9,5%**
Période prédite	**2003**	348 734	2 819	342 192	442 911	385 635
	2004	375 381	3 210	1 348 748	584 348	339 391
	2005	205 600	2 431	58 758	216 646	153 866
	2006	360 559	3 229	140 307	434 964	291 715
	2007	368 187	3 266	792 446	535 641	319 590
	2008	501 254	3 761	234 012	597 718	407 994
	2009	266 886	2 773	280 160	329 684	205 356
	TOTAL	**4 441 754**	**36 698**	**4 756 044**	**5 708 096**	**3 768 357**

A partir des flux cumulés de la Garonne (flux mesurés), de la Dordogne (flux mesurés entre 1999 et 2002 puis estimés entre 2003 et 2009) et de l'Isle (flux mesurés entre 1999 et 2002 puis estimés entre 2003 et 2009), nous avons pu calculer les flux de MES entrant dans l'estuaire de la Gironde (Figure I- 13).

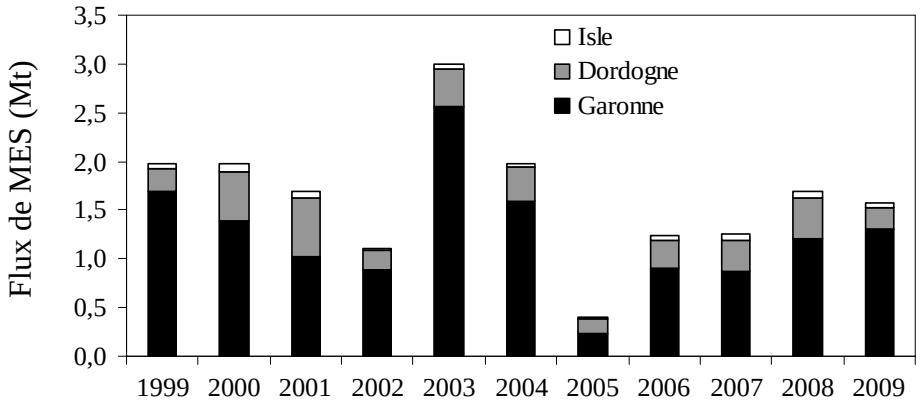


Figure I- 13 : Evolution des flux annuels de MES en Mt des 3 tributaires majeurs de l'estuaire de la Gironde entre 1999 et 2009.

La contribution des 3 tributaires est de l'ordre de 74±9% pour la Garonne, 22±8% pour la Dordogne et 4±1% pour l'Isle. Les flux totaux entrants varient de 0,40 Mt en 2005 à 2,99 Mt en 2003, année caractérisée par une crue cinquantenale sur le Lot (Coynel et al., 2007). Pour la décennie précédente, les flux de MES estimés sont de 0,93 à 7,71 Mt avec une valeur moyenne de 3,24 Mt (Schäfer et al. 2002). Les valeurs maximales supérieures entre 1990 et 1999 sont dues à l'hydrologie générale plus forte sur le bassin. En effet, le flux moyen annuel liquide reporté pour la décennie 1990-1999 est de 34,3 km^3/an contre 27,2 km^3/an pour 1999-2009.

L'évaluation des concentrations en MES journalières pour les 3 tributaires majeurs de l'estuaire a permis de calculer les flux spécifiques de MES annuels pour chacun des bassins versants pour la période 1999-2009:

- F_{MES} Garonne = 4,4-50 t/km²/an
- F_{MES} Dordogne = 10-39 t/km²/an
- F_{MES} Isle = 2,8-11 t/km²/an

Les flux spécifiques particulaires de la Garonne réflètent une érosion plus importante de ce bassin en lien avec la lithologie de certains sous-bassins (forts apports du Permien pour les affluents du Lot et du Tarn) et une agriculture intensive plus développée (côteaux de Gascogne, Coynel, 2005). De plus, la présence de nombreuses retenues sur la Dordogne entraîne un stockage des MES (Maneux et al., 2001). Les flux spécifiques faibles pour l'Isle sont reliés d'une part à la topographie relativement plane du bassin versant et d'autre part à la présence de nombreux barrages et retenues d'eau.

En conclusion, la période d'étude est caractérisée par des années d'hydrologie moyennement humide à sèche (2005) avec une année sans crue (2005) et une année (2003) caractérisée par une crue cinquantenale sur un affluent de la Garonne, le Lot. La Garonne constitue le tributaire majeur de l'estuaire de la Gironde avec une contribution de plus de 60% au flux liquide et de ~75% au flux de MES.

IV.4. Caractéristiques hydro-morphologiques de l'estuaire de la Gironde

L'estuaire de la Gironde est le plus grand estuaire d'Europe occidentale avec une longueur de 75 km et une largeur maximale de 12 km (Figure I- 14). Sa superficie est de 625 km² à marée haute et 440 km² à marée basse. Géographiquement, l'estuaire de la Gironde débute à la jonction entre la Garonne et la Dordogne au niveau du Bec d'Ambès (PK 22). Cependant l'effet de la marée dynamique est ressenti jusqu'à 100 km en amont de ce point, à La Réole pour la Garonne, à Pessac pour la Dordogne et à Guîtres pour l'Isle. L'estuaire peut être divisé en 3 zones distinctes :

- L'estuaire fluvial : des limites amont de remontée de la marée dynamique (PK 70) jusqu'au Bec d'Ambès (PK 22). Ces parties de la Garonne, de la Dordogne et de l'Isle sont caractéristiques des rivières à méandres qui présentent de rares îles et une quasi-absence de zones intertidale. La salinité y est nulle ou très faible.

- L'estuaire central : du Bec d'Ambès jusqu'à PK 62. Cette portion de l'estuaire, relativement étroite, est caractérisée en amont par la présence de nombreuses îles et bancs de sables. Le chenal de navigation (Chenal Sud) débute au Bec d'Ambès. Il longe la rive droite jusqu'à PK 33 puis est situé sur la rive gauche. Sa profondeur oscille entre 7 et 10 mètres et sa largeur varie de 400 à 800 mètres. En aval, l'estuaire central est limité par la fin du chenal de navigation unique (PK 62).

- L'estuaire aval : de PK 62 à PK 95. Cette portion est la plus large (~10 km). Les îles disparaissent et un second chenal débute à PK 75 en rive droite : le chenal de Saintonge ou chenal nord. Les zones intertidales y sont très développées et peuvent atteindre 1200 mètres de large au niveau de PK 74, en rive droite, et 2800 mètres dans l'anse du Verdon sur Mer, en rive gauche.

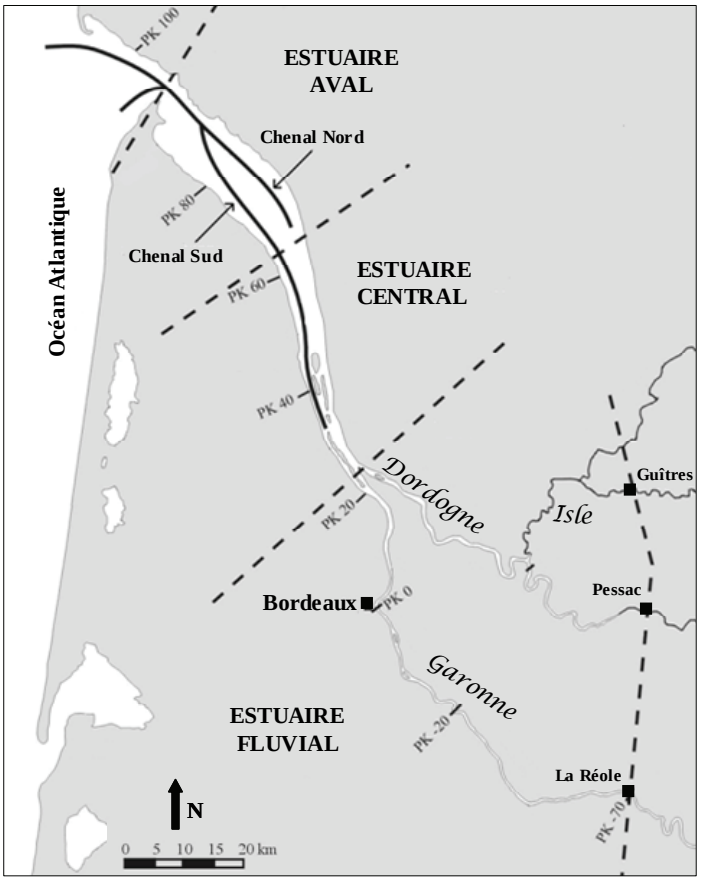


Figure I- 14 : Carte de l'estuaire de la Gironde.

L'amplitude du marnage à l'embouchure de l'estuaire varie de 1,5 à 5,5 m. Selon la nomenclature de Hayes (1975), c'est un estuaire méso à macro-tidal. Au cours d'un cycle de marée, le volume d'eau marine introduit dans l'estuaire est estimé à 1.10^9 à 2.10^9 m^3 (Nagy-Breitensten, 1993), soit 40 à 80 fois le volume d'eau apportée par les fleuves. C'est un estuaire qualifié d'hypersynchrone (Le Floch, 1961). Du fait de la morphologie de l'estuaire, l'effet du rétrécissement de l'aval vers l'amont n'est pas compensé par les forces de frottement, ce qui entraîne une amplitude de la marée plus forte en amont de l'estuaire. Par exemple, pour un coefficient de marée de 110 (vive-eau), le marnage est de 5 mètres à l'embouchure, 5,5 mètres à PK 45 et presque 6 mètres à Bordeaux (Allen, 1972).

En fonction du régime hydrologique des fleuves, le temps de résidence de l'eau et des particules sera très variable. En période d'étiage, pour des débits de l'ordre de 200 m^3/s, le temps de résidence de l'eau est de l'ordre de 3 mois ; en période de crue, pour des débits de ~5000 m^3/s, ce temps peut être ramené à 20 jours (Castaing et Jouanneau, 1979). Le temps de résidence des particules est plus difficile à déterminer ; il varie largement en fonction du devenir de la particule dans l'estuaire. En effet, l'estuaire de la Gironde est caractérisé par la présence d'un maximum de turbidité, localement appelé « bouchon vaseux ». Ses limites

amont-aval sont fluctuantes. Pour la Gironde, le bouchon vaseux a été caractérisé sédimentologiquement par une turbidité de l'eau en surface supérieure à 1 g/l (Castaing, 1981). Cette zone de turbidité maximale se forme sous l'action de plusieurs facteurs. D'une part, l'onde de flot (marée montante) est plus courte que l'onde de jusant, ce qui a pour conséquence des vitesses de courant plus fortes au fond et une remise en suspension d'une grande quantité de sédiments dans la colonne d'eau. D'autre part, l'étale de haute mer dure plus longtemps que l'étale de basse mer. En conséquence, les particules piégées dans la colonne d'eau se déposent en amont au niveau du point nodal de marée (Castaing, 1981). Le bouchon vaseux, ainsi formé, se déplace d'amont en aval dans l'estuaire suivant les conditions hydrologiques et les coefficients de marée. En période d'étiage, le bouchon vaseux est situé en amont de l'estuaire fluvial. Lors de forts débits, le bouchon vaseux est repoussé vers l'aval de l'estuaire et il peut être expulsé sous conditions de forts débits (crue) et forts coefficients de marée (Castaing et Allen, 1981 ; Benaouda, 2008 ; Dabrin, 2009). Les particules, entrant dans l'estuaire, sont provisoirement piégées dans le bouchon vaseux, représentant entre 4.10^6 et 6.10^6 t de particules fines (Jouanneau, 1982) ou dans les sédiments estuariens, ce qui concernerait 40% des particules fines entrantes (Lesueur et Tastet, 1994). Ces particules vont sédimenter principalement dans la zone des îles en amont de Pauillac et en aval de l'estuaire au niveau du chenal Nord (Allen et al., 1977). Les faciès sédimentaires, observés dans l'estuaire, sont très hétérogènes en terme de taille des particules (Figure I- 15, carte de 1999). En amont de l'estuaire (PK 22 à PK 35), le fond est constitué de dépôts grossiers de graviers et de sables fluviaux. Depuis la zone des îles jusqu'en aval de l'estuaire (PK 80), le fond est majoritairement constitué de vases (silts + argiles >80%), à l'exception de quelques bancs de sables développés près de la rive gauche. Après PK 80, le fond est essentiellement constitué de sables marins (Kapsimalis et al., 2004). Sur la base d'une étude comparative de l'évolution de la nature des sédiments de fond de l'estuaire entre 1969 et 1999, ces auteurs ne mettent pas en évidence de changement significatif dans la texture et la distribution des sédiments de surface de l'estuaire (Figure I- 15). On note toutefois une tendance à l'envasement de la rive droite en zone aval.

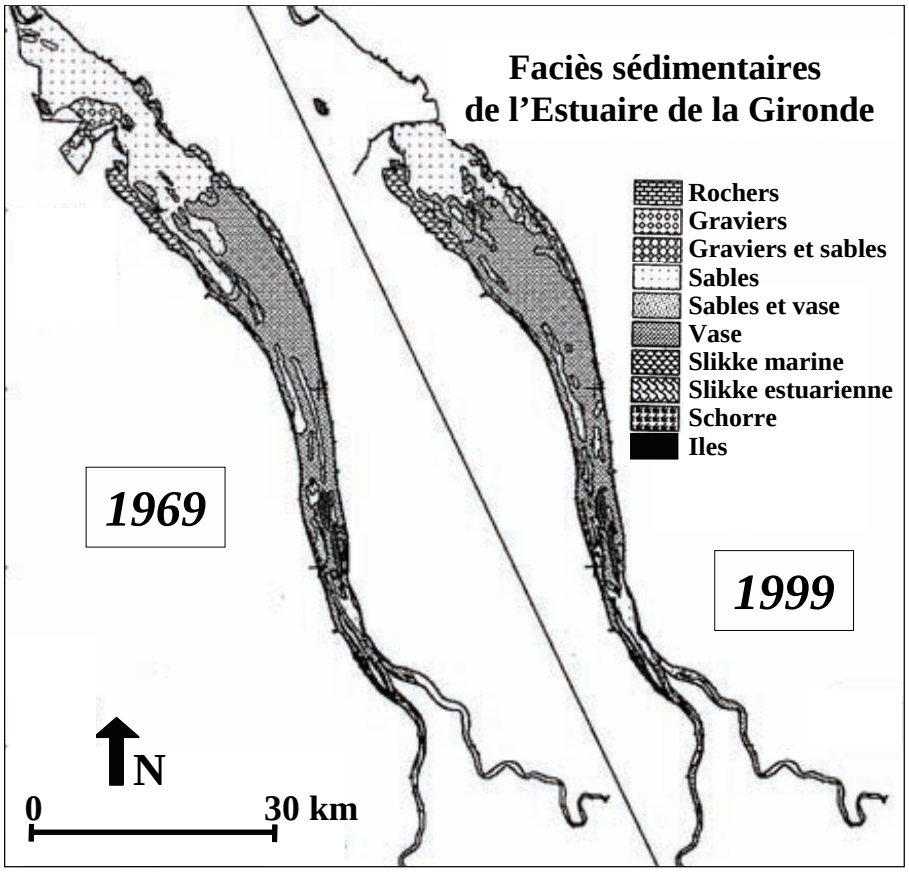


Figure I- 15: Evolution des faciès sédimentaires de l'estuaire de la Gironde entre 1969 et 1999, modifié d'après Kapsimalis et al. (2004).

Des lâchers de flotteurs et de perches (Allen et Castaing, 1977) ont permis de déterminer les trajectoires des particules en surface et leur destination dans le milieu océanique limitrophe de l'estuaire de la Gironde. Une partie des particules suit une trajectoire giratoire dans la direction N.W. et arrivent, au bout de 5 marées, à proximité de la vasière Ouest-Gironde (Figure I- 16, A). Une seconde partie des particules, expulsées de l'estuaire, va se déplacer dans la Passe de l'Ouest et arriver au bout de 4 marées au niveau du Pertuis de Maumusson (Figure I- 16, A). Castaing (1981) et Jouanneau (1982) estiment entre 0,5 et 1,5 Mt la quantité de particules expulsées annuellement vers la zone littorale. D'après Lesueur et al. (2002), un tiers de ces particules se retrouvent piégées dans les vasières littorales (Figure I- 16, B). Des études sur la minéralogie (Jouanneau et Latouche, 1982 ; Latouche et al., 1991), la granulométrie (Weber et al., 1991) et la géochimie (Gadel et al., 1997 ; Parra et al., 1999) des particules de ces vasières ont mis en évidence une origine estuarienne prédominante. Des études plus récentes, basées sur des images satellites des panaches de surface (Froidefond et al., 1998) et sur des modélisations de la circulation au niveau du plateau continental (Hermida

et al., 1998), ont permis de mettre en évidence l'importance de l'intensité et de la direction du vent sur les modalités de dispersion des particules du panache.

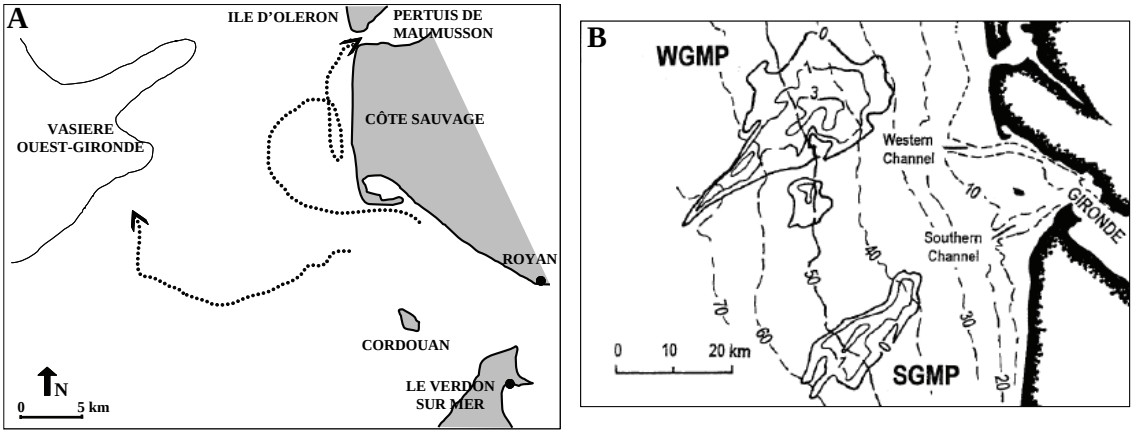


Figure I- 16 : A) Trajectoires des particules expulsées de l'estuaire de la Gironde vers la vasière Ouest-Gironde et le Pertuis de Maumusson (modifié d'après Castaing, 1981), B) Localisation des vasières littorales (modifié d'après Allen et Castaing, 1977).

IV.5. Sources des ETM dans le bassin versant de la Gironde

Dès le début des années 1980, les concentrations en Cd mesurées dans les bivalves de l'estuaire, supérieures à 10 fois la norme de consommation ont entraîné le classement de l'estuaire en zone D, i.e. interdiction de ramassage, production et commercialisation des bivalves. Cette contamination a généré la mobilisation de la communauté scientifique et de nombreuses études ont documenté les sources et les niveaux de contamination dans les différents compartiments du système fluvio-estuarien girondin. Dans le cadre de ses travaux, l'équipe TGM-EPOC a notamment mis en place le suivi des flux en ETM entrant dans l'estuaire de la Gironde via ses tributaires majoritaires (Garonne, Dordogne et Isle). Elle a également contribué à améliorer notablement la connaissance des processsus affectant les ETM à l'interface eau douce-estuaire-zone littorale.

IV.5.1. Contamination des organismes aquatiques

Depuis les années 1980, les organismes filtreurs sauvages vivant dans l'estuaire font l'objet d'un suivi des concentrations métalliques dans leur chair par le Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin (RNO-Ifremer). Le suivi a été réalisé sur les moules et les huîtres, organismes qui concentrent les contaminants chimiques transportés dans le milieu (éléments traces, contaminants organiques hydrophobes). Le processus de

bioaccumulation est lent ce qui implique une intégration dans le temps des concentrations en contaminants. Ils sont donc de très bons indicateurs des contaminations chroniques du milieu. Le RNO a permis de suivre l'évolution entre 1979 et 2007 des concentrations en Cd, Cu, Hg, Pb et Zn, et depuis 2001 en Ag, Ni et V. En 2008, le RNO est devenu le ROCCH, Réseau d'Observation de la Contamination Chimique. Ce nouveau programme s'intéresse à l'évolution des concentrations des éléments réglementés sur le plan sanitaire (i.e. pour les ETM Cd, Hg et Pb, Tableau I- 9).

Tableau I- 9 : Concentrations maximales admises dans les coquillages destinés à la consommation humaine (CE 466/2001 et CE 221/2002) et Norme de Qualité Environnementale pour le biote (2008/105/CE).

Elément	**Concentration poids frais**	**Concentration poids sec**	**NQE poids frais**
	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Cadmium	1,0	5,0	
Mercure	0,5	2,5	0,02
Plomb	1,5	7,5	

Ce suivi a mis en évidence une **contamination des huîtres de l'estuaire pour tous les ETM analysés** (Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V et Zn) à l'exception de Hg. **Bien que présentant une forte diminution entre 1979 et 2007, les concentrations en Cd en 2007 sont toujours supérieures à la limite de consommation** (i.e. 5 mg/kg poids sec, décrets européens n°466/2001 et n°221/2002, Figure I- 17). Le seuil maximal admissible pour la consommation humaine en Cd (5 mg/kg poids sec) est dépassé au niveau des stations situées dans l'estuaire et au large de l'estuaire. La comparaison des médianes des concentrations mesurées dans les huîtres de la Gironde avec la médiane des concentrations de l'ensemble de la façade atlantique met en évidence des enrichissements croissants de l'ordre de 1700% pour Cd, 760% pour Ag, 470% pour Cu, 260% pour Cr, 190% pour Ni, 180% pour Pb et 160% pour Zn et V (IFREMER, 2009). Ainsi, **les bivalves de l'estuaire de la Gironde présentent des concentrations en Ag, Cd, Cu et Cr largement supérieures aux concentrations moyennes relevées sur le reste de la façade atlantique**. Cette contamination n'est pas restreinte à l'estuaire et les concentrations en Cd mesurées dans les bivalves au niveau de la Baie de Marennes Oléron, première zone productrice d'huîtres en Europe située 40 km au nord de l'embouchure de l'estuaire de la Gironde sont très proches des seuils maximum admissible pour la consommation humaine. Dans le cadre d'un abaissement de la limite de Cd

à 2 mg/kg poids sec, l'ensemble de cette zone serait menacée d'un arrêté d'interdiction de production et de commercialisation des huîtres.

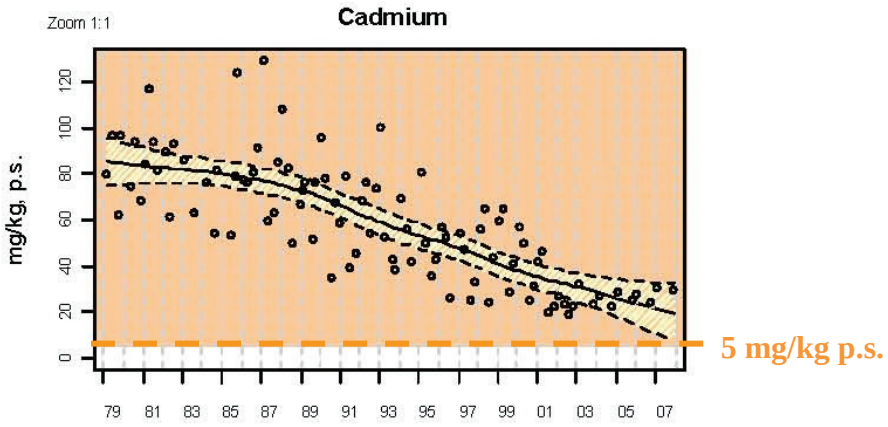


Figure I- 17 : Concentrations en Cd en mg/kg p.s. dans les huîtres de l'estuaire de la Gironde entre 1979 et 2008 (données Ifremer, 2009). Le seuil maximum admissible pour la consommation humaine est de 5 mg/kg p.s., les concentrations supérieures à ce seuil sont représentées en orange.

La bioaccumulation des ETM dans les tissus des organismes vivants peut s'accompagner de phénomènes de toxicité vis-à-vis de l'organisme. Des études réalisées sur des espèces vivant dans l'estuaire de la Gironde ont mis en évidence des inductions plus importantes de métalothionéines (protéines entrant dans la réponse immunitaire suite à une contamination métallique) chez les huîtres (Mouneyrac et al., 1998), des mortalités plus importantes chez les copépodes et des anomalies chez les larves d'huîtres exposées à des sédiments estuariens (Geffard et al., 2005). La contamination métallique des sédiments est également suspectée d'être responsable des taux d'accumulation en ETM importants relevés chez le mullet et l'anguille (Durrieu et al., 2005) ainsi que chez l'huître (Baudrimont et al., 2005). Elle pourrait aussi intervenir dans les déformations morphologiques observées chez les crevettes (Béguer et al., 2008).

En conclusion, le suivi de la contamination en ETM des bivalves de la façade atlantique a permis de mettre en évidence les concentrations fortes retrouvées au niveau de l'estuaire de la Gironde. Ces concentrations sont suspectées d'être à l'origine de dysfonctionnements physiologiques et/ou d'une plus forte mortalité chez certaines espèces. Basée sur ce constat, la connaissance des sources des ETM dans le bassin versant de la Gironde et de leur réactivité dans les systèmes fluviaux et estuariens a fait l'objet de plusieurs études. Leurs principaux résultats seront présentés dans le paragraphe suivant.

IV.5.2. Apports naturels en ETM dans le bassin versant de la Gironde

Les nombreux gisements miniers (e.g. As, Au, Cu, Pb, Zn) présents dans le Massif Central et les Pyrénées contribuent de manière significative à la composition métallique des eaux et des MES des cours d'eau régionaux (Schäfer et Blanc, 2002, Figure I- 18). **Certains éléments présentent des concentrations naturelles relativement fortes**. Par exemple, le Massif Central est une région qui présente les concentrations en As parmi les plus fortes en Europe (Mandal et Suzuki, 2002). Des concentrations en As de l'ordre de 100-300 mg/kg ont été rapportées pour les sols du bassin du Lot amont (Courtin-Nomade et al., 2003), de 45-160 mg/kg pour les laisses de crue du bassin du Riou-Mort (Coynel et al., 2009, Grosbois et al., 2009) et de 100 mg/kg pour les sols du bassin de l'Isle (Chéry et Gateau, 1998).

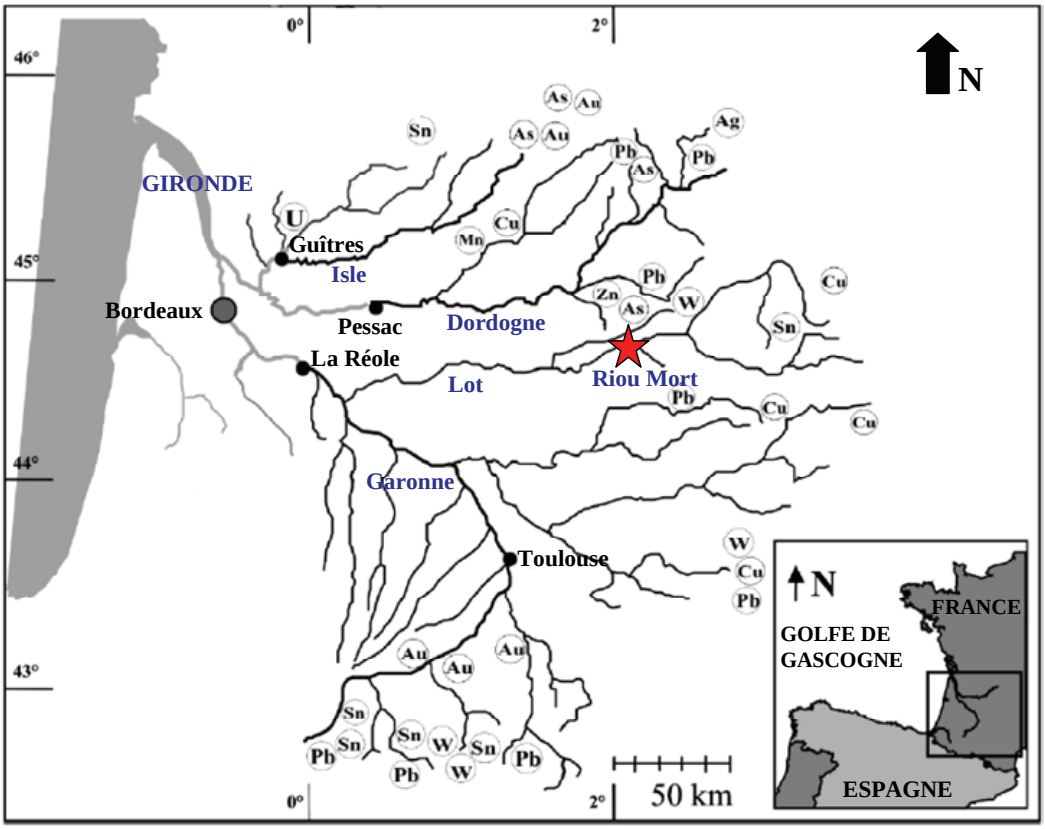


Figure I- 18: Carte du réseau hydrographique du bassin versant de la Gironde et localisation des principaux gisements miniers (symboles des éléments) et de l'usine de traitement du minerai de Zn (étoile rouge) modifié d'après Schäfer et Blanc (2002).

IV.5.3. Apports anthropiques en ETM dans le bassin versant de la Gironde

Le bassin versant de la Gironde connaît une contamination polymétallique historique qui affecte l'ensemble du continuum Riou Mort-Lot-Garonne-Gironde (Jouanneau et al., 1993 ; Lapaquellerie et al., 1995 ; Blanc et al., 1999 ; Audry et al., 2004a ; Audry et al., 2004b ; Schäfer et al., 2006 ; Coynel et al., 2009). Entre 1871 et 1987, les activités métallurgiques de traitement du minerai de zinc au niveau du bassin versant de Decazeville (Aveyron), situé 350 km en amont de l'estuaire, a engendré le dépôt de volumes très importants de sous-produits métallurgiques fortement enrichis en ETM notamment en cadmium. Le lessivage par les pluies des crassiers métallurgiques a entraîné, par érosion et oxydation des phases sulfurées, la contamination du Riou-Mort, affluent du Lot qui draine le bassin de Viviez, et de tout le continuum Lot-Garonne-Gironde (Figure I- 18). Les éléments concernés par cette contamination sont Cd, Cu, Hg, Pb et Zn (Audry et al., 2004b ; Schäfer et al., 2006, Castelle et al., 2007). Les flux annuels dissous et particulaire en As, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn ont été estimés pour ces différents cours d'eau. Ainsi, il a été démontré des contributions importantes du Lot aux flux métalliques observés dans la Garonne, 74-90% de Cd, 50-60% de Cu, 80% de Pb et 60% de Zn entrant dans l'estuaire sont issus du Lot (Audry et al., 2004b). Bien qu'une diminution des concentrations en Cd transitant dans ce système ait été mise en évidence, les stocks des ETM piégés dans les sédiments de barrages du Lot restent élevés (Audry et al., 2004a). Ils ont été estimés à respectivement à 200 t, 300 t, 5-13 t, 1000 t et 10000 t pour Cd, Cu, Hg, Pb et Zn (Lapaquellerie et al., 1995, Audry et al., 2004b, Schäfer et al., 2006). L'épisode de crue cinquantenale du Lot de décembre 2003 a généré des flux en Cd, Pb et Zn correspondant respectivement à 141%, 45% et 76% des flux annuels mesurés pour l'année 1999 (année d'hydrologie moyenne pour le Lot, Coynel et al., 2007). Selon Audry et al. (2010), un nouvel épisode de crue sur le Lot pourrait remobiliser par remise en suspension des sédiments 18 t de Cd, 17 t de Cu, 25 t de Pb et 870 t de Zn. Ces valeurs correspondent à l'équivalent de 13 fois, 4 fois et 6 fois les apports annuels en Cd, Pb et Zn à l'estuaire de la Gironde (Audry et al., 2010).

Dans ce bassin versant à dominante rurale, les apports métalliques dus aux activités agricoles contribuent également à la composition géochimique des cours d'eau. Les terres agricoles représentent 50% de la superficie du bassin avec majoritairement des cultures céréalières et maraîchères (Figure I- 19). Les intrants agricoles (fertilisants, produits

phytosanitaires) peuvent être à l'origine d'apports significatifs en ETM au niveau des horizons de surface de sols comme cela a été démontré en Angleterre et au Pays de Galles (e.g. Cd, Zn, Cr, Nicholson et al., 2003). La viticulture implantée à l'aval du bassin de la Gironde constitue également une source d'apports en Cu. Ainsi, pour le bassin versant de l'Isle, la contribution des sources situées à l'amont du bassin au flux de cuivre particulaire est de l'ordre de 10 à 75 % entre 1999 et 2002, suggérant une influence non négligeable des sources situées à l'aval du bassin majoritairement reliées à l'agriculture intensive (viticulture, Masson et al., 2006).

Le bassin versant de la Gironde est un des bassins les moins urbanisés d'Europe (Abril et al., 2002). Seules 2 grandes agglomérations sont présentes, Bordeaux et Toulouse comptant respectivement 809 224 et 859 111 habitants. La densité moyenne de population est de 70 hab.km² (Abril et al., 2002). Les industries se sont essentiellement développées en périphérie de ces villes. Les apports en ETM liés à cette urbanisation/industrialisation n'ont fait l'objet que de très peu d'études (Durand et al., 2003 ; Calvo et al., 2008 ; Schäfer et al., 2009). Cependant la réactivité des particules urbaines de l'agglomération bordelaise chargées en ETM transitant dans le milieu aquatique a été démontrée (Schäfer et al., 2009). Ces auteurs ont estimé le taux de dépôt atmosphérique journalier en ETM potentiellement biodisponibles (i.e. fraction HNO_3) à partir d'une analyse des **poussières atmosphériques récoltées au niveau de la ville de Bordeaux** (Schäfer et al., 2009). Les retombées en ETM sont comprises entre 0,18 et 7,50 µg/m²/j pour Cd, 11,6 à 16,9 µg/m²/j pour Cu, 8,36 à 11,1 µg/m²/j pour Pb et 47,9 à 110 µg/m²/j pour Zn. Ces valeurs, ramenées à une période d'une année, représenteraient jusqu'à 10 kg de Cd, 23 kg de Cu, 15 kg de Pb et 148 kg de Zn potentiellement réactifs apportés directement à la Garonne par la ville de Bordeaux (Schäfer et al., 2009). L'étude précise des rejets des STEPS de la ville de Bordeaux sur le fonctionnement de la Garonne sera réalisée dans le cadre du projet ETIAGE (2010-2013) et permettra d'apporter des éléments de réponse essentiels sur l'impact de l'agglomération bordelaise sur les systèmes aquatiques.

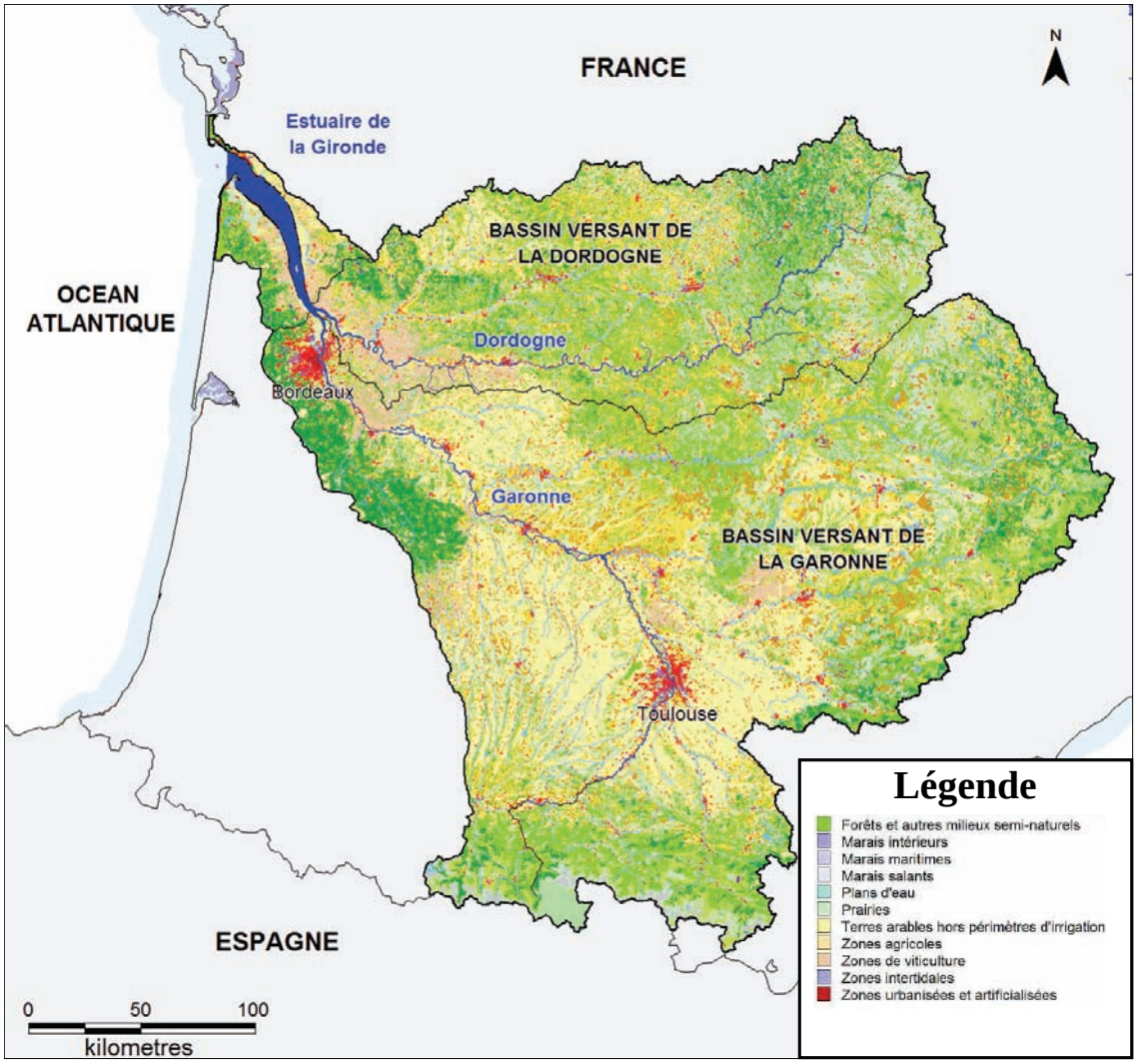


Figure I- 19: Occupation des sols du bassin versant de la Gironde, données Corine Land Cover 2000.

En conclusion, plusieurs sources en ETM sont présentes au niveau du bassin versant de la Gironde. Une contamination polymétallique historique affecte l'ensemble du continuum Lot-Garonne-Gironde. Issue du bassin métallurgique de Decazeville, c'est la source de contamination la plus importante du système. Une contamination beaucoup plus diffuse liée au fort pourcentage de terrains agricoles est également suspectée notamment à l'aval du bassin avec la viticulture. Plus localisée et encore très peu documentée, l'impact des zones urbaines reste à quantifier.

IV.5.4. Contamination en ETM de l'estuaire de la Gironde

IV.5.4.a. Flux des ETM à l'entrée de l'estuaire

Ultime réceptacle des flux d'eau et de particules issus du bassin versant de la Gironde (~82 000 km²), l'estuaire de la Gironde constitue un filtre réactionnel dans lequel l'eau et les particules vont transiter. Les substances polluantes vont subir, sous l'effet des gradients physico-chimiques (rédox, turbidité, salinité), des transformations susceptibles de modifier leur comportement vis-à-vis du biotope et du biota. Les flux en ETM présentés dans ce paragraphe sont issus des publications et des travaux de thèse présentés dans le Tableau I- 10.

Tableau I- 10 : Références utilisées dans la synthèse des flux en ETM entrant dans l'estuaire.

Elément	Période du suivi	Références
Cd	1990-1999	Schäfer et al., 2002
Cd-Cu-Pb-Zn	1999-2000	Audry et al., 2004b
Cd-Cu-Pb-Zn	1999-2002	Masson et al., 2006
Hg	1999-2003	Schäfer et al., 2006
As	1999-2005	Masson et al., 2007
As-Cd-Co-Cr-Cu-Ni-Mo-Pb-Sb-U-V-Zn	1999-2005	Masson, 2007
As-Sb	2004	Masson et al., 2009
Ag	1999-2009	Lanceleur et al., sous presse

Les flux métalliques des années 1999 à 2002 correspondent à la somme des flux calculés pour les tributaires majeurs de l'estuaire (Garonne, Dordogne, Isle, Masson et al., 2006, Figure I- 20). A partir de 2003, les flux ont été calculés à partir des estimations des flux de MES pour la Dordogne et l'Isle (cf paragraphe IV.3). Certains éléments n'ont pas été systématiquement analysés (e.g. Ag, Hg, Sb, Figure I- 20). Les flux correspondant aux années 2008 et 2009 correspondent à des résultats originaux.

La majorité des ETM entrent dans l'estuaire sous forme particulaire à l'exception de l'U (77% fraction dissoute) et dans une moindre mesure de Mo (52%) et As (46%). Les flux moyens annuels sont fortement corrélés à l'hydrologie des tributaires avec des flux moins importants lors des années sèches (2005) et des flux particulaires relativement forts pour 2003, année caractérisée par une crue majeure sur le Lot. Pour l'ensemble des éléments, les flux entrants totaux pour 2 années comparables hydrologiquement, 2001 et 2008, sont comparables (Figure I- 20).

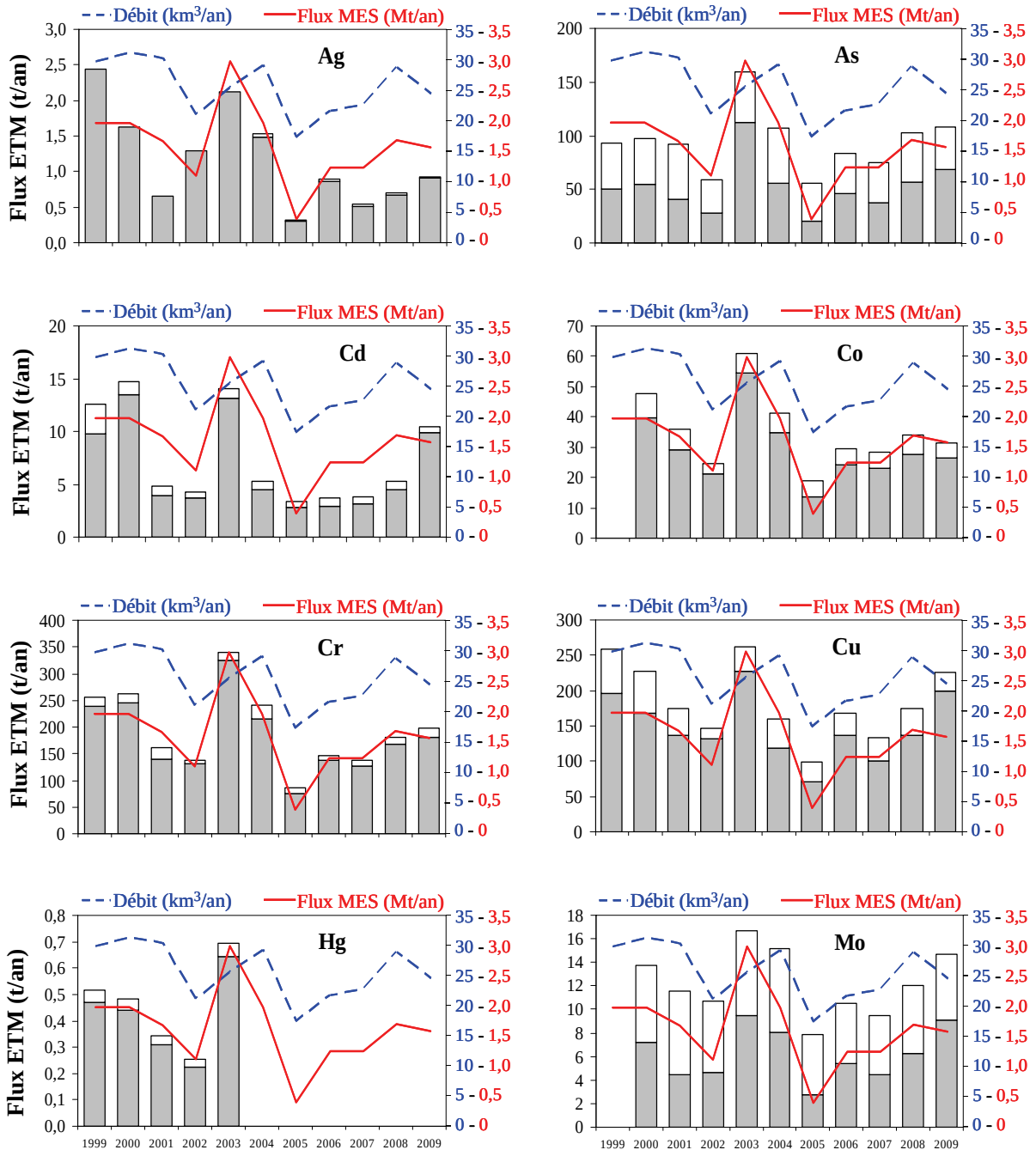


Figure I- 20 : Evolution des flux annuels en ETM dissous (blanc) et particulaire (gris) en t/an à l'entrée de l'estuaire de la Gironde entre 1999 et 2009. Les flux de Ag et Sb reportés correspondent aux flux mesurés sur la Garonne (Ag repris de Lanceleur et al., sous presse).

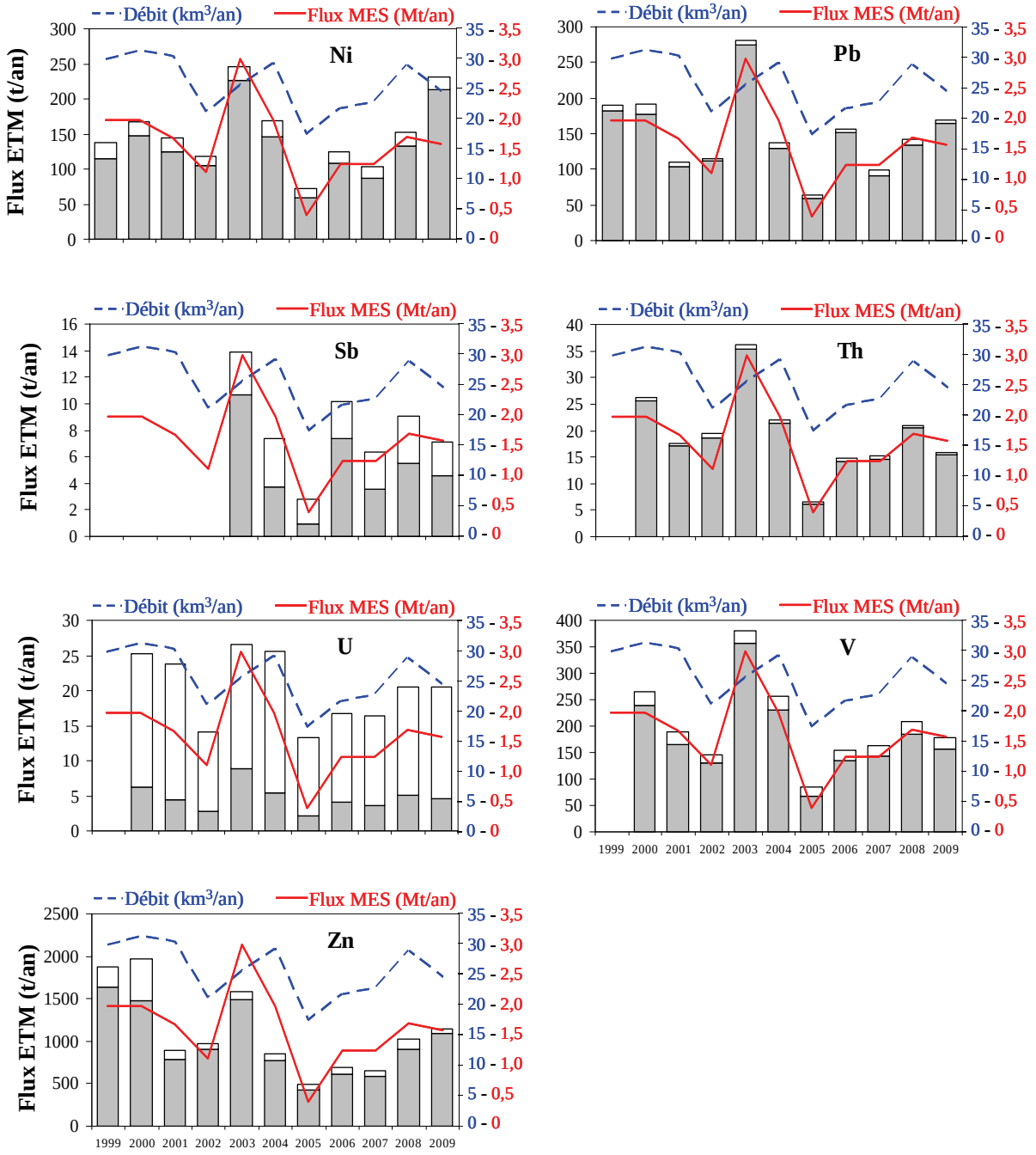


Figure I- 20 suite : Evolution des flux annuels en ETM dissous (blanc) et particulaire (gris) en t/an à l'entrée de l'estuaire de la Gironde entre 1999 et 2009. Les flux de Ag et Sb reportés correspondent aux flux mesurés sur la Garonne (Ag repris de Lanceleur et al., sous presse).

Durant les 10 années présentées, nous devons noter :

- la réalisation de travaux importants sur le Lot en 1999 et 2000, qui ont eu pour conséquence un apport de sédiments anciens accumulés derrière les barrages (Audry et al., 2003). Cet apport génère des flux en ETM plus importants à l'entrée de l'estuaire (e.g. Cd, Zn, Figure I- 20).

- Enfin, la crue importante au niveau du bassin versant du Lot en décembre 2003 a également eu pour conséquence un relargage important de sédiments piégés derrière les barrages et, par suite, un apport important de particules contaminées en ETM au système fluvio-estuarien aval (Coynel et al., 2007). Cet apport a eu des conséquences significatives sur les flux métalliques particulaires annuels avec des quantités d'ETM plus importantes mesurées à l'entrée de l'estuaire pour l'ensemble des éléments considérés (Figure I- 20). Ainsi, durant cet épisode, les flux en ETM transportés par le Lot ont pu atteindre 27,6 t pour As, 8,3 t pour Cd, 51,5 t pour Pb et 437 t pour Zn, soit respectivement 138%, 141%, 45% et 76% du flux total annuel de l'année 1999 (Coynel et al., 2007).

Si les flux annuels en ETM sont majoritairement reliés à la charge en particules, certains ETM dissous présentent des comportements saisonniers marqués. Ainsi, Masson et al. (2007) ont mis en évidence des variations saisonnières dans les flux d'As dissous pour les 3 tributaires (e.g. Garonne, Figure I- 21). Les concentrations sont maximales en période estivale (~3000-4000 ng/l pour la Garonne, ~1500 ng/l pour la Dordogne et ~5000-6000 ng/l pour l'Isle) et minimales en hiver (~1300 ng/l pour la Garonne, ~700 ng/l pour la Dordogne et ~1800 ng/l pour l'Isle). Ces auteurs suggèrent que ce comportement est relié à des processus biogéochimiques dépendant de la température, i.e. réduction de As(V) en As(III) plus soluble, et/ou destruction des phases porteuses particulaires de As par les microorganismes. Des observations comparables ont été réalisées pour Sb, Mo et V (Masson, 2007). Ces oxyanions seraient libérés dans la fraction dissoute par minéralisation, en condition anoxique, de la matière organique. Cette minéralisation serait due à l'activité de bactéries à partir de 15°C (Masson, 2007).

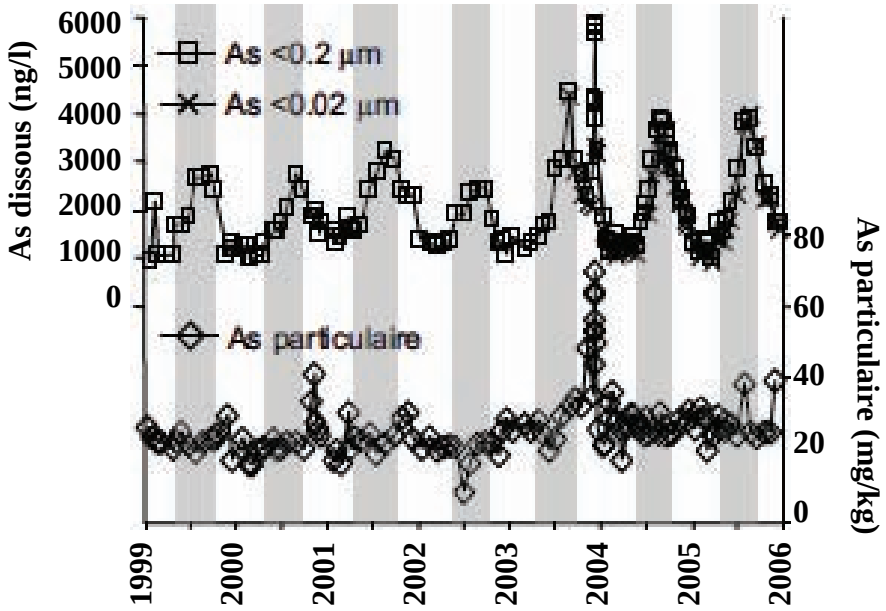


Figure I- 21 : Evolutions des concentrations en As dissous (<0,2 µm et <0,02 µm) sur la Garonne à La Réole entre 1999 et 2005. Les zones grisées correspondent aux périodes estivales durant lesquelles les concentrations en As dissous augmentent (modifié d'après Masson et al., 2007).

IV.5.4.b. Réactivité intra-estuarienne

Les gradients physico-chimiques développés dans l'estuaire vont induire des changements de comportements des ETM. Avant de décrire les comportements observés pour les différents ETM au niveau de l'estuaire fluvial et de l'estuaire salé de la Gironde, un bref rappel des comportements théoriques des ETM dans le gradient de mélange entre le milieu fluvial et le milieu marin est proposé.

Dans un système où la distribution des ETM est uniquement du au mélange physique entre les eaux fluviales et les eaux côtières, une relation linéaire existe entre la concentration d'un élément donné et la salinité. Cette relation est observée en l'absence de processus biogéochimiques, et de sources ou de puits affectant les concentrations des ETM au sein du système, elle correspond à la « droite de dilution théorique » de l'élément (Boyle et al., 1974, Figure I- 22). Lorsque les concentrations suivent la droite de dilution théorique, le comportement est dit conservatif. Tout écart par rapport à cette droite entraîne un comportement non-conservatif. Des concentrations supérieures à la droite de dilution théorique reflète un phénomène d'addition (passage de l'élément de la phase particulaire vers la phase dissoute, Figure I- 22). Inversement, des concentrations inférieures à la droite de

dilution théorique réflète un phénomène de soustraction (passage de l'élément de la phase dissoute vers la phase particulaire, Figure I- 22).

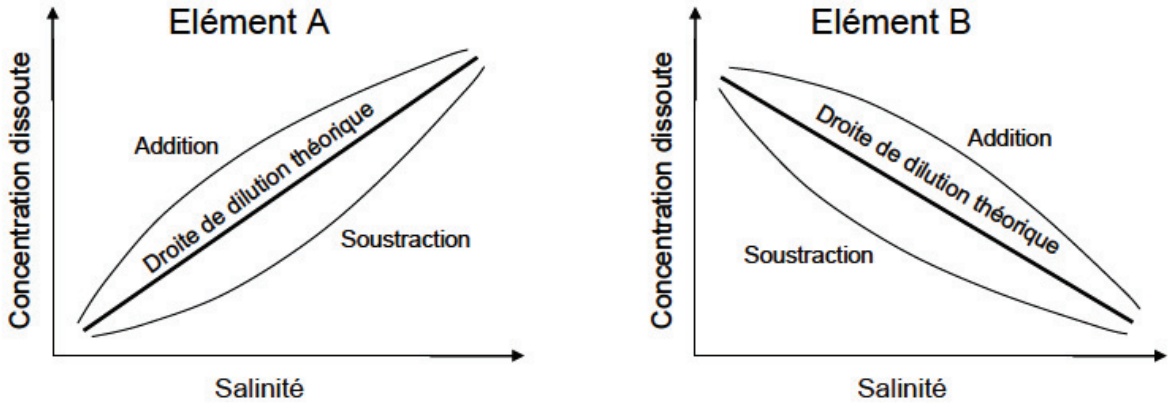


Figure I- 22 : Droite de dilution théorique et processus d'addition et de soustraction pour un élément plus concentré en milieu marin (A) et plus concentré en milieu fluvial (B).

Les processus d'échange pouvant intervenir sur la spéciation et la répartition des ETM sont classés en 4 catégories (Olsen et al., 1982) :

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

Comportement des ETM dans l'estuaire fluvial de la Gironde

En amont du gradient de salinité, dans la zone de développement du bouchon vaseux, des processus de désorption de Cu ont été observés (Masson, 2007, Figure I- 23). Cette addition de Cu est reliée à une dégradation de la matière organique particulaire. Le Cu adsorbé ou complexé est alors libéré dans la fraction dissoute. Des comportements comparables ont été mis en évidence pour les oxyanions V et Mo et, dans une moindre mesure, pour Cd (Masson, 2007). La libération de ces ETM serait reliée à la dégradation de la matière organique dans la colonne d'eau et/ou au niveau de la crème de vase remobilisée au cours du cycle de marée. L'arsenic présente un comportement soustractif qui est relié à une floculation de Fe dans les environnements aquatiques (De Vitre et al., 1991 ; Kitts et al., 1994 ; Migon et Mori, 1999 ; Smedley et Kinniburgh, 2002). Enfin, Sb et U présentent des comportements conservatifs au niveau de l'estuaire fluvial (Masson, 2007).

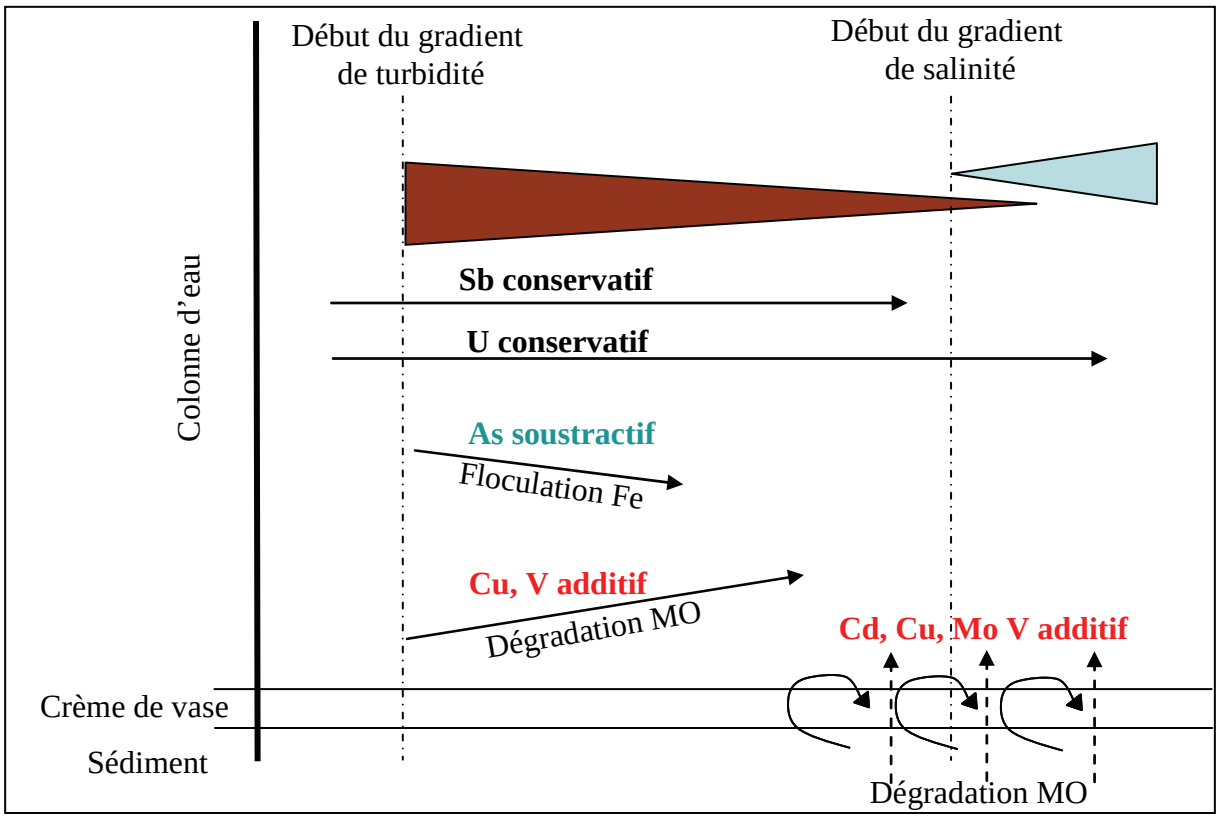


Figure I- 23 : Schéma conceptuel récapitulatif des processus affectant As, Cd, Cu, Mo, Sb, U et V dans l'estuaire fluvial de la Gironde (modifié d'après Masson, 2007).

Comportement des ETM dans l'estuaire salé de la Gironde

Les processus intervenant dans les comportements des ETM dans l'estuaire salé de la Gironde ont été décrits dans les travaux de thèse de Robert (2003), Audry (2003) et Dabrin (2009). Un suivi à haute résolution des comportements et des flux des ETM dans l'estuaire entre 2001 et 2007 a permis de décrire les comportements affectant les ETM dans le gradient de salinité pour des situations hydrologiques contrastées (Dabrin, 2009 ; Dabrin et al., 2009 ; Strady et al., 2009 ; Figure I- 24).

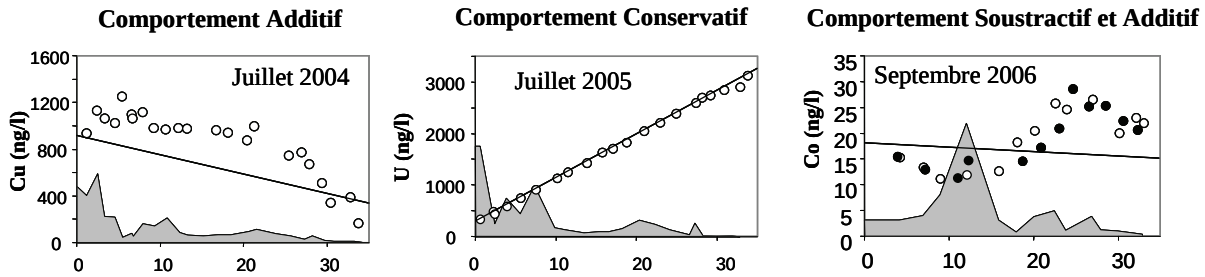


Figure I- 24 : Exemples des comportements observés dans la gradient de salinité de l'estuaire pour Cu, U et Co, d'après Dabrin, 2009.

A partir des observations réalisées, des comportements typiques ont été mis en évidence (Tableau I- 11). Ainsi, Cd, Cu, Ni et V présentent un comportement additif quelles que soient les conditions hydrologiques. Le Co et Mo présentent des comportements additif ou soustractif suivant les conditions hydrologiques et U est toujours conservatif.

Tableau I- 11 : Synthèse des comportements et processus affectant les ETM dans le gradient salé de l'estuaire de la Gironde

Elément	Comportement	Processus	Références
Cd	Additif	Désorption et chlorocomplexation	Dabrin et al., 2009
Co	Additif	Désorption	Dabrin, 2009
	Soustractif	Adsorption sur oxydes de fer et de manganèse	Dabrin, 2009
Cu	Additif	Dégradation de la MO	Dabrin, 2009
Ni	Additif	Désorption et complexation avec les ions chlorures et les ions sulfates	Dabrin, 2009
Mo	Additif	Désorption MES et sédiments	Strady et al., 2009
	Soustractif	Assimilation biologique et réadsorption sur sédiments	Strady et al., 2009
U	Conservatif		Strady et al., 2009
V	Additif	Dégradation de la MO	Strady et al., 2009

Les processus responsables du changement de comportement des ETM vont affecter les stocks en ETM associés aux particules de la colonne d'eau et du compartiment sédimentaire. En effet, la remobilisation de la crème de vase et des sédiments peut entraîner un relargage des ETM vers la fraction dissoute. Cette addition a été décrite par Masson pour la zone fluviale de l'estuaire en amont du gradient de salinité (Figure I- 23). Dans l'estuaire salé, les travaux de Robert et Audry sur des carottes sédimentaires ont permis d'identifier les processus induisant une augmentation des concentrations en ETM en solution et de quantifier les taux de relargage (Robert et al., 2004 ; Audry et al., 2007a). Ainsi, un bilan de la contribution potentielle du compartiment sédimentaire aux flux en Cd, Co, Cu, Ni et U dissous a pu être établi (Tableau I- 12).

Tableau I- 12 : Addition de Cd, Co, Cu, Ni, Mo et U en t/an depuis le compartiment sédimentaire (crème de vase + sédiment superficiel) vers la colonne d'eau et processus contrôlant ces additions, d'après Robert (2003).

Elément	Addition (t)	Processus
Cd	6,3	Désorption dans le gradient salin Chlorocomplexation
Co	-0,4 - 2,8	Floculation Désorption dans le bouchon vaseux
Cu	5 - 38	Désorption dans le gradient salin Oxydoréduction
Ni	37 - 65	Désorption dans le gradient salin
Mo	0	-
U	0	-

Dans une étude sur le compartiment sédimentaire et les particules en suspension de la colonne d'eau, Audry et al (2007a) ont mis en évidence des additions maximales de 2 à 5 t/an de Cd et 95 à 110 t/an de Cu majoritairement issus des processus de désorption depuis les particules fluviales et de dégradation de la matière organique. Cependant, selon ces auteurs, une part importante de ces métaux serait réadsorbée dans la colonne d'eau par complexation avec des oxy-hydroxides de Fe et de Mn et par la matière organique. Le bilan de masse réalisé pour l'année 2001 indique que l'estuaire de la Gironde constitue une source de Cd et de Cu, les processus intra-estuariens contribuant à hauteur de ~85% pour Cd et 20-45% pour Cu aux flux nets exportés en zone littorale (Audry et al., 2007a).

IV.5.4.c. Flux des ETM expulsés en zone littorale

Dabrin (2009) a proposé une estimation des flux dissous labiles (i.e. fraction faiblement complexée par la matière orgnaique) exportés vers la zone littorale pour la période 2001-2007 (Figure I- 25). La méthode analytique utilisée, présentée par Strady et al. (2009), est basée sur une séparation des ETM de la matrice saline par rétention des espèces métalliques sur résine chélatante. Les espèces métalliques retenues en priorité sont les celles qui présentent une affinité forte pour les groupements réactifs de la résine (Cd, Co, Cu, Ni, U et V).

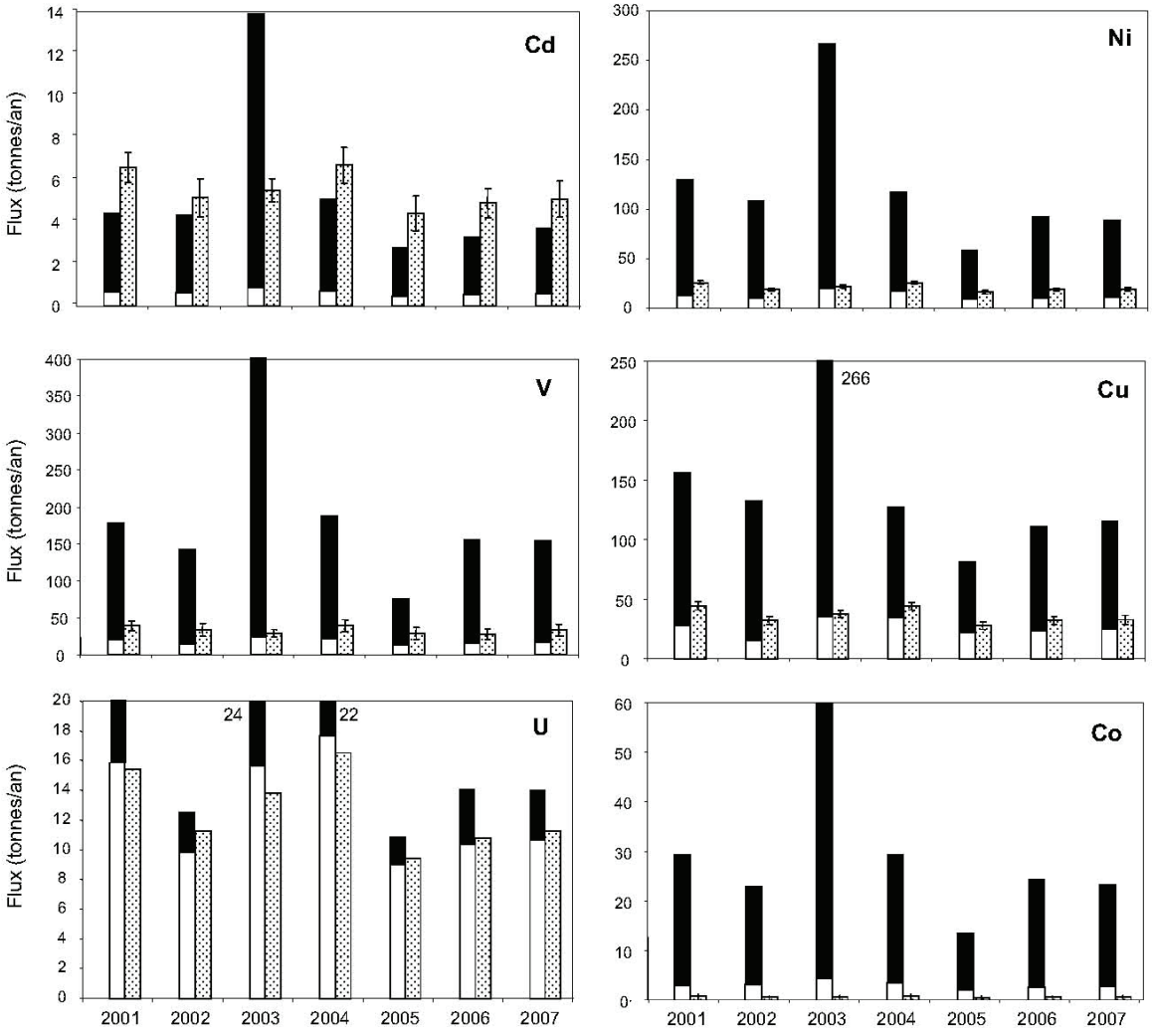


Figure I- 25 : Flux bruts dissous (barres blanches) et particulaires (barres noires) apportés par la Garonne et la Dordogne et flux nets dissous labiles (barres grisées) expulsés dans la zone littorale par l'estuaire de la Gironde pour la période 2001-2007 pour Cd, V, U, Cu, Ni et Co (d'après Dabrin, 2009).

En couplant ces données de flux dissous labiles à une estimation des flux particulaires basée sur des modélisations d'hydrodynamique sédimentaire (SIAM 2D, Benaouda, 2008), Dabrin a proposé un premier bilan annuel des flux en Cd pour l'année 2007. Les flux de Cd particulaire expulsés en zone littorale sont compris entre 0,780 et 0,820 t/an et les flux en Cd dissous sont de 5 t/an. La Gironde a expulsé 5,8 t de Cd en zone littorale en 2007 dont 86% sous forme dissoute (Dabrin, 2009). Cette estimation rapportée au flux de Cd entrant dans l'estuaire pour la même année (i.e. 3,7 t/an) lui a permis de mettre en évidence un relargage probable de Cd depuis les sédiments estuariens.

En conclusion, la réactivité interne de l'estuaire entraîne des modifications importantes de la partition des ETM. Les processus de remobilisation des sédiments peuvent être à l'origine d'apports importants en ETM vers la fraction dissoute ce qui augmente leur disponibilité et de fait leur toxicité potentielle. Les études réalisées à ce jour ont permis de décrire les processus mis en jeu au sein de l'estuaire, cependant la quantification précise de la contribution du compartiment sédimentaire aux additions observées reste limitée par le nombre restreint de données sur la contamination métallique des sédiments à l'échelle globale de l'estuaire. Un des objectifs de ce travail sera de réaliser une cartographie à haute résolution de la contamination métallique affectant le compartiment sédimentaire afin de pouvoir réaliser un bilan global des transferts en ETM au sein de l'estuaire.

V. Conclusion

Les ETM présents naturellement dans les milieux aquatiques peuvent constituer de part leur toxicité une menace pour les organismes vivants. Les émissions des ETM dues aux activités anthropiques ont augmenté exponentiellement avec le développement de l'industrie et l'analyse du comportement de ces éléments est devenue un enjeu socio-économique majeur. Les estuaires constituent les réceptacles ultimes de l'ensemble des contaminants véhiculés par les cours d'eau avant leur export vers les océans. Largement utilisé par l'homme, ces interfaces entre continent et océan constituent des milieux de transition où la multiplication des gradients biogéochimiques influe sur la spéciation, la mobilité et la toxicité des ETM. L'estuaire de la Gironde est affecté par une pollution polymétallique importante ayant des conséquences fortes sur les activités économiques régionales. Le suivi des flux des ETM entrants dans l'estuaire couplé à une analyse des flux exportés en zone littorale met en évidence le besoin d'une meilleure documentation de la contamination métallique affectant le compartiment sédimentaire. Une analyse à haute résolution des concentrations métalliques dans les sédiments de l'estuaire permettra d'apporter des informations sur la distribution des ETM à l'échelle de l'estuaire ainsi que sur leur réactivité dans les conditions de remobilisation et de transfert vers la zone littorale. Les sources de contamination potentielles intra-estuariennes, et notamment celles liées à l'agriculture et à l'urbanisation seront documentées et feront l'objet d'une analyse dans ce travail.

CHAPITRE II :

MATERIELS ET METHODES

Chapitre II : Matériel et Méthodes

I. Introduction

Les ETM sont présents dans les milieux naturels à des concentrations relativement faibles de l'ordre du ng/l dans le dissous et du mg/kg dans le particulaire. Dans le cadre de cette étude, les méthodes d'échantillonnage, de prélèvement, de conditionnement et d'analyses des échantillons ont suivi des protocoles rigoureux afin d'éviter toute contamination. Les traitements appliqués aux échantillons ainsi que les mesures sont validées par l'analyse de matériaux certifiés de référence. La précision et la justesse des différentes techniques analytiques employées sont présentées dans ce chapitre. Elles permettent d'évaluer la qualité analytique de ces travaux.

II. Prélèvement et conditionnement des échantillons

La vaisselle utilisée pour les prélèvements, le conditionnement et l'analyse des ETM est en polypropylène ou en téflon®, matériaux inertes qui présentent une bonne résistance aux acides concentrés et un pouvoir d'adsorption faible vis-à-vis des ETM. Tout le flaconnage en contact avec les échantillons est lavé pendant 72 heures dans un bain d'acide nitrique 10% puis rincé 3 fois à l'eau déionisée et 3 fois à l'eau ultrapure (MilliQ®). Après séchage sous hotte à flux laminaire, le flaconnage est stocké dans des poches en polyéthylène fermées hermétiquement. Pour l'analyse du carbone organique dissous, le flaconnage est en verre et les seringues de filtration en inox afin d'éviter toute contamination par du carbone. Le flaconnage en verre est lavé 15 minutes dans une solution de détergent (RBS®) puis rincée 5 minutes à l'eau du robinet et 5 minutes à l'eau ultrapure (MilliQ®). Après séchage, le flaconnage est conditionné dans du papier aluminium et brûlé à 500°C pendant 5 heures.

L'échantillonnage est subdivisé en 3 parties : 1) ETM dissous, carbone organique dissous et alcalinité, 2) ETM particulaires et carbone organique particulaire contenu dans les matières en suspension, 3) ETM particulaires, éléments majeurs et carbone organique particulaire dans les sédiments.

II.1. Phase dissoute

Les échantillons dissous pour l'analyse des ETM et des ions majeurs sont récupérés *in situ* par filtration à 0,2 µm des eaux naturelles au moyen de filtres seringues en acétate de cellulose (Sartorius®). Dans le cas d'eau non salée, 2 tubes de 14 ml sont récupérés pour le dosage des ETM. Dans le cas d'eau salée, 60 ml sont nécessaires à l'analyse des ETM. Afin d'éviter une adsorption des ETM sur les parois des flacons de récupération, les solutions filtrées sont acidifiées à pH 2 avec de l'acide nitrique ultrapur (16M). Tous les échantillons sont conservées à 4°C à l'abri de la lumière jusqu'aux analyses.

Les échantillons destinés à l'analyse du carbone organique dissous sont prélevés *in situ* au moyen de bouteilles en verre préalablement lavées et brûlées. L'eau est filtrée sur filtre en fibre de verre (Whatman GF/F) de porosité 0,70 µm préalablement brûlés à 500°C pendant 5 heures. La solution est acidifiée à pH 2 (50 µl d'acide pour 20 ml de solution) avec de l'acide chlorhydrique (12M) afin de décarbonater l'échantillon et de prévenir toute dégradation ultérieure de la matière organique pouvant biaiser l'analyse (e.g. dégradation bactérienne).

Un aliquote d'environ 50 ml de la solution non acidifiée est récupéré afin de réaliser les mesures d'alcalinité totale. Les solutions sont conservées à 4°C à l'abri de la lumière jusqu'à analyse.

II.2. Matières en suspension

Plusieurs méthodes de prélèvement peuvent être utilisées lors de la récupération des particules en suspension dans la colonne d'eau. Lorsque les eaux étudiées sont peu chargées en matière en suspension (MES), les particules sont récupérées sur des filtres en Téflon (0,45 µm) prépesés. Ces filtres sont séchés à 50°C et repesés afin d'évaluer la quantité de matière récupérée. Les filtres en Téflon, n'apportant pas de contamination métallique, ils peuvent être attaqués directement par les acides concentrés lors de la digestion des particules. Quand les eaux sont suffisamment chargées et que le volume de récupération n'est pas limitant, les particules sont récupérées par centrifugation (Westfalia Separator). Les particules sont récupérées dans un bol en acier inoxydable recouvert d'un film en téflon. Cette méthode permet d'obtenir une bonne représentativité de la qualité des MES due au volume d'eau filtrée relativement important (40-100 l). De plus, une comparaison des méthodes de filtration et de centrifugation a mis en évidence une récupération de plus de 96% de la masse de particules et

une absence de contamination métallique et de modification de la composition géochimique des particules (Schäfer et Blanc, 2002). Dans le cas de solutions salées ou de charges en particules fortes, une étape de centrifugation en laboratoire est réalisée (Jouan CR412). Cette étape permet, dans le premier cas, de limiter au maximum les interférences analytiques dues aux ions chlorures en supprimant le surnageant et en ne gardant que les particules et, dans le second cas, de récupérer directement les particules dans des flaconnages lavés à l'acide ce qui limite la possibilité d'une contamination.

Tous les échantillons de matières en suspension sont séchés à l'étuve et conditionnés dans des poches en polypropylène jusqu'aux extractions.

II.3. Sédiment

Selon la localisation des sédiments à échantillonner, plusieurs stratégies de prélèvement ont été utilisées. Lorsque la pellicule de surface du sédiment est accessible depuis la berge ou lorsque l'échantillonnage concerne une zone d'estran découvert, le prélèvement est réalisé au moyen d'une spatule en polypropylène qui peut être fixée à l'extrémité d'une perche.

Lorsque la hauteur d'eau ne permet pas un prélèvement manuel du sédiment de surface une benne de type Shipeck a été utilisée. Cette benne comporte un godet semi-cylindrique qui pivote sous la tension de deux puissants ressorts déclenchés lorsque la benne se pose sur le fond. Les bords des godets sont suffisamment coupants pour ne pas perturber le sédiment. Cette benne, d'un poids de 60 kg, nécessite l'utilisation d'un treuil mécanique. Elle a été principalement utilisée pour le prélèvement de sédiments estuariens à bord du navire océanographique *Côtes de la Manche*.

Lors de certaines missions océanographiques, un troisième type de matériel a été utilisé pour le prélèvement des sédiments de surface, le carottier-boîte de type Reineck. Il est constitué d'une boîte sans fond de section carrée (20 cm de côté et 60 cm de hauteur) qui s'enfonce dans le sédiment. La couche superficielle est découpée au moyen d'une plaque-couteau. Ce carottier d'un poids de 300 à 800 kg nécessite des moyens de levage adaptés et n'a été utilisé que lors de prélèvements ponctuels notamment pour pouvoir réaliser des sous-échantillons de type carotte dans la pellicule de sédiments superficiel.

Pour l'ensemble de ces moyens de prélèvement, seule la partie des sédiments qui n'est pas en contact avec l'armature métallique des bennes est prélevée et stockée dans des poches

en polyéthylène fermées hermétiquement et conservée au frais à l'abri de la lumière jusqu'à analyse.

III. Méthodes analytiques

III.1. Caractérisation physico-chimique des eaux

Lors de chaque prélèvement effectué, une caractérisation in situ de l'eau naturelle est réalisée. Les mesures de température et de conductivité ont été réalisées avec une sonde CM35 cellule 5060® (Crison Instruments) avec une précision de 0,1 °C et 0,02 µS/cm. La mesure du pH a été effectuée avec une sonde pH25 5050® (Crison Instruments) dont la précision est de 0,01 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 pH25 5055® (Crison Instruments) avec une précision de 1 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 DurOx 325®, calibrée avant chaque mesure, et dont la précision est de 0,5 % de la valeur mesurée. Les mesures de ces paramètres ont été réalisées au centre du cours d'eau ou le plus loin possible des berges.

III.2. Concentrations en matières en suspension

La concentration en MES a été évaluée lors de chaque prélèvement de particules au moyen d'une filtration d'un volume précis d'eau naturelle sur un filtre 0,7 µm (Durieux) préalablement séché à l'étuve pendant 15 minutes et prépesé. Après filtration le filtre est séché 6 heures et repesé afin d'obtenir la charge en particules.

III.3. Alcalinité totale

L'alcalinité totale représente l'excédent de bases libres dans l'eau. Elle est exprimée en milliéquivalents protons par litre d'eau (meq.l^{-1}) comme l'indique l'équation suivante :

$$T_{alk} = \left[HCO^{3-}\right] + 2.\left[CO_3^{2-}\right] + \left[OH^-\right] + \left[H^+\right] + \left[Base\right] \qquad \text{Équation II-1}$$

où [base] représente la concentration de l'ensemble des bases faibles autres que les ions carbonate et bicarbonate comme par exemple les ions borate, sulfate, fluorure… Si l'on se réfère à la définition de l'alcalinité de Dickson (1981), toute base faible de constante

d'acidité supérieure à 4,5 est comprise dans l'alcalinité totale mais, dans le milieu naturel, seuls les ions borates sont, en première approximation, en quantité non négligeable par rapport aux ions carbonates et bicarbonates. De plus, aux pH mesurés dans notre système (compris entre 6 et 9), les concentrations en ions oxoniums et hydroxydes sont négligeables et l'alcalinité totale peut s'exprimer ainsi :

$$T_{alk} = \left[HCO^{3-}\right] + 2.\left[CO_3^{2-}\right] + \left[B(OH)_4^-\right] + \left[H^+\right] + \left[Base\right] \qquad \text{Équation II-2}$$

L'alcalinité a été déterminée par titrage acido-basique à l'acide chlorhydrique (HCl Titrinorm 0,1002 N), sur ~100 ml d'aliquotes et calculée par linéarisation de la fonction de Gran (1952) entre les pH de 4,2 et 3. Le dosage acido-basique est réalisé avec un titromètre assisté par ordinateur (Metrohm) en système ouvert et en laissant dégazer au moins 2 minutes l'excédent de CO_2 produit lors de la descente initiale à pH 4,2. Le coefficient de corrélation de la linéarisation de la fonction de Gran est toujours supérieur à 0,999 avec une reproductibilité de l'ordre de 2 $\mu eq.l^{-1}$ et une limite de détection de l'ordre de 50 $\mu eq.l^{-1}$.

III.4. Matière organique

III.4.1. Carbone organique et inorganique dissous

Le principe de la mesure du carbone organique dissous (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 CO_2 contenu dans l'échantillon acidifié est purgé par bullage sous O_2 ultra-pur pendant 10 minutes. Une seringue calibrée introduit un aliquote de 100 µl d'échantillon dans un four à 680°C contenant un analyseur de platine dans une matrice de silice (Cauwet, 1994). Le CO_2 produit par la combustion du COD est transporté par un flux de N_2 pur vers un spectrophotomètre infra-rouge générant un pic dont la surface est proportionnelle à la teneur en carbone organique. Trois réplicats sont 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 0,1 mg/l et la précision de la mesure est de l'ordre de 0,05 mg/l. L'analyse du même échantillon non acidifié permet d'obtenir les concentrations en carbone total dissous (CTD). Puis, par différence avec les concentrations en COD, nous obtenons les concentrations en carbone inorganique dissous (CID).

III.4.2. Carbone organique particulaire

L'analyse des concentrations en carbone organique particulaire (COP) se fait soit directement sur les particules broyées et séchées, soit à partir des particules récupérées par filtration d'un volume de solution précis sur filtres Whatmann GF/F en fibre de verre de porosité 0,70 µm et préalablement brûlés à 500°C et prépesés. Les filtres sont séchés à l'étuve à 60°C pendant 2 heures puis repesés afin de déterminer la quantité de MES récoltées. Les filtres et/ou les échantillons de particules (~50 mg) sont décarbonatés à l'acide chlorhydrique (2M) et séchés sous hotte pendant une nuit. La mesure du COP est réalisée par un analyseur Carbone-Soufre LECO CS 125. Les composés organiques contenus dans l'échantillon sont oxydés par combustion à 850°C sous flux d'oxygène. Le CO_2 issu de cette combustion est détecté par une cellule infrarouge (Cauwet et al., 1990 ; Abril et al., 2002, Etcheber et al., 2007). La calibration est réalisée à l'aide d'anneaux d'acier de teneur en carbone organique connue. La limite de détection est évaluée à 0,05% (masse/masse) et la précision de la mesure est inférieure à 5%.

III.4.3. Chlorophylle a et phéopigments

Les concentration en chlorophylle a et en phéopigments (produits de dégradation de la chlorophylle a) ont été déterminées selon la méthode de Lorenzen (1967), modifiée. Pour cela, un volume plus ou moins important, en fonction de la charge en particules, est filtré sur un filtre Whatman GF/F de porosité 0,7 µm. Le temps de filtration ne doit pas excéder 5 minutes et la dépression ne doit pas être trop forte afin d'éviter une destruction du matériel cellulaire. Le filtre est conservé à l'abri de la lumière et à -80°C jusqu'à l'analyse. L'extraction est réalisée dans un tube à centrifuger dans lequel le filtre congelé est broyé dans une solution de 9 ml d'acétone 90%. Après 18 heures d'extraction, le tube est centrifugé pendant 10 minutes à 4500 tr/min et le surnageant est récupéré pour être dosé (Glé et al., 2007).

Les mesures d'absorbance se font à deux longueurs d'onde différentes (665 nm et 750 nm). Le blanc de cuve est déterminé en remplissant les deux cuves du spectrophotomètre avec l'acétone à 90% et en mesurant l'absorbance aux deux longueurs d'onde prises en compte dans la méthode. Une première mesure est effectuée sur le surnageant récupéré après centrifugation. Puis 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) et une seconde mesure est effectuée après 3

minutes de temps de réaction. Les blancs sont retranchés et les concentrations en chlorophylle a et phéopigments se calculent à l'aide des relations suivantes :

$$Chl\ a = [Fo/Fa] \times [Fo/Fa\text{-}1/Fo/Famax\text{-}1] \times [v/V \times 1000] \quad \text{Équation II-3}$$

$$Pheo = Fa \times [Fo/Famax] \times [1- (Fo/Fa\text{-}1/Fo/Famax - 1)] \times [v/V \times 1000] \times 0{,}975 \quad \text{Équation II-4}$$

avec

Fo/Famax = rapport d'acidification maximale de la Chl a pour l'appareil

Fo = Fluorescence de l'échantillon avant acidification (ng/ml)

Fa = Fluorescence de l'échantillon après acidification (ng/ml)

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

III.5. Granulométrie

La granulométrie des échantillons a été mesurée à partir du granulomètre laser Malvern (Mastersizer). Un aliquote de sédiment est tamisé à 2 mm pour éliminer les particules les plus grossières (débris végétaux, graviers, coquillages...) puis est humidifié et placé dans une cuve à ultrasons. Le principe de l'analyse est basé sur la quantité de lumière laser déviée par les particules et la mesure de l'angle de cette déviation selon les lois de diffraction, diffusion et réflexion. Les intensités résultantes sont recueillies par des photodiodes puis numérisées. La taille des particules analysées varie de 0,05 à 878 μm.

III.6. Extraction des métaux

III.6.1. Extraction des métaux de la matrice saline par extraction sur phase solide

L'analyse des ETM dissous par ICP-MS est la méthode la plus sensible utilisée dans le cadre de cette étude. Elle est, cependant, soumise à certaines exigences et la détection des ETM est limitée par les interférences qu'il existe avec des constituants secondaires de la matrice. 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 celle des isotopes que nous dosons (par exemple le complexe Cl-O a une masse très proche de celle du vanadium). Certains échantillons d'eau présentaient des salinités jusqu'à 25 psu, entraînant des interférences fortes lors d'un dosage direct par spectrométrie de masse notamment sur le nickel et le cuivre. Afin de s'affranchir de ces interférences liées à une matrice salée, une méthode d'extraction des ETM sur phase solide a été utilisée (Delsuc, 2006 ; Strady, 2007 ; Strady et al., 2009). Le matériau de base des cartouches utilisées (DigiSep Bleue, SCP Science) est le méthacrylate sur lequel sont greffés des groupements fonctionnels de type aminodiacétate possédant un fort pouvoir complexant vis-à-vis de certains ETM (V, Co, Cu, Cd, U, Ni). Ces résines sont conditionnées afin d'éliminer toute trace de cations métalliques par un rinçage par 5 ml d'acide nitrique (2M) puis par 5 ml d'eau MilliQ®. Enfin, les groupements fonctionnels sont conditionnés au pH optimal de 5,5 par le passage de 5 ml d'acétate d'ammonium (0,1M). 60 ml d'échantillon filtré, acidifié et tamponné à pH 5,5 par une solution d'acétate d'ammonium (1M) et d'ammoniaque suprapur sont élués sur cette résine. Les cations sont retenus sur les groupements aminodiacétate. Une élution avec 5 ml d'acétate d'ammonium (0,1M) permet d'éliminer les anions restants (Cl^- et SO_4^{2-}), la résine est à nouveau rincée à l'eau MilliQ® puis les ETM sont élués par une solution de 5 ml d'acide nitrique (2M). Cette solution est diluée et dosée directement par spectrométrie de masse pour les ETM et par absorption atomique pour Al, Fe et Mn. Les ETM extraits par cette méthode sont V, Cd, Co, Cu, Ni et U. Les rendements d'extraction sur des solutions certifiées de référence sont compris entre 85% et 130% (SLEW3, CASS4, Tableau II- 1), les blancs correspondant à un passage d'eau MilliQ® sont retranchés des concentrations obtenues.

Tableau II- 1: Blancs et rendements de l'extraction des métaux sur phase solide de deux eaux certifiées (DigiSep Bleu, SCP Science).

	V	Co	Cu	Ni	Cd	U
Blancs (ng/l)	1	3	50	250	2	1
Rendements CASS-4 (n=9)	95%	130%	85%	106%	103%	90%
Rendements SLEW-3 (n=5)	100%	130%	95%	110%	100%	80%

III.6.2. Attaque totale des phases particulaires

L'analyse des ETM associés aux phases particulaires, matière en suspension ou sédiment, nécessite une mise en solution des ETM par digestion des matrices solides. Cette digestion ou attaque acide est réalisée sur un aliquote de ~30 mg d'échantillon solide broyé et homogénéisé. Cet aliquote est introduit dans un tube d'attaque (polypropylène DigiTUBEs®,

SCP SCIENCE) puis digéré pendant 2 heures à 110°C dans une solution triacide : 1,5 ml de HCl (12 M, suprapur), 0,75 ml de HNO_3 (14 M, suprapur) et 2 ml de HF (22 M, suprapur). Après digestion, la solution acide est évaporée et le résidu d'attaque est repris dans 250 µl d'acide nitrique et 5 ml d'eau MilliQ® et chauffé à 80°C pendant 15 minutes pour remettre en solution les ETM. Après refroidissement, 3,5 ml du surnageant sont prélevés et dilués avant d'être analysés par ICP-MS ou AAS. Pour chaque série d'attaques, 4 blancs et 4 matériaux certifiés de référence sont attaqués et analysés dans les mêmes conditions que les échantillons (Tableau II- 4).

III.6.3. Attaque de la fraction potentiellement biodisponible des phases particulaires

Une attaque acide sélective de certains échantillons de sédiment a été réalisée afin de quantifier la fraction potentiellement biodisponible des ETM. Le but de cette attaque est de mettre en solution les éléments traces associés à la fraction réductible (oxydes de Fe et de Mn), à la fraction carbonatée, aux phyllosilicates et aux monosulfures amorphes (AVS). L'ensemble de ces fractions est considéré comme la fraction potentiellement biodisponible (Langston et al., 1999 ; Morse et Luther III, 1999). Cette fraction est mise en solution par attaque des échantillons à l'acide chlorhydrique (1M). Un aliquote de 200 mg de sédiment broyé et homogénéisé est digéré par 12,5 ml d'acide chlorhydrique (1M) pendant 24 heures avec une agitation constante. Les tubes d'attaque sont centrifugés pendant 30 minutes à 4000 tr/min et le surnageant est récupéré et évaporé. Le résidu est remis en solution dans 250 µl d'acide nitrique et 5 ml d'eau MilliQ® puis est dilué avant d'être dosé à l'ICP-MS. Pour chaque série d'attaque 2 blancs et 2 sédiments certifiés de référence sont analysés dans les mêmes conditions que les échantillons. Les concentrations mesurées dans les blancs d'attaque sont systématiquement retranchées des concentrations des échantillons.

III.7. Dosage des ETM par ICP-MS

Les ETM (Ag, As, Cd, Co, Cu, Cr, Mo, Ni, Pb, Sb, Th, U, V, Zn) des solutions d'attaques totales, HCl et des fractions dissoutes (0,2 µm, et extraction sur résines) ont été analysées par ICP-MS (Thermo, X7). Les échantillons liquides sont acidifiés (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 d'ajuster les réglages pour limiter le taux d'oxydes et la formation d'ions doublement chargé à des valeurs inférieurs à 2%. Une calibration externe composée de 8 solutions standards 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 II- 2). 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.

Tableau II- 2 : Limites de détection des ETM par dosage ICP-MS pour le modèle Thermo X7 avec les cônes dissous et particulaires.

	V	**Cr**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**As**	**Mo**	**Ag**	**Cd**	**Sb**	**Pb**	**Th**	**U**
Masse atomique analysée	51	52 53	59	60 62	63 65	66 67 68	75	95 98	107 109	111 112 114	121 123	206 208	232	238
Limites de détection (3σ), dissous (ng/l)	40	80	10	270	70	120	50	15	0,5	3	2	20	10	10
Limites de détection (3σ), particulaire (ng/l)	30	100	20	80	70	270	50	15	10	6	8	50	20	10

La justesse et la précision des mesures ont été évaluées en analysant plusieurs matériaux certifiés de référence (SLRS-4, LGC 6019, IAEA405, IAEA356, NCSDC 78301, Tableau II- 3 et Tableau II- 4).

Tableau II- 3 : Justesse et reproductibilité du dosage des ETM par ICP-MS (valeur moyenne, n =~184) estimées par l'analyse du standard dissous SLRS-4 (eau de rivière).

SLRS-4	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Pb	U
Valeur certifiée	320	330	33	670	1810	930	680	210	12	86	50
ng/l	± 30	± 20	± 6	± 80	± 80	± 100	± 60	± 20	± 2	± 7	± 50
valeur mesurée	355	324	39	679	1710	983	729	209	12	81	48
justesse (%)	110%	98%	116%	101%	94%	105%	107%	100%	101%	94%	95%
reproductibilité (%)	6%	9%	17%	8%	7%	11%	7%	7%	9%	12%	5%

Tableau II- 4 : Justesse et reproductibilité (valeurs moyennes, n=10) du dosage des ETM par ICP-MS après attaque totale des phases particulaires estimées par l'analyse des matériaux certifiés de référence IAEA 405 (sédiment estuarien), IAEA 356 (sédiment marin) et NCS DC 78301 (sédiment de rivière). L'IC 95% correspond à l'intervalle de confiance à 95% des concentrations mesurées donné par l'organisme certificateur.

	mg/kg	**Ag**	**As**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Mo**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**Th**	**U**	**V**	**Zn**
IAEA 405	n=10														
IC 95%			22.9 - 24.3	0.68 - 0.78	13.0 - 14.4	80 - 88	46.5 - 48.9		31.1 - 33.9	72.6 - 77.0	1.62 - 2.00	12.2 - 16.4	1.86 - 4.16	90 - 100	272 - 286
Valeur mesurée		1,09	24,6	0,85	13,6	81,4	48,0	0,67	32,8	78,9	1,76	12,4	2,89	93,5	272
Justesse (%)			104%	114%	99%	97%	101%		101%	105%	97%	84%	96%	98%	97%
Reproductibilité (%)		10%	9%	15%	4%	3%	7%	4%	8%	5%	12%	5%	5%	4%	12%
IAEA 356	n=10														
IC 95%		5.19 - 11.6	22.6 - 30.0	4.32 - 4.77	14.1 - 16.4	62.9 - 74.4	351 - 375	1.91 - 6.35	35.1 - 40.1	301 - 365	7.27 - 9.10	6.24 - 6.92	2.40 - 3.50	32.8 - 60.1	936 - 1019
Valeur mesurée		7,9	29,1	4,71	14,3	70,2	379	5,3	39,3	353	8,03	6,08	3,11	60,2	1019
Justesse (%)		94%	108%	105%	95%	101%	104%	107%	106%	102%	96%	91%	97%	108%	104%
Reproductibilité (%)		8%	9%	5%	4%	4%	7%	2%	3%	13%	22%	5%	4%	2%	8%
NCS DC 78301	n=8														
IC 95%			46 - 66	2.15 - 2.75	nd	82 - 98	47 - 59	nd	-	67 - 91					
Valeur mesurée		0,67	58,4	2,23	16,4	93,8	49,9	1,88	34,1	84,1	5,63	20,0	5,19	96,4	277
Justesse (%)			104%	90%	99%	104%	94%		106%	106%				100%	110%
Reproductibilité (%)		8%	5%	14%	4%	9%	10%	11%	14%	5%	8%	12%	7%	5%	10%

III.8. Dosage du mercure particulaire par spectrométrie d'absorption atomique

La teneur en Hg total dans les sédiments est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide après incinération sous flux d'O_2 (Castelle et al., 2007). Le principe de la spectrométrie d'absorption est basé sur l'absorption de l'énergie lumineuse par les atomes. L'échantillon est atomisé (dissociation thermique en atome libre), une source lumineuse émet vers un détecteur un rayonnement spécifique à l'élément analysé qui traverse l'échantillon atomisé. Les atomes concernés absorbent l'énergie émise pour se retrouver à un état excité. La différence du signal transmis entre le rayonnement qui a traversé la flamme et le rayonnement de référence mesuré sans échantillon donne l'absorbance de l'élément mesuré. En absorption atomique, c'est la quantité d'énergie absorbée par les atomes lors de leur excitation qui est déterminée. Cette absorbance (Aλ) est fonction de la concentration en Hg (C) et suit la loi de Beer-Lambert :

$$A_\lambda = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda \times l \times C \qquad \text{Équation II-5}$$

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

La technique utilisée pour l'analyse de Hg total particulaire est constituée de différentes étapes calcination, séchage, fixation et détection, gérées automatiquement par un analyseur de mercure (Direct Mercury Analyzer 80, MILESTONE) équipé d'un passeur automatique. Dans un premier four un aliquote de l'échantillon broyé et homogénéisé est séché puis subi une combustion à 160°C sous flux d'O2. Un deuxième four à 850°C contenant un tube catalytique permet la décomposition des gaz résultant de la combustion, les vapeurs de Hg entraînées par le flux d'oxygène sont fixées et préconcentrées sur un piège d'or. Celui-ci est alors chauffé très rapidement et les vapeurs de Hg sont envoyées vers le détecteur. Cet appareil présente l'avantage d'effectuer l'analyse directement sur l'échantillon séché et broyé, évitant toute contamination par ajout de réactif chimique, et diminuant les pertes éventuelles dans le cas de rendement d'extraction chimique faible. La justesse de la mesure vérifiée grâce à l'analyse de matériaux certifiés de référence (IAEA 405) est évaluée à ~94 % et la précision est meilleure que 5% (rsd ; Schäfer et al., 2006 ; Castelle, 2008).

III.9. Dosage de Al, Fe et Mn par spectrométrie d'absorption atomique

L'aluminium, Fe et Mn ont été analysés par spectrométrie d'absorption atomique (AAS). Le principe est le même que lors du dosage du Hg particulaire. L'échantillon est atomisé (dissociation thermique en atome libre) dans une flamme. Une lampe à électrode creuse émet un rayonnement spécifique à l'élément analysé vers la flamme. 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 (Aλ) est fonction de la concentration de l'élément mesuré dans la solution selon la loi de Beer-Lambert (Equation 3).

L'aluminium, Fe et Mn en phase particulaire ont été analysés à partir des solutions d'attaque par spectrométrie d'absorption atomique dans une flamme (FAAS Perkin-Elmer 420). Pour Al, l'échantillon est nébulisé dans une flamme air/protoxyde d'azote (2900°C), pour Fe et Mn dans une flamme air/acétylène (2300°C). Des solutions standards (AccuTraceTM Reference standard) de Fe, Mn et Al on été diluées pour préparer des gammes d'étalonnage couvrant l'ensemble des concentrations des échantillons. 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 II- 5) ont été réalisées à partir d'attaques de sédiments certifiés (IAEA 405, LGC6187).

Tableau II- 5 : Longueur d'onde de la source de rayonnement pour les dosages par FAAS des éléments Fe, Mn et Al et limites de détection, justesses et reproductibilité estimées.

Technique	élément	longueur d'onde	limite de détection	justesse (%)	reproductibilité (%)
FAAS	Fe	248,3	0,02 mg/l	99%	2%
	Mn	279,5	0,01 mg/l	98%	1%
	Al	309,3	0,5 mg/l	98%	5%

III.10. Dosage des espèces de As en solution (AsIII/AsV) par spectrométrie d'absorption atomique

Les espèces dissoutes de l'arsenic ont été analysées à partir d'échantillons d'eau filtrés à 0,20 µm et conservés dans des flacons en verre borosilicatés préalablement lavés à l'acide chlorhydrique (10%, V/V) puis rincés à l'eau MilliQ. L'analyse est effectuée dans les 48 heures suivant le prélèvement. Une étape de préréduction de As(V) en As(III) par ajout d'une solution de iodure de potassium et d'acide ascorbique (0,1 mol/l-0,06 mol/l) en milieu acide (HCl, 2,4 mol/l) est nécessaire pour réaliser la mesure de As dissous total (= As(III) +As(V)). L'analyse se fait par spectrométrie d'absorption atomique couplée à un système d'analyse par injection (HG-FIAS-AAS, Perkin Elmer 420) à génération d'hydrures (Yamamoto et al., 1985). La génération d'hydrures est réalisée en mélangeant l'échantillon avec une solution à fort pouvoir réducteur de tétrahydroborate de sodium (NaBH4+NaOH). L'ensemble des espèces de As se retrouvent sous la forme As(-III). Les hydrures As(-III) sont transportés par un gaz vecteur, l'argon, jusqu'au spectromètre d'absorption atomique où ils sont décomposés dans une cellule de quartz à haute température (900°C-1000°C). L'atomisation entraîne la transformation de l'ensemble des hydrures en As(°) élémentaire. La mesure de la concentration en As se fait suivant le même principe que pour les éléments précédemment décrits (Chapitre II, paragraphe III.9). La spéciation de As est déterminée en dosant les échantillons sans réaliser l'étape de préréduction afin de déterminer seulement la concentration de l'espèce réduite As(III). La concentration de As(V) est déduite par différence entre As total et As(III). La justesse de la mesure, vérifiée grâce à l'analyse de matériaux certifiés de référence (TM RAIN, valeur certifiée = 1,07 ± 0,25 µg/l), est évaluée à ~ 90% (valeur mesurée = 0,96 ± 0,03 µg/l) et la précision est meilleure que 3% (rsd).

IV. Conclusion

Les protocoles de prélèvement, conditionnement, traitement et analyse des échantillons utilisés dans ces travaux imposent des conditions ultra-propres à chacune des étapes. Les interférences par des pollutions extérieures sont ainsi réduites au maximum. Le contrôle qualité réalisé par la mesure systématique de blancs et de matériaux certifiés de référence (eaux et sédiments) permet d'assurer des résultats fiables et satisfaisants pour l'ensemble des techniques employées. Les limites de détection sont généralement faibles devant les teneurs naturelles retrouvées dans le milieu, et la reproductibilité et la justesse des différentes analyses sont considérées comme acceptables. L'ensemble des moyens mis en

œuvre dans le cadre de ces travaux nous permet donc d'acquérir des résultats fiables pour l'ensemble des paramètres analysés.

Une synthèse des protocoles et des méthodes analytiques principales utilisées dans ces travaux est présentée ci-dessous (Figure II- 1, Figure II- 2 et Figure II- 3).

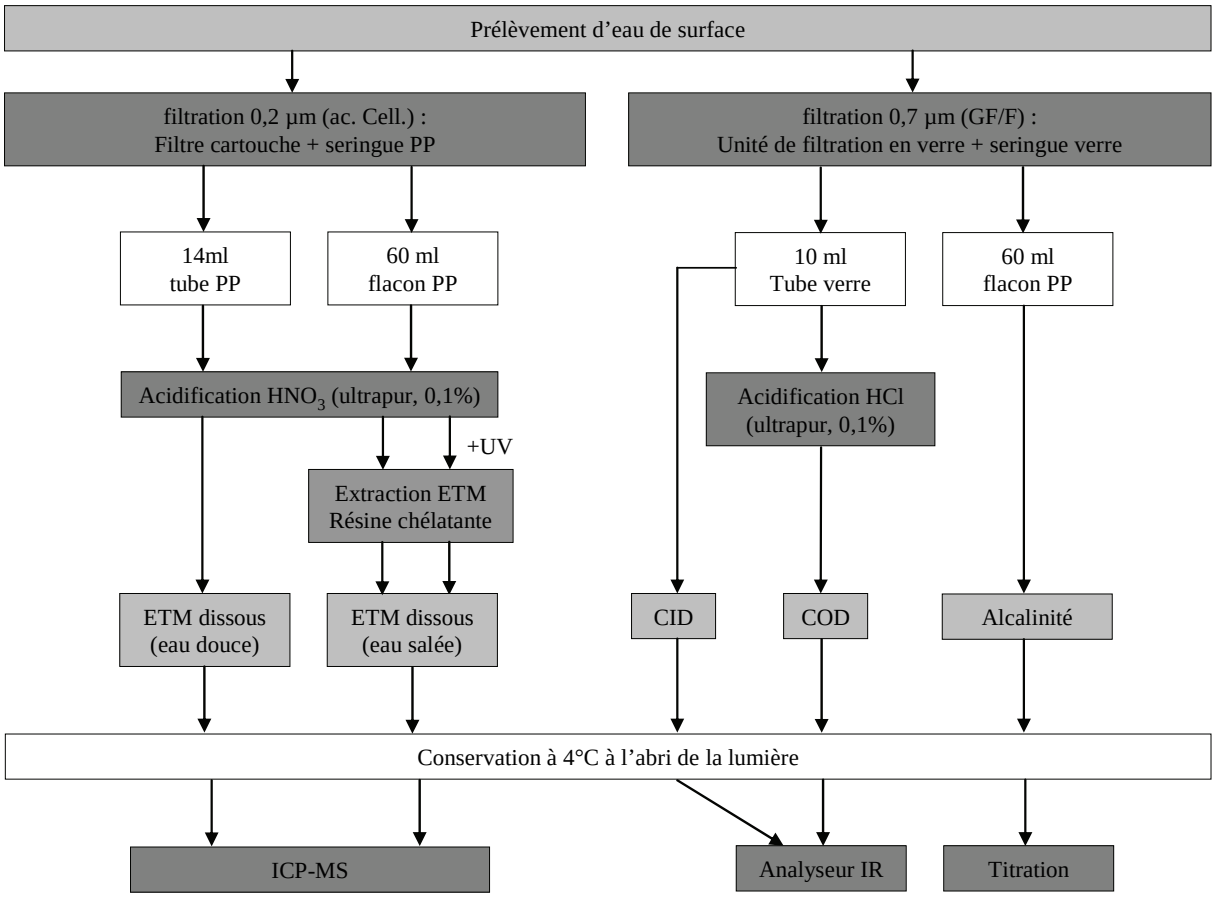


Figure II- 1 : Protocole d'échantillonnage, de conditionnement et d'analyse de la fraction dissoute.

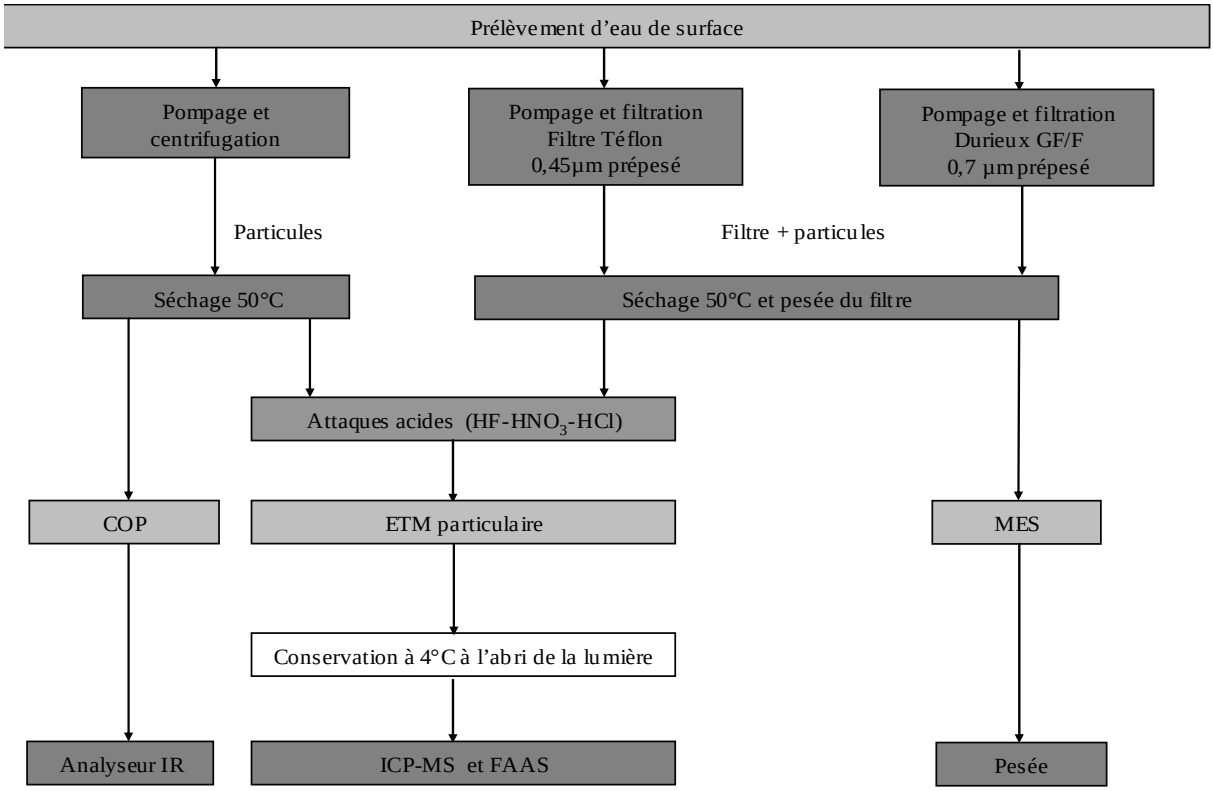


Figure II- 2: Protocole d'échantillonnage, de conditionnement et d'analyse des matières en suspension.

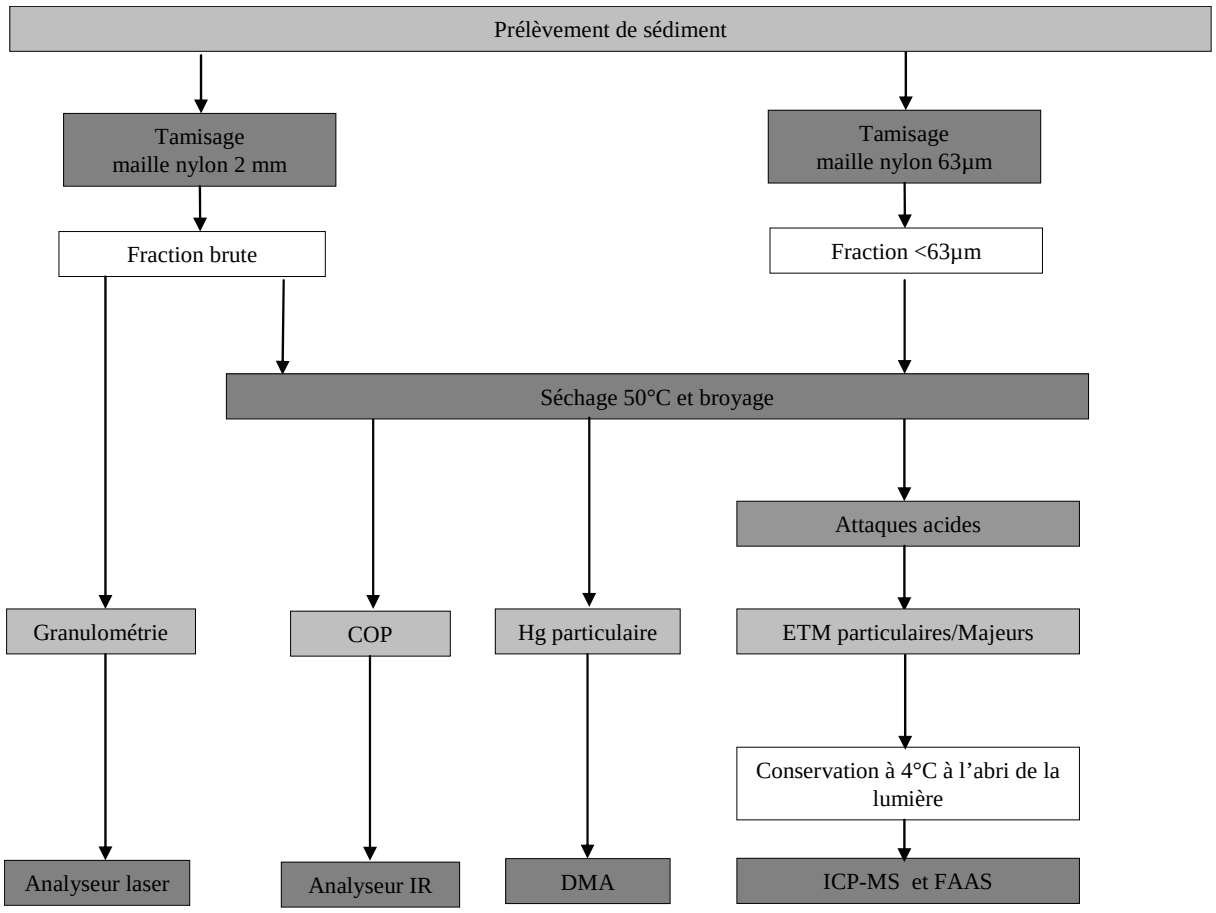


Figure II- 3 : Protocole d'échantillonnage, de conditionnement et d'analyse des sédiments.

CHAPITRE III :

CONTAMINATION EN ETM

DES SEDIMENTS

DE L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE

Chapitre III : Contamination en ETM des sédiments de l'estuaire de la Gironde

I. Introduction

L'estuaire de la Gironde, écosystème à l'interface continent-océan, est soumis à une pression de pollution anthropique historique forte en terme d'éléments traces métalliques. Les études réalisées sur cet estuaire ont principalement documenté les flux et le comportement des ETM dans la colonne d'eau (Kraepiel et al., 1997 ; Boutier et al., 2000 ; Michel et al., 2000 ; Dabrin et al., 2009 ; Strady et al., 2009). Les études les plus récentes concernant le compartiment sédimentaire mettent pourtant en évidence le rôle des sédiments dans le relargage des ETM vers la phase dissoute (diffusion à l'interface eau-sédiment par dissolution des oxy-hydroxydes de Fe et de Mn, oxydation des phases sulfurées et réduction des nitrates par l'activité bactérienne, Robert, 2003 ; Audry et al., 2007a ; Dabrin et al., 2009). En effet, les sédiments et les particules en suspension sont des facteurs clés du transport des contaminants des continents vers les océans. Ils ont un rôle important dans les cycles biogéochimiques des éléments et peuvent constituer des puits ou des sources de contaminants dans les systèmes aquatiques (Yang et Sañudo-Wilhelmy, 1998; Wen et al., 1999; Audry et al., 2007a; Coynel et al., 2007 ; Förstner et Salomons, 2008).

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la contamination en ETM des sédiments de surface de l'estuaire et des vasières littorales. Pour cela, les études réalisées documenteront i) l'enregistrement historique en zone littorale de la contamination poly-métallique du bassin versant de la Gironde et ii) la contamination des sédiments de surface de l'estuaire. Les objectifs de ces travaux seront de réaliser :

- une représentation spatiale à haute résolution des concentrations en ETM à l'échelle estuarienne
- une estimation des stocks métalliques dans les sédiments superficiels
- une évaluation qualitative du risque toxicologique associé à la présence de micropolluants métalliques dans les sédiments

Une partie des résultats obtenus ont fait l'objet d'un article intitulé « Assessing the current state of the Gironde estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment » publié dans la revue Applied Geochemistry en 2010. Il concerne les 8

ETM prioritaires. Dans une seconde partie, nous avons complété l'analyse de la contamination des sédiments de l'estuaire par les résultats obtenus pour Ag, Co, Mo, Sb, U et V.

II. Estimation des enrichissements en ETM

Développés à l'origine pour estimer les apports anthropiques en ETM dans l'atmosphère et l'eau de mer, les facteurs d'enrichissement permettent, en fonction du matériel de référence utilisé, d'estimer la contribution d'une fraction métallique par rapport à une autre (anthropique vs totale, préindustrielle vs actuelle, ou remobilisable vs totale). Cette estimation est basée à la fois sur le choix du matériel de référence et sur le choix d'un élément normalisant permettant de s'affranchir de l'artéfact lié à la granulométrie des sédiments. En effet, les contaminants métalliques et organiques s'adsorbent préférentiellement sur les particules présentant les surfaces spécifiques les plus importantes i.e. les particules fines (Daskalakis et O'Connor, 1995; Schiff et Weisberg, 1999). Cet artefact est rapporté pour de nombreux environnements sédimentaires (Förstner et Wittmann, 1983; Szefer et al., 1996; Ip et al., 2007, Radakovitch et al., 2008). La comparaison entre échantillons nécessite donc, au préalable, d'appliquer une normalisation afin d'éliminer les artefacts dus à la taille des particules. Le choix de l'élément normalisant et du matériel de référence utilisés dans ce travail ont donc été soigneusement étudiés.

II.1. Choix de l'élément normalisant

Ce choix est basé sur le postulat que certains éléments représentent des proxies des teneurs en particules fines (<63µm). Le normalisant doit donc répondre à différentes exigences (Lorring et Rantala, 1992). Un bon normalisant doit 1) varier proportionnellement aux concentrations naturelles des ETM considérés, 2) ne doit pas être influencé par les processus d'adsorption/désorption, d'oxydo-réduction ou de diagenèse dans les sédiments, 3) ne doit pas présenter d'apports anthropiques modifiant sa distribution dans le milieu.

Peu d'études ont utilisé Th comme normalisant. Or, c'est un élément décrit comme peu soluble et très faiblement réactif dans les conditions d'oxydo-réduction et de pH rencontrées en milieu naturel (Brookins, 1988 et Mitchell, 1976 dans Kipp et al., 2009). Krachler et Shotyk (2004) ont mis en évidence un comportement conservatif lithogénique de Th dans un profil sédimentaire réalisé dans une tourbière du Jura. Kipp et al. (2009) ont validé

l'utilisation de Th comme élément normalisant les artefacts liés aux variations de taille des particules dans des sédiments fluviaux (Dakota, USA). Dans le cas des MES de la partie fluviale du bassin versant de la Gironde, Masson et al. (2006) ont mis en évidence une forte corrélation entre les concentrations en Th et les concentrations en Al, principal constituant des aluminosilicates (Bruland et al., 1974 ; Windom et al., 1989). Au niveau des sédiments de l'estuaire, une corrélation forte est également observée entre les concentrations en Th et les concentrations en Al (n=85, Figure III- 1).

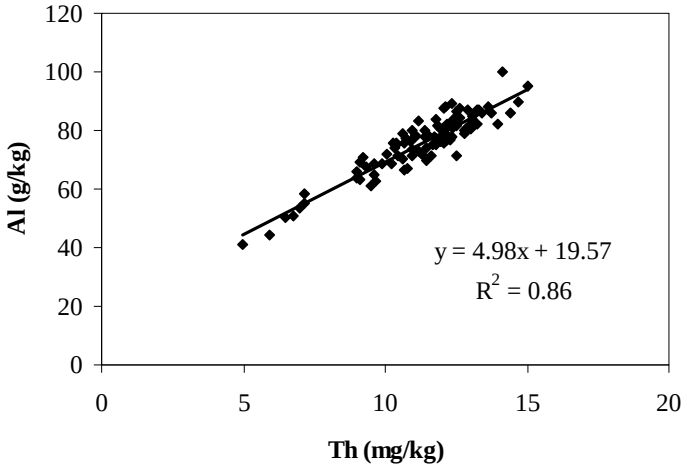


Figure III- 1 : Relation entre les concentrations en Al et les concentrations en Th en mg/kg dans 85 échantillons de sédiments de l'estuaire de la Gironde.

De plus, la détermination de la fraction résiduelle de Th a été réalisée par attaque sélective (HCL 1N) de 40 échantillons de sédiments de l'ensemble de l'estuaire. Le thorium est contenu à 94% dans la matrice cristalline des particules, il est donc très peu soumis aux processus de désorption dans le gradient estuarien. **Ces résultats nous permettent de valider l'utilisation de Th comme élément normalisant dans la suite de ces travaux.**

II.2. Choix du matériel de référence

Dans les milieux naturels, les concentrations en ETM dans les sédiments sont la résultante des niveaux géochimiques naturels dus à l'érosion des substratums du bassin versant et à la réactivité des ETM durant leur transport à l'interface continent-système aquatique et des apports anthropiques qui se surimposent à ces niveaux naturels. L'évaluation de l'enrichissement en ETM nécessite donc de connaître la part naturelle des ETM retrouvée

dans le milieu (Reimann et Garrett, 2005). De nombreux auteurs ont mis en évidence un facteur d'échelle important lors du choix du matériel de référence pour le calcul de facteurs d'enrichissement. Les concentrations métalliques moyennes mesurées dans la croûte continentale (UCC, Wedepohl, 1995 ; Taylor et McLennan, 1995) sont couramment utilisées (Pekey et al., 2006 ; Hsu et Lin, 2010). Or, selon l'éloignement géographique des échantillons comparés, les matériaux de référence utilisés doivent prendre en compte les spécificités locales et régionales (anomalies naturelles) pouvant entraîner des variations naturelles des concentrations métalliques (Reimann et Garret, 2005). Dans le cas du bassin versant de la Gironde, l'utilisation d'un matériel de référence local est imposée par les fortes anomalies naturelles en ETM dues aux gisements des massifs montagneux (e.g. As, Coynel et al., 2009 ; Grosbois et al., 2009).

Dans cette première partie, nous abordons la détermination des niveaux géochimiques de référence du bassin versant de la Gironde à travers l'analyse d'une carotte sédimentaire prélevée en zone littorale à l'embouchure de l'estuaire.

II.2.1. Présentation de la carotte RIK02

La carotte RIK02 (45°42,04 N 1°42,28 W, Figure III- 2, B : West Gironde Mud Patch) a été prélevée à une profondeur de 54 m au niveau de la vasière Ouest Gironde au large de l'embouchure de l'estuaire en 2002 lors de la mission RIKEAU « Etude et suivi de la contamination chimique de la colonne d'eau et des sédiments marins par les HAP » (Schmidt et al., 2005, Figure III- 2). C'est une carotte de 33 cm de long constituée de sédiments majoritairement issus de l'estuaire (Lesueur et al., 2002 ; Figure I- 16). Les échantillons de sédiments, gracieusement mis à notre disposition par S. Schmidt et J. Tronczynski, ont été séparés en plusieurs aliquotes, dont l'un a permis d'analyser l'évolution temporelle des concentrations en ETM. Les analyses ont été réalisées sur la fraction <2mm du sédiment.



Figure III- 2 : Localisation de la carotte RIK02 au large de l'embouchure de l'estuaire de la Gironde (modifié d'après Schmidt et al., 2005).

II.2.2. Datation et taux de sédimentation

La datation au ^{137}Cs et au ^{210}Pb permet de situer temporellement d'éventuelles pollutions anthropiques de l'ère industrielle. Les émissions de ^{137}Cs sont reliées aux essais nucléaires atmosphériques survenus entre 1952 et 1972 (90% des émissions entre 1963 et 1964, Callender et Robbins, 1993). Un second pic de concentration est enregistré en 1986 correspondant à l'accident nucléaire de la centrale de Tchernobyl (e.g. Grousset et al., 1999 ; Audry et al., 2004a ; Schmidt et al., 2005). Le ^{210}Pb est un marqueur des processus sédimentaires ; il permet de déterminer des taux de sédimentation à l'échelle du dernier siècle (vs 45 dernières années pour ^{137}Cs).

Pour cette carotte, les datations par les isotopes du Pb nous ont été communiquées par S. Schmidt. La description précise de la méthodologie utilisée lors de la datation et de la détermination du taux de sédimentation de la carotte RIK02 est présentée par Schmidt et al. (2005). Selon ces auteurs, la carotte RIK02 présente un taux de sédimentation de l'ordre de 0,34 cm/an et les sédiments de fond sont datés de 1923 (Figure III- 3, Schmidt et al., 2005).

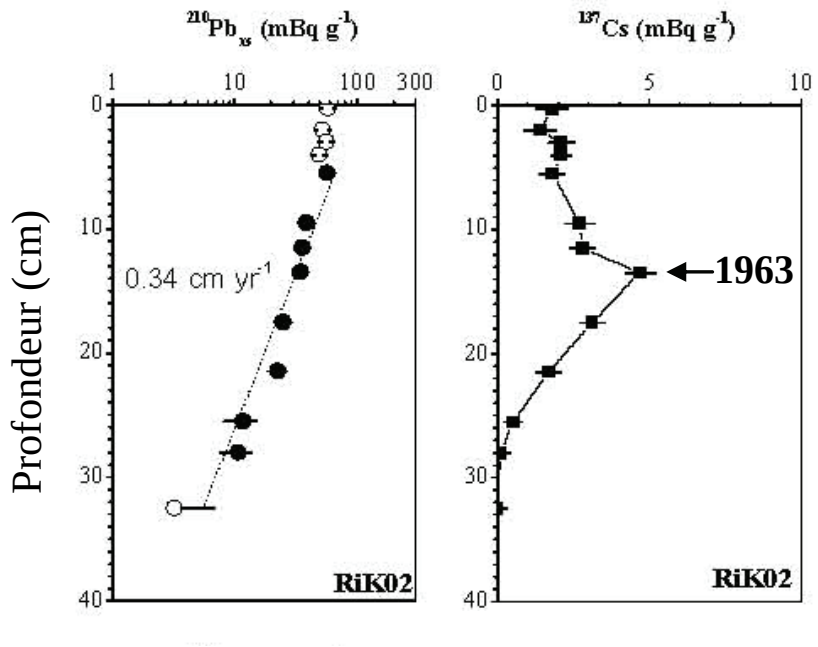


Figure III- 3 : Profils en ^{210}Pb en excès et ^{137}Cs en fonction de la profondeur pour la carotte RIK02. Les points noir en ^{210}Pb ont été retenus pour le calcul du taux de sédimentation (Schmidt et al., 2005).

II.2.3. Profils de concentrations métalliques

L'allure générale des profils de concentrations observées pour les 15 ETM sont semblables (Figure III- 4). Les concentrations sont stables entre 1920 et 1950-1960. En 1977, les ETM présentent un pic de concentration, des augmentations >50% par rapport aux concentrations mesurées en 1926 (base de la carotte) sont observées pour Cd, Cu et Zn. Entre 1977 et 2001, les concentrations diminuent sans atteindre le niveau mesuré en 1920. La différence de concentrations mesurée entre 1920 et 2001 reste supérieure à 20% pour Cd, Cu, Pb et Zn, éléments majoritairement introduits dans le système Lot-Garonne-Gironde par les activités métallurgiques du bassin de Decazeville (Audry et al., 2004a). Nous pouvons noter le profil particulier de U qui reste stable entre 1920 et 2001 (Figure III- 4).

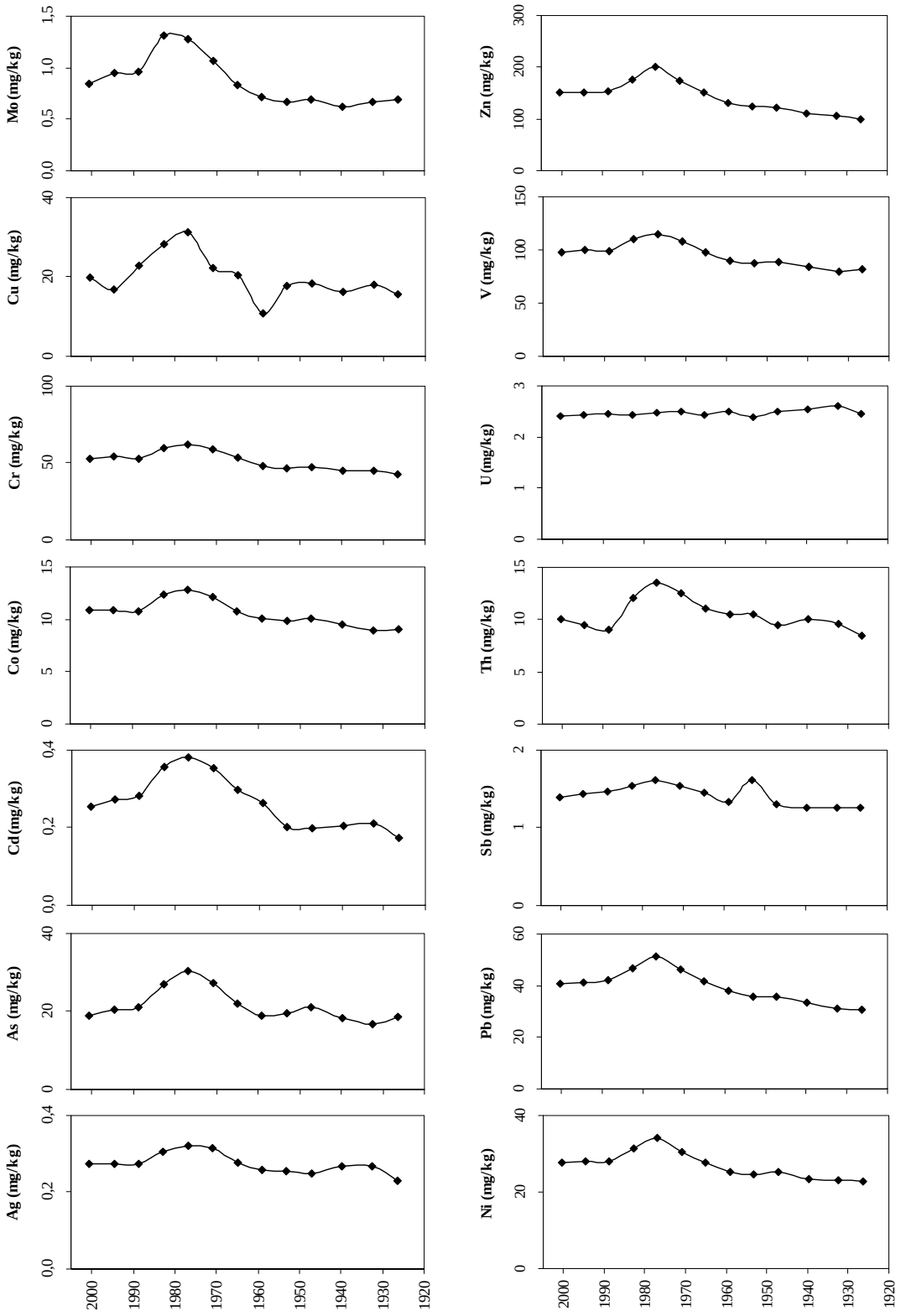


Figure III- 4 : Profils de concentrations en ETM (mg/kg) en fonction du temps dans les sédiments de la vasière Ouest-Gironde.

Nous avons comparé les profils des concentrations métalliques de la carotte RIK02 avec les concentrations observées par Jouanneau et al. (1999) dans une carotte prélevée dans un bassin à flot du port de Bordeaux et les concentrations observées par Audry et al. (2004a) dans une carotte prélevée dans une retenue de barrage du Lot, à Cajarc, en aval du bassin versant de Decazeville (Figure III- 5).



Figure III- 5 : Localisation des carottes sur le Lot à Cajarc en aval du bassin versant de Decazeville (en rouge), sur la Garonne à Bordeaux et de la carotte RIK02 au niveau de la vasière littorale.

Selon Jouanneau et al. (1999), les variations des concentrations en Cd au niveau du bassin à flot de Bordeaux sont dues à la combinaison de facteurs naturels (pluviométrie, régime hydrologique du Lot) et de facteurs anthropiques (différences de traitement des résidus des activités métallurgiques dans le bassin de Decazeville). L'enregistrement sédimentaire des concentrations en Cd dans les sédiments de la vasière littorale (RIK02) reflète à la fois l'évolution de la production de Zn et les différences de traitement des résidus (Figure III- 6). Ainsi, entre 1920 et 1950, la production de Zn a été de l'ordre de 20 000 t/an, ce qui correspond à 60 t/an de Cd rejeté sous forme d'impuretés. De 1950 à 1977, la production augmente pour atteindre 80 000 t/an (~240 t/an Cd). Les résidus sont des boues stockées sur terrils et la contamination du continuum-fluvio-estuarien est maximale.

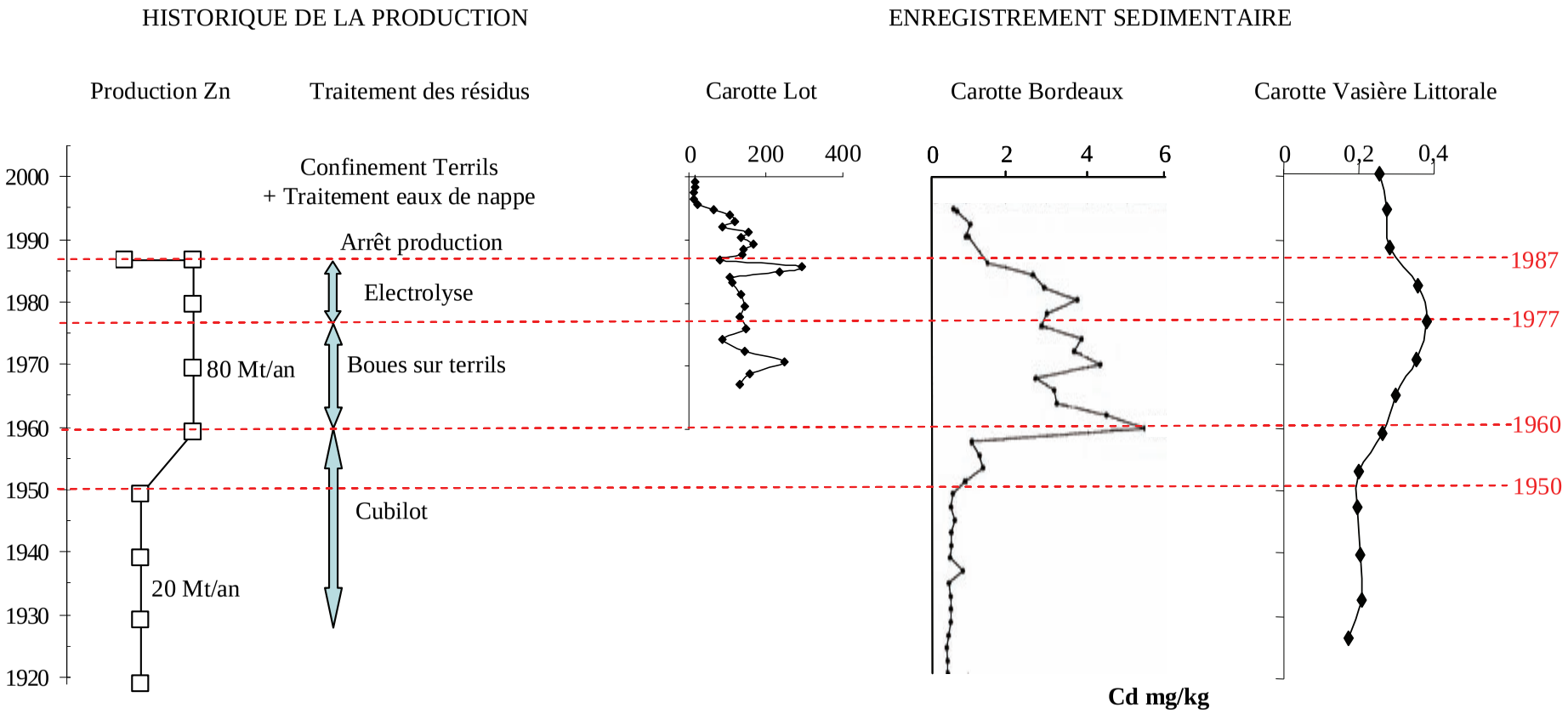


Figure III- 6 : Historique de l'activité industrielle sur le bassin de Decazeville et mise en relation des enregistrements de la contamination en Cd dans une carotte sédimentaire prélevée à Cajarc sur le Lot (Audry et al., 2004a), dans une carotte sédimentaire prélevée à Bordeaux sur la Garonne (Jouanneau et al., 1999) et dans la carotte RIK02 prélevée en zone littorale (cette étude).

A partir de 1977, les résidus ont été traités par lixiviation afin d'améliorer le rendement d'extraction des métaux (Jouanneau et al., 1999). Les boues sont alors stockées dans des bassins étanches ce qui permet une diminution des apports en Cd. Après l'accident majeur de 1986 (Audry et al., 2004a, Castelle et al., 2007), la production de zinc est arrêtée (1987). La mise en place des processus de retraitement des terrils et des eaux de nappe entraîne une diminution importante de la contamination en ETM.

Les profils des concentrations en Cd des 3 carottes sont comparables avec des concentrations plus fortes entre 1960 et 1977 puis une diminution due à un changement de traitement des résidus et à l'arrêt de la production de Zn en 1987. Toutefois, les concentrations métalliques diminuent d'un facteur 50 entre le Lot et le bassin à flot de Bordeaux et d'un facteur 1000 entre le Lot et la vasière littorale (Figure III- 6).

Comme cela a été évoqué dans le paragraphe précédent, un effet inhérent à la taille des particules pourrait biaiser l'interprétation des profils observés. Les concentrations en ETM mesurées au niveau de la carotte littorale ont donc été normalisées par les concentrations en Th (Figure III- 7). Sur les profils normalisés, 3 groupes d'éléments peuvent être identifiés :

- Ag, Co, Cr, Ni, Sb et V montrent des profils normalisés relativement constants entre 1923 et 1983 (Figure III- 7) Les rapports ETM/Th les plus forts sont mesurés en 1989, 2 ans après l'accident ayant entraîné un relargage massif des ETM dans le Lot. Cette contamination, survenue 350 km en amont de l'estuaire, est donc enregistrée au niveau des sédiments de la zone littorale.

- Les profils normalisés de As, Cd, Cu, Mo, Pb et Zn sont stables entre 1923 et 1955 (Figure III- 7). Ils augmentent régulièrement entre 1955 et 1989 puis amorcent une diminution jusqu'en 2001. Ce profil est associé aux éléments connus pour être issus du lessivage des terrils sur le bassin de Decazeville ayant engendré la contamination polymétallique de l'ensemble du continuum Lot-Garonne-Gironde depuis 1950 (Jouanneau et al., 1999 ; Audry et al., 2004a ; Coynel et al., 2009). Pour ces éléments, les rapports ETM/Th maximaux sont également mesurés en 1989.

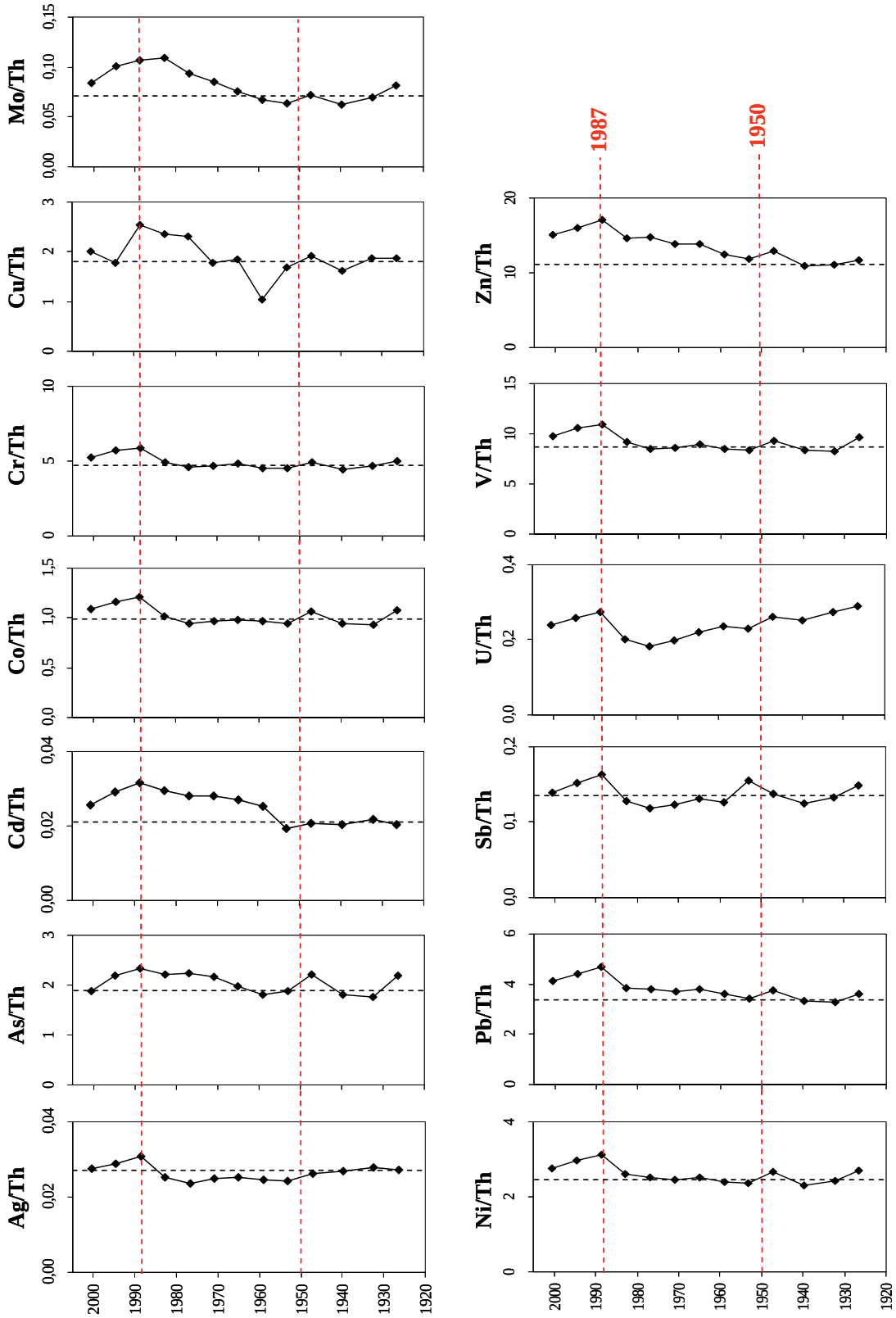


Figure III- 7 : Profils des concentrations en ETM normalisées par Th dans la carotte RIK02. Les pointillés rouges correspondent aux années 1950 et 1987, les pointillés noirs correspondent au rapport moyen ETM/Th mesuré entre 1920 et 1940.

Certains éléments, en particulier As, Mo et Sb présentent des rapports ETM/Th plus forts en 1926 et 1947 (1953 pour Sb, Figure III- 7). Cette observation peut être reliée à l'activité minière existante sur le site de Decazeville avant 1920. En effet, des mines de charbon ont été exploitées depuis 1900 dans l'Aveyron. Or, d'après Yudovich et Kétris (2005), les coefficients d'affinité les plus élevés entre ETM et charbon sont retrouvés pour Mo, As, Sb et Ag. L'utilisation massive de charbon durant les années 1920 puis 1945 pourrait donc expliquer les concentrations fortes mesurées pour ces éléments.

- Enfin, U présente des concentrations normalisées qui diminuent de façon constante entre 1923 et 1983. Cette observation est réalisée seulement pour cet élément et ne peut pas être expliquée par une utilisation de U par l'homme dans le bassin versant. Le profil observé est le résultat de la réactivité de cet élément au niveau des sédiments littoraux (Chaillou et al., 2002). Ces auteurs ont observé des profils de concentrations comparables dans des carottes sédimentaires prélevées au niveau du Golfe de Gascogne (e.g. Figure III- 8, Chaillou et al., 2002). L'augmentation des concentrations en U particulaire en fonction de la profondeur est reliée à une précipitation de U authigène. Dans les sédiments marins oxygénés, l'espèce stable de U est le complexe carbonaté $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ ou uranyle (Langmuir, 1978). En conditions anoxiques ou suboxiques, U(VI) est réduit en U(V) ou U(IV) qui sont beaucoup moins solubles et qui peuvent précipiter sous forme d'oxydes insolubles (uranite : UO_2, U_3O_7, U_3O_8), ou être adsorbés à la surface de minéraux préexistants (Langmuir, 1978 ; Kniewald et Branica, 1988 ; Anderson et al., 1989).

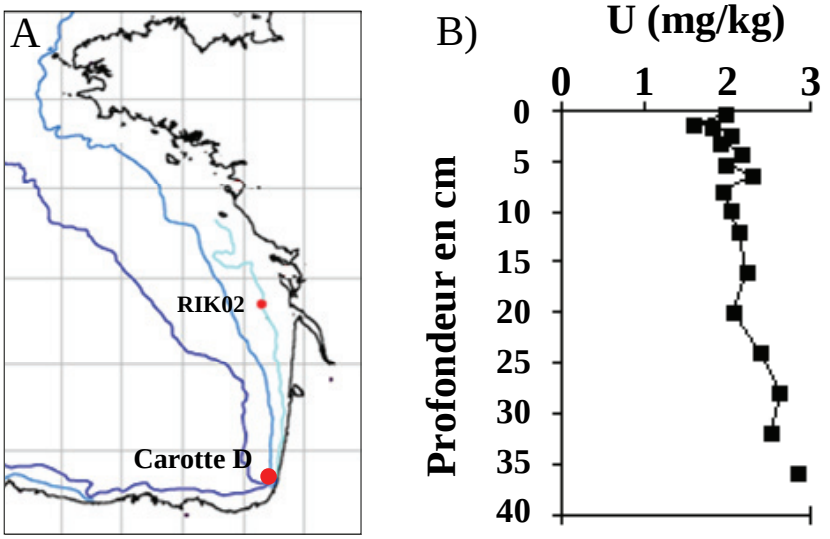


Figure III- 8 : A : Localisation de la carotte D et B : Distribution verticale de U particulaire en mg/kg (modifié d'après Chaillou et al., 2002).

Dans les carottes sédimentaires du Golfe de Gascogne, Chaillou et al. (2002) ont rapproché la réduction de U à la zone de réduction de Fe(III) en Fe(II). Les enrichissments théoriques évalués par les mêmes auteurs atteignent 1,00 mg/kg de U, ce qui est cohérent avec les modélisations de flux de U de la colonne d'eau vers les sédiments (Thomson et al., 2001). Bien que l'augmentation des concentrations en U particulaire apparaisse moins importante dans notre étude (+0,20 mg/kg au maximum), le profil de U observé semble concorder avec l'hypothèse d'une précipitation de U authigène entraînant des augmentations de U particulaire en fonction de la profondeur.

A partir de cette carotte littorale, nous avons déterminé les niveaux géochimiques de référence du bassin versant de la Gironde avant la période de développement important des activités minières et métallurgiques sur le bassin de Decazeville entre 1950 et 1986 (Jouanneau et al., 1999). Ces niveaux correspondent aux concentrations moyennes mesurées entre 1920 et 1940. Il est entendu que ces sédiments ne correspondent pas au bruit de fond géochimique du bassin versant de la Gironde; ils sont cependant représentatifs des niveaux géochimiques de référence du bassin avant la phase de pollution majeure du système (Tableau III- 1). Une comparaison entre les niveaux de référence déterminés dans cette étude et des bruits de fond correspondant à un bassin versant local (bassin versant du Lot, Audry, 2003) et les concentrations moyennes en ETM dans la croûte continentale (Wedepohl, 1995, Taylor et McLennan, 1985) met en évidence les variations naturelles fortes dues à la lithologie régionale. Ainsi, les concentrations en As mesurées dans les sédiments de fond de la vasière littorale sont la résultante de l'érosion mécanique des sols développés sur une lithologie naturellement riche en As (substratums métamorphiques et sédimentaires, Coynel et al., 2009) et probablement de l'activité minière (charbon) déjà existante sur le bassin. A l'exception de Cd, V et Zn, les niveaux de référence de la vasière sont comparables aux concentrations moyennes proposées pour le bassin du Lot amont (Tableau III- 1). Ces niveaux de référence sont également relativement proches des concentrations moyennes de la croûte continentale pour Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Th et U (Tableau III- 1). Pour U, nous avons choisi de garder la moyenne des concentrations mesurées entre 1920 et 1940, ce choix est motivé par la faible variabilité des concentrations mesurées au niveau de la carotte (<10%) et pour les différentes références testées (Tableau III- 1).

Tableau III- 1 : Comparaison des bruits de fond régionaux et des concentrations moyennes en ETM de la croûte continentale.

	Ag mg/kg	**As** mg/kg	**Cd** mg/kg	**Co** mg/kg	**Cr** mg/kg	**Cu** mg/kg	**Hg** mg/kg	**Mo** mg/kg	**Ni** mg/kg	**Pb** mg/kg	**Sb** mg/kg	**Th** mg/kg	**U** mg/kg	**V** mg/kg	**Zn** mg/kg
RIK02[a]	0,3	17,9	0,196	9,15	44,1	16,6	0,048	0,66	23,1	31,7	1,26	9,37	2,5	81,6	105
Lot amont[b]	-	-	0,56	8,6	54	17	-	-	19	31	-	10	2	57	81
UCC[c]	0,055	2,0	0,102	11,6	35	14,3	0,056	1,4	18,6	17	0,31	10,3	2,5	53	52
UCC[d]	0,05	1,5	0,098	10	35	25	-	1,5	20	20	0,2	10,7	2,8	60	71

a : cette étude ; b : Audry, 2003 ; UCC : Wedepohl, 1995 ; d : Taylor et MacLennan, 1985.

En conclusion, les sédiments de la carotte littorale RIK02 sont issus de l'érosion de l'ensemble du bassin versant de la Gironde et ont subis les processus biogéochimiques fluvio-estuariens. Les concentrations en ETM mesurées dans ces sédiments reflètent l'influence conjointe des anomalies naturelles inhérentes aux roches mères régionales (e.g. As, Coynel et al., 2009, Grosbois et al., 2009) et des épisodes de pollution massive due aux activités minières et métallurgiques sur le bassin de Decazeville. Ainsi, les concentrations en As, Cd, Cu, Mo, Pb et Zn sont plus fortes entre 1950 et 1987 durant le maximum de la production de Zn. Les concentrations mesurées avant 1940 sont comparables aux concentrations déterminées pour le bassin du Lot en amont du site industriel. Ces résultats nous permettent de valider l'utilisation des sédiments anciens (antérieurs à 1940) de la carotte RIK02 comme matériel de référence dans l'estimation des facteurs d'enrichissement en ETM des sédiments estuariens. Les concentrations en ETM mesurées avant 1940 constituent les niveaux géochimiques de référence du bassin versant de la Gironde.

III. Contamination des sédiments de surface de l'estuaire de la Gironde par les ETM

Le compartiment sédimentaire estuarien est le réceptacle ultime des particules issues des bassins versants avant leur expulsion vers les océans. Il joue un rôle clé dans les processus de séquestration et de remobilisation de ces particules et des contaminants qui y sont associés (Förstner et Salomons, 2008). Dans cette partie, nous nous intéresserons à la contamination en ETM des sédiments de surface de l'estuaire. Les objectifs de ces travaux seront i) de quantifier la contamination en ETM à l'echelle de la surface estuarienne, ii) d'estimer les stocks en ETM dans le sédiment superficiel et iii) de proposer une permière évaluation du risque toxicologique associé au cocktail des ETM dans les sédiments.

III.1. Stratégie d'échantillonnage et analyses

III.1.1. Stratégie d'échantillonnage

Au cours de 8 campagnes océanographiques sur l'estuaire, des sédiments ont été prélevés et ont fait l'objet d'une analyse des concentrations métalliques. La base de données créée compte 323 échantillons de sédiments de surface (Tableau III- 2). La position géographique des échantillons a été déterminée par GPS, l'échantillonnage réalisé couvre l'ensemble de la surface estuarienne entre le Bec d'Ambès et l'embouchure de l'estuaire (Figure III- 9).

Tableau III- 2 : Dates et nombre de prélèvements de sédiment de surface effectués lors des campagnes réalisées entre 1998 et 2007.

CAMPAGNES	Date	Echantillons
SWAM	1998-1999	66
CAR03	Mai 2003	13
CAR04	Novembre 2004	9
METOGIR	Juillet 2005	12
REAGIR 4	Novembre 2005	36
GIMERCAD 3	Mars 2007	48
GIMERCAD 4	Octobre 2007	50
GIMERCAD 5	Novembre 2007	89

Seul le sédiment de surface correspondant aux 10 premiers centimètres du sédiment consolidé a été prélevé. Les zones d'estrans, zones découvertes à marées basses, n'ont pas été échantillonnées (Figure III- 9).

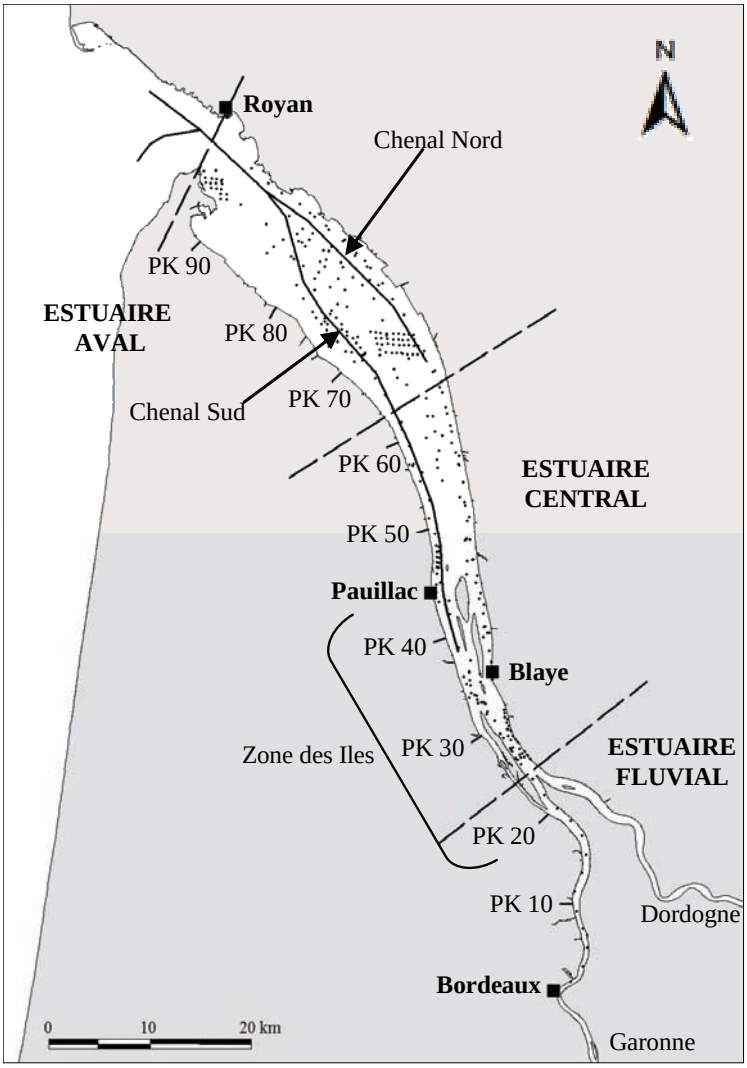


Figure III- 9: Localisation des points de prélèvement des sédiments de surface (0-10 cm) dans l'estuaire de la Gironde, PK : point kilométrique en km depuis Bordeaux.

Dans le cadre de ce chapitre, l'étude des concentrations métalliques dans les sédiments estuariens est réalisée sur les fractions totales du sédiment (<2mm). L'utilisation des fractions totales permet de réaliser des cartographies en tenant compte de la nature des sédiments en place (i.e. sables, silts, argiles). De plus, dans le cadre réglementaire associé aux opérations de dragage en milieu marin et estuarien, l'arrêté interministériel du 14 juin 2000 définit les niveaux de référence relatif aux ETM analysés sur la fraction <2 mm du sédiment sec (Tableau I- 5). Les concentrations obtenues dans le cadre de cette étude pourront donc être comparées à ces seuils règlementaires.

III.1.2. Analyses des données

Des traitements statistiques ont été appliqués à la base de données regroupant l'ensemble des analyses effectuées afin de déterminer les liens entre les variables mesurées. Dans un premier temps, des tests statistiques courants ont été appliqués : statistiques descriptives (détermination des distributions statistiques), statistiques de corrélations (test de Pearson's). Enfin, les géostatistiques ont permis de réaliser des cartographies de distributions des concentrations en ETM par analyses des corrélations spatiales des concentrations. Les statistiques courantes ont été réalisées grâce aux logiciels Excel® et Statistica® ; les analyses géostatistiques ont été réalisées grâce au logiciel Surfer®. Les cartes sont réalisées sous système d'informations géographiques (MapInfo®).

L'analyse géostatistique

Les méthodes d'analyses géostatistiques sont de plus en plus utilisées pour analyser la distribution spatiale de variables environnementales et pour intégrer ces informations dans des cartes (Burrough, 2001). Ces cartographies constituent un outil indispensable à la gestion environnementale (Van Meirvenne et Goovaert, 2001). Développé par Matheron en 1963, le krigeage permet de prédire les valeurs d'une variable pour une zone non échantillonnée à partir des valeurs mesurées et de leur distribution spatiale. Un variogramme est développé afin d'estimer le degré de continuité de la variable étudiée entre les points analysés :

$$\gamma(\mathrm{h}) = \frac{1}{2\mathrm{N(h)}} \sum_{i=1}^{N(h)} \left[Z(x_i) - Z(x_i + h) \right]^2$$

Equation III- 1

Avec N(h) le nombre de données séparées par la distance h, $Z(x_i)$ la valeur de la variable Z au point x_i et $Z(x_i+h)$ la valeur de la variable Z au point (x_i+h).

Le variogramme ajusté aux données mesurées (e.g. le modèle théorique) permet de déterminer pour la variable analysée, les paramètres contrôlant la distribution spatiale de la variable. Il varie avec la distance et est lié à l'hétérogénéité spatiale du phénomène étudié (Figure III- 10). Le variogramme est une fonction croissante jusqu'à un palier défini par la distance d'interpolation maximale. C'est la distance à partir de laquelle deux valeurs consécutives sont indépendantes. Elle constitue la limite d'interpolation d'une gamme de concentrations étudiées (Figure III- 10).

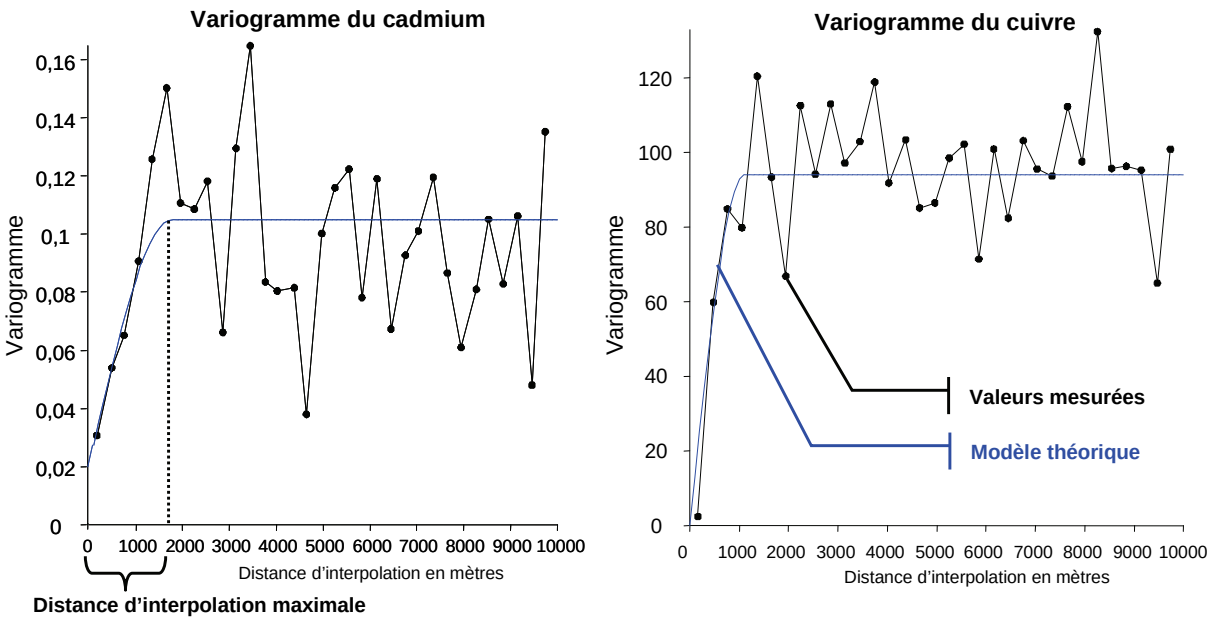


Figure III- 10: Variogrammes du cadmium et du cuivre réalisés sous Surfer®.

Les paramètres de l'interpolation sont déterminés d'après le variogramme obtenu. Ainsi pour les variogrammes présentés ci-dessus, les distances d'interpolation maximales pour lesquelles le phénomène décrit est continu sont respectivement de 1600 m pour Cd et de 1300 m pour le Cu. Des paramètres d'anisotropie de l'interpolation entrent en jeu dans ces modèles, ils tiennent compte par exemple du sens du courant et de la géographie de la zone d'étude : e.g. les corrélations entre les valeurs sont plus fortes dans la direction des courants et inversement la variabilité augmente rapidement dans la direction perpendiculaire (Figure III-11).

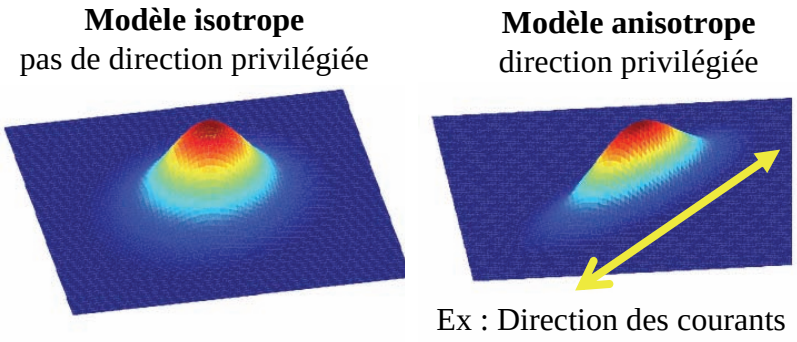


Figure III- 11 : Influence des paramètres d'anisotropie lors de l'interpolation des concentrations.

Pour chaque ETM, à partir du variogramme déterminé, une grille de valeurs interpolées est créée sur l'ensemble de la zone d'étude. Les géostatistiques permettent

d'attribuer une concentration à chaque nœud de cette grille en fonction des concentrations réellement mesurées (Little et al., 1997). La base de données ainsi crée est transférée sous système d'informations géographiques afin de réaliser les cartes de distribution spatiale à l'échelle estuarienne (Figure III- 12).

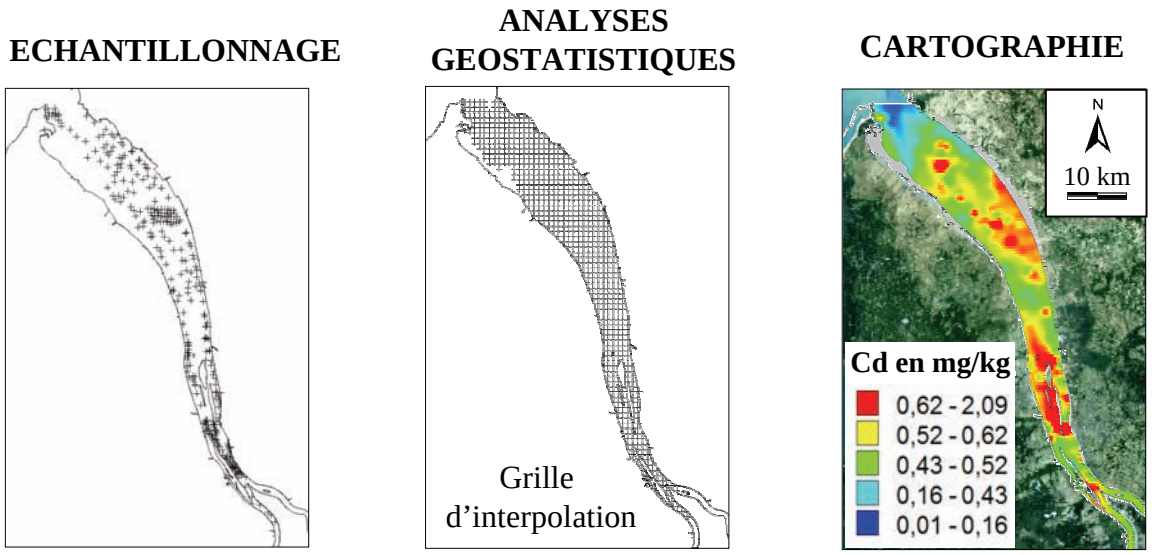


Figure III- 12 : Etapes de la réalisation d'une cartographie métallique par analyse des données grâce aux géostatistiques et représentation des résultats sous système d'informations géographiques.

III.2. Concentrations en ETM des sédiments de surface de l'estuaire de la Gironde

III.2.1. Validation de la base de données

La base de données d'échantillons de sédiments de surface concerne des échantillons prélevés entre 1998 et 2007. Afin de valider l'utilisation de l'ensemble des échantillons dans la réalisation des cartographies métalliques, nous avons évalué i) l'évolution des concentrations en ETM sur ces 10 années et ii) l'évolution des faciès sédimentaires entre 1998 et 2007.

Les concentrations en ETM sont fortement reliées à la granulométrie des sédiments (Förstner et Wittmann, 1983 ; Daskalakis et O'Connor, 1995; Szefer et al., 1996 ; Schiff et Weisberg, 1999 ; Ip et al., 2007, Radakovitch et al., 2008). Dans un premier temps, nous avons donc analysé l'évolution des faciès sédimentaires de l'estuaire entre 1998 et 2007. Kapsimalis et al. (2004) ont comparé l'évolution des faciès sédimentaires entre 1969 et 1999 (Figure I- 15). **Aucun changement significatif des faciès sédimentaires n'est observé sur**

cette période de 30 ans. Nous faisons donc l'hypothèse que sur la période de prélèvement des échantillons, 1998-2007, les faciès sédimentaires sont comparables.

Nous allons maintenant déterminer si les concentrations en ETM mesurées pour des sédiments prélevés en 1998 diffèrent de celles mesurées pour des échantillons prélevés en 2007. Pour cela, une régression linéaire entre les quantiles des distributions des concentrations en ETM mesurées en 1998 (mission SWAM) et en 2007 (mission GIMERCAD 5) a été réalisée (Figure III- 13). Durant ces deux missions, les échantillons ont été prélevés sur l'ensemble de la surface estuarienne. Seuls les échantillons présentant des concentrations en Th > 8 mg/kg ont été utilisés (échantillons majoritairement silto-vaseux). Les échantillons sableux concernant quasi exclusivement la mission GIMERCAD 5, les relations entre les quantiles les plus faibles auraient été biaisés par l'artefact du à la granularité des échantillons.

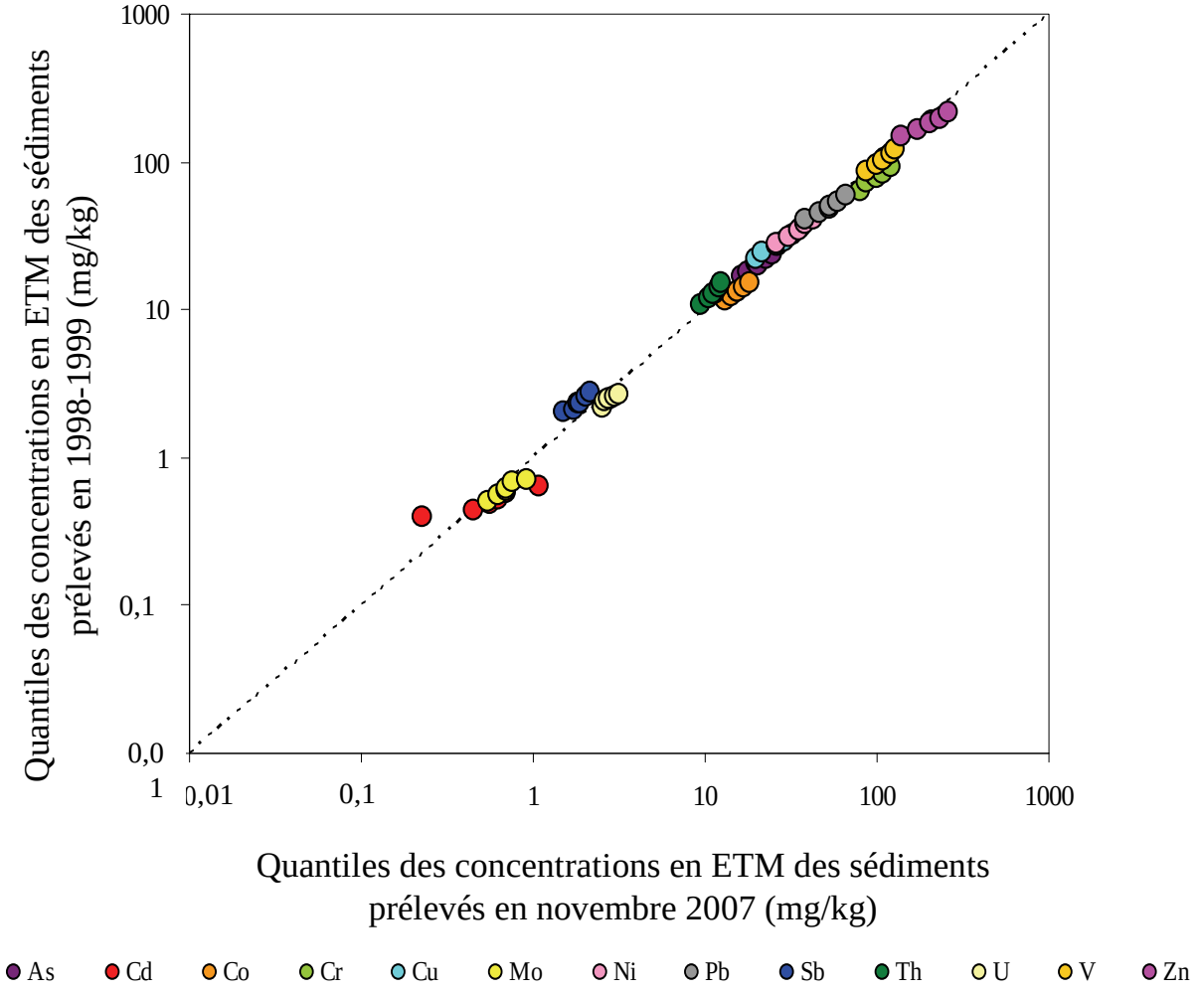


Figure III- 13 : Relation entre les quantiles des concentrations en ETM des échantillons de sédiments prélevés en 1998-1999 et des échantillons prélevés en 2007. Pour chaque ETM, les valeurs du 1er décile, du 1er quartile, de la médiane, de la moyenne, du 3ème quartile et du 9ème décile sont présentés. La droite en pointillés correspond à la droite 1:1.

Il apparaît que la majorité des paramètres statistiques des distributions observées est très proche de la première bissectrice (droite 1:1) notamment pour les valeurs fortes correspondant aux 3ème quartiles et aux 9ème déciles (i.e. valeurs correspondant à des enrichissements potentiels). **Aucune différence significative n'est mise en évidence entre les valeurs des quantiles des concentrations en ETM en 1998 et en 2007.**

De plus, une analyse des régressions linéaires des concentrations en As, Cd, Co et Pb en fonction des concentrations en Th pour trois missions différentes a été réalisée (Figure III-14). Elle met en évidence **des relations ETM/Th comparables entre les échantillons prélevés en 1998-1999, 2005 et 2007**. Les nuages de points correspondant aux différentes missions sont superposés, il n'apparaît pas de variation notable des concentrations en fonction des années (Figure III- 14). Ces résultats démontrent que les concentrations en ETM sont relativement stables pendant la période d'échantillonnage (1998-2007), suggérant une certaine persistance des concentrations métalliques dans les sédiments estuariens et ce malgré la forte variabilité interannuelle des transferts de métaux/métalloïdes par la Garonne et la Dordogne (Schäfer et al., 2002 ; Masson et al., 2006). Cette observation va dans le sens des travaux de Parra et al. (1997) qui montrent une homogénéité dans la composition isotopique en Néodyme et Strontium de vases échantillonnées entre 1986 et 1995.

En conclusion,

- les faciès sédimentaires de l'estuaire de la Gironde ne présentent pas d'évolution notable entre 1998 et 2007,

- les paramètres statistiques des concentrations en ETM mesurées pour les missions de 1998 et de 2007 sont comparables,

- les relations entre les ETM et l'élément normalisant, Th, sont comparables pour les différents années.

Ces observations nous permettent de valider l'utilisation des sédiments prélevés entre 1998 et 2007 pour la réalisation des cartes de distribution spatiale des concentrations en ETM dans les sédiments de surface de l'estuaire de la Gironde.

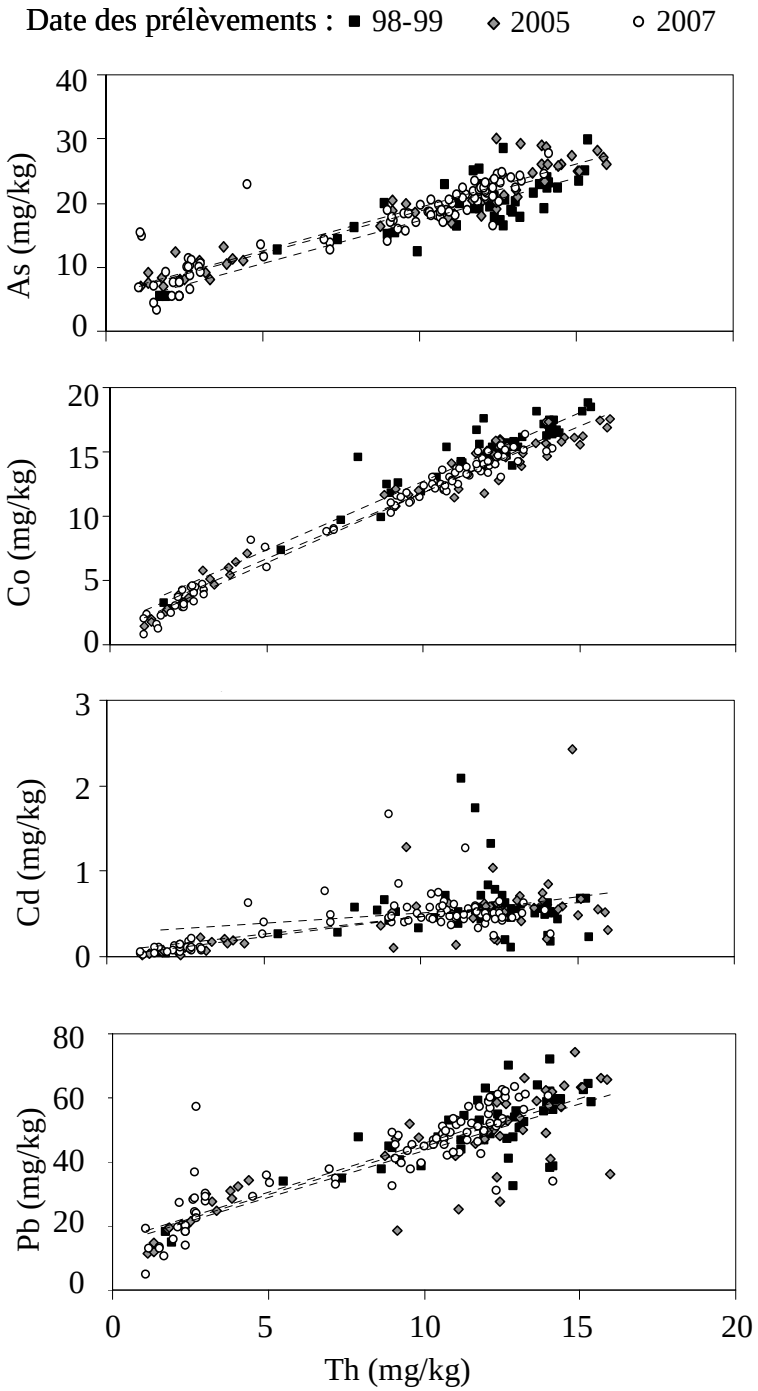


Figure III- 14 : Relations entre les concentrations en As, Cd, Co et Pb et les concentrations en Th en mg/kg pour des échantillons prélevés en 1998-1999, en 2005 et en 2007.

III.2.2. Contamination des sédiments de surface de la Gironde par les 8 ETM prioritaires

III.2.2.a. Résumé des principaux résultats

Les concentrations et les distributions spatiales des 8 ETM définis comme des contaminants à surveiller dans les systèmes aquatiques (i.e. As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, DCE 2000/60, 76/464/CEE) ont été analysés dans les sédiments de surface de l'estuaire de la Gironde. Un suivi à haute résolution spatiale (323 échantillons) a permis de réaliser des cartes de distributions des ETM dans les sédiments. Il apparaît que l'estuaire de la Gironde, estuaire macrotidal fortement influencé par la marée, présente des distributions spatiales en ETM principalement dominées par la granulométrie des particules. Les zones présentant les concentrations les plus fortes en ETM sont les zones pour lesquelles la sédimentation de particules fines est la plus intense, i.e. dans la zone des îles et en aval de l'estuaire au niveau du Chenal de Saintonge. Le potentiel toxique des sédiments de surface a été évalué par différentes approches couplant des estimations de facteurs d'enrichissement et de stocks métalliques remobilisables ainsi que par la comparaison des concentrations en ETM avec des normes de qualité environnementales (Sediment Quality Guidelines, Long et al., 1995).

Le calcul de facteurs d'enrichissement a mis en évidence des enrichissements mineurs pour As, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn. Seuls Cd et Hg présentent des enrichissements modérés à forts. L'estimation des stocks métalliques remobilisables met en évidence des stocks équivalents à 1 (Cd) à 8 fois (As, Cr) l'apport annuel par les tributaires. Une seconde approche basée sur la comparaison des concentrations mesurées dans l'estuaire avec les normes de qualité environnementales définies par Long et al. (1995, 1998) établissant des seuils d'apparition de phénomènes de toxicité pour les organismes benthiques a permis de localiser les zones de l'estuaire nécessitant un management du risque vis-à-vis du biota. Ainsi, le calcul du potentiel toxique du cocktail des 8 ETM prioritaires (m-ERM-Q) permet de classer l'estuaire de la Gironde dans les zones à priorité faible à moyenne en terme de risque pour les organismes aquatiques.

III.2.2.b. Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment

Aurélie Larrose[1], Alexandra Coynel*[,1], Jörg Schäfer[1], Gérard Blanc[1], Laurent Massé[1] and Eric Maneux[2]

(1) Université de Bordeaux, Team TGM, UMR 5805 EPOC, Avenue des Facultés, 33405 Talence Cedex, France.

(2) ADERA, Cellule de transfert Geotransfert, Centre Condorcet, 33608 PESSAC Cedex, France.

* Corresponding author, E-mail: a.coynel@epoc.u-bordeaux1.fr; Tel.: +33-540008838

Abstract

Based on high spatial resolution monitoring, we present the first spatial distribution maps for the 8 trace elements identified as priority contaminants in aquatic systems (i.e. As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn) in surface sediments of the Gironde Estuary (SW France). This large European fluvial–estuarine system is known for important historical multi-element (mainly Cd, Zn, Cu and Pb) pollution by former mining and mineral processing activation in the Riou-Mort watershed located 350 km upstream the estuary. As a consequence, oyster production in the estuary is prohibited, and Cd concentrations in oysters from the Marennes-Oléron area are close to consumption thresholds. Surface sediment samples were analysed for grain size, particulate organic C and trace element concentrations. Determination of trace elements was carried out by ICP-MS for As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Th and Zn, and by CV-AAS for Hg. Total and potentially released trace element stocks in the surface sediment were evaluated by using concentrations in the estuary and in selected sediment core. Assuming that sediment resuspension affects mainly the uppermost sediment layer, the total trace element stocks in the studied 0-10 cm depth range may represent the equivalent of one (Cd) to 8 (As, Cr) times the annual fluvial metal inputs into the estuary. Comparing total trace element concentrations in surface sediment with (i) data on the regional geochemical baseline to evaluate the potentially remobilised fraction, and (ii) the potentially bioavailable fraction aimed at establishing a first spatially resolved risk assessment of the trace element “cocktail” present in these sediments at the estuary scale. After correction for grain size effects by Th normalisation, potentially highly toxic metals such as Cd and Hg showed the highest enrichment factors. From ecotoxicological indices, areas were identified and quantified where

trace element levels and mobility may bear a risk to benthic organisms. The GIS-based spatial distribution of ecotoxicological indices for the trace element "cocktail" suggests that ~95% of the surface sediment are 'Low-Medium'- priority zones, highlighting the need for further impact studies. The produced maps of trace element distributions and associated risk potentials are likely to be a useful tool to authorities in charge of sustainable estuarine management, e.g. for the optimisation of dredging activities or development of the estuarine infrastructure.

1. Background, aim and scope

The European Community Water Framework Directive (2000/60/EC; Anonymous, 2000) recommends monitoring and achievement of good ecosystem health and pollutant surveys in aquatic systems i.e. identification of point and diffuse sources and design of appropriate control measures (Apitz, 2008). Sediments and suspended particles have been identified as key factors in contaminant transport from the continent to the ocean, and play an important role in river basin management for assessment of risks from particle-bound substances (Förstner, 2008; Förstner and Salomons, 2008; Ohta et al., 2010). In fact, sediments may act as sinks or sources (e.g. natural and/or anthropogenic resuspension; Yang and Sanudo-Wilhelmy, 1998; Wen et al., 1999; Audry et al., 2004a; Baborowski and Bozau, 2006; Baborowski et al., 2004; Coynel et al., 2007), and can significantly modify contaminant distributions, budgets, behaviour and ecotoxicological impact in aquatic systems. At the continent-ocean interface, coastal ecosystems and particularly estuaries constitute ultimate or temporary sediment receptacles, and host major biochemical transformations affecting contaminant export to the ocean. Estuaries are strongly exploited for various human activities (e.g. seafood production, dredging, gravel extraction; Costanza et al., 1997; Robert et al., 2004), that may enhance direct and indirect impacts of contaminants derived from anthropogenic sources (e.g. Chiffoleau et al., 2001; Mucha et al., 2004; Choi et al., 2006; Turner and Bishop, 2006; Vicente-Martorell et al., 2009).

Several of the 8 trace elements identified as priority pollutants by the European Community (As, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Hg; 2000/60/EC) have over the past decades been shown to be anomalously high in various tributaries within the Gironde watershed (Schäfer et al., 2006; Coynel et al., 2009). Historically, the main point source of trace elements within the Gironde Estuary watershed was identified at the beginning of the 1980s in the upper part of the Lot River, where a small tributary (the Riou-Mort River) drains wastes from an old Zn-ore

manufacturing facility (Audry et al., 2004b). The cessation of industrial activity in 1987 and intense remediation efforts in the Riou Mort watershed have considerably decreased emissions by the major historic trace element point source (Blanc et al., 1999; Audry et al., 2004a; Castelle et al., 2007). Nevertheless, a recent study on trace element characterization in the Riou-Mort watershed showed high trace element concentrations in suspended particulate matter from the main branch of the river (e.g. maximum concentrations measured Cd=2,200 mg/kg and Zn=65,000 mg/kg, Coynel et al., 2009). During a major flood event of the Lot River, trace element fluxes due to remobilisation of dam sediments were 270 t for Zn, 6.4 t for Cd and 21.5 t for Pb (Coynel et al., 2007). This multi-element contamination (e.g. Audry et al., 2004a; Coynel et al., 2007; Masson et al., 2007) has resulted in high concentrations in oysters and mussels in and next to the Gironde Estuary (RNO, French National Mussel Watch IFREMER, 2006, 2009) and interdiction of shellfish production in this area (zone D; French prefectorial decree 18/11/1996). Trace element concentrations in oysters of the Marennes-Oléron Bay (one of Europe's most important oyster producing zones located ~40 km to the north of the Gironde Estuary) remain relatively high, compared to other sites along the French coast with Cd levels close to consumption thresholds (Cd: 5 µg/g, dry weight; CE No. 466/2001). Given that 50 to 90 % of the sediments in the Marennes-Oléron Bay have been estimated to originate from the Gironde Estuary (Parra et al., 1999) sustainable management of the coastal zone needs to take into account the sediment quality of the Gironde Estuary. Despite several studies on transformation processes and biogeochemical cycles in this estuary (Robert et al., 2004; Audry et al., 2006a; Castelle et al., 2009), the available information on sediment quality and impact assessment at the whole estuary scale is still limited.

Accordingly, this work presents an original set of data on the Gironde Estuary. It aims at characterizing the sediment quality by establishing the first spatial distribution maps of the 8 trace elements identified as priority contaminants in aquatic systems (i.e. As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn) in surface sediments at the whole estuary scale. Based on this, the authors document, assess and discuss (i) the degree of sediment contamination using enrichment factors, (ii) trace element stocks in the total and potentially remobilized fractions of surface sediment, and (iii) risk assessment combining ecotoxicological indices. The identification and characterisation of areas, where sediment quality represents a potential risk to aquatic organisms, should provide useful knowledge for adaptive management with respect to major future sustainable exploitation of the estuary (e.g. dredging activities, gravel extraction, bridge construction, etc).

2. Materials and methods

2.1. Study area and sampling site

The Gironde Estuary (625 km², SW France), one of the largest European estuaries, drains the Garonne and the Dordogne River systems (Fig. 1). This meso- to macrotidal, partially- to well-mixed estuary has a tidal amplitude from 1.5 (neap) to 5 m (spring). The tidal influence reaches areas ~100-130 km upstream from the estuary mouth and saline intrusion is perceptible at 50- 100 km upstream from the mouth (Pontee et al., 1998).

Mean annual fluxes into the Gironde Estuary, during the 1990–1999 period, were ~34 10^9 m^3/a for river water and 3.24 10^6 t/a for suspended particulate matter (Schäfer et al., 2002). The water residence time was estimated at 20-86 days for high and low water discharge periods, respectively, and estimated particle residence time is 1-2 a (Castaing and Jouanneau, 1979). Lesueur and Tastet (1994) estimated that ~40% of the suspended silt and clay is transported via the main tributaries and is deposited within the estuary.

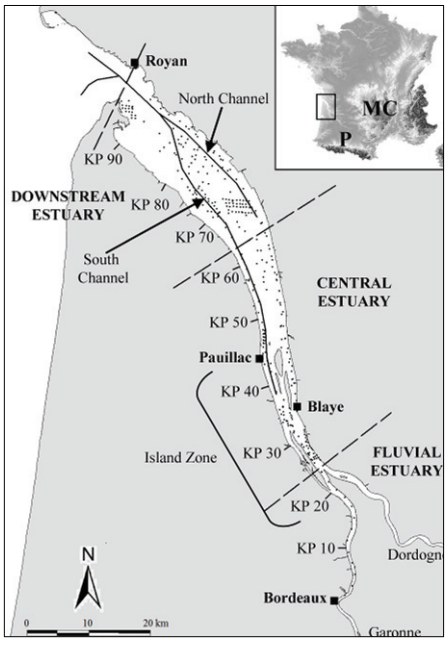


Figure III- 15 : ***Figure 1:*** *Map of the sampling sites in the Gironde Estuary, South West France. The Gironde watershed is limited by the Massif Central (MC) at the east and by the Pyrenean mountains (P) at the south. Kilometric point (KP) = distance (km) from the city of Bordeaux.*

This estuary is considered to be strongly affected by multi-element contamination reflecting former mining and ore-treatment activities (see above), agriculture, and increasing urbanisation in the watershed (e.g. Grousset et al., 1999; Masson et al., 2006; Schäfer et al., 2009). As a consequence, marine organisms such as bivalves and fish show anomalous trace element concentrations in the estuary and in the adjacent coastal areas (e.g. Chiffoleau et al.,

2005; Durrieu et al., 2005). Despite decreasing trace elements emissions and concentrations in estuarine shellfish of the Gironde Estuary (i.e. from 100 mg/kg in the early 1980s to 20-40 mg/kg dry matter in the 1990s), Cd concentrations in oysters of the Marennes-Oléron area are close to the consumption limit for Cd in seafood (IFREMER, 2007). There also seems to be increasing evidence that this contamination may also contribute to the decline of economically and ecologically important migrating fish species (e.g. European eel; Pierron et al., 2008).

2.2. Sampling strategy, analysis and data processing

2.2.1. Sampling methods

From 1998 to 2007, 323 samples of surface sediments of the Gironde Estuary were retrieved onboard the RV 'Côtes de la Manche' using a box corer (Fig. 1). Sample locations were precisely identified by digital Global Positioning System Navigator. The surface sediments consist of the 'consolidated sediment' characterized by suspended particulate matter concentrations >500 g/L (Bassoulet and Le Hir, 1998; Robert et al., 2004). The top 10 cm of the sediment was recovered using a PTFE spatula, and immediately placed in polyethylene bags, and stored at 4°C in the dark prior to further treatment in the laboratory. Aliquots were retrieved for grain-size analyses using a Malvern laser granulometer (size range 0.05-878 μm; Mastersizer S, Malvern Instruments). For trace element and particulate organic C analyses, a second aliquot was dried in an oven at 50°C until constant weight, and then powdered, and homogenized with an agate mortar. Crushed sediments were sealed in polyethylene double sampling bags until analyses.

2.2.2. Trace element extraction

All the labware was acid cleaned (HNO_3 analytical grade; 10%, 72 h), thoroughly rinsed with Milli-Q® water and dried under a laminar flow hood prior to being in contact with the samples. Representative subsamples (30 mg of dry, powdered and homogenized material) were digested in acid-cleaned closed reactors with 1.5 mL HCl (12 M), 2 mL HF (22 M) and 0.75 mL HNO_3 (14 M) at 110 °C for 2h at 110°C using a temperature-controlled digestion system (DigiPREP MS®, SCP SCIENCE). All acids were of suprapure quality. After evaporation to dryness (10 h at 110°C), the residues were completely re-dissolved in 0.25 mL HNO_3 (14 M) and 5 mL Milli-Q® water (18.2 MΩ) on a hot plate (15 min at 60°C). After cooling, the solution was diluted to 10 mL in volumetric flasks using Milli-Q® water. The

analytical quality was continuously monitored by parallel analyses of international certified reference sediments (IAEA 356, NCS DC 78301; Table 1). For trace elements, results were generally within the 95% confidence interval of certified values and reproducibility was better than 10% for concentrations 10 times the detection limits. Analytical blanks were processed in the same way as the samples during all steps of the digestion and analytical procedures.

Tableau III- 3 : ***Table 1:*** *Metal recovery in certified sediments (IAEA 356, NCS DC 78301)*

NCS DC 78301	**n=8**	**As**	**Cd**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Th**	**Zn**
Measured		58.4	2.23	93.8	49.9	34.1	84.1	-	277
Certified		56.0	2.45	90.0	53.0	32.0	79.0	-	251
95% Interval		46 - 66	2.15 - 2.75	82 - 98	47 - 59	-	67 - 91	-	-
Accuracy		4%	-10%	4%	-6%	6%	6%	-	10%
Reproducibility		5%	14%	9%	10%	14%	5%	-	13%

IAEA 356	**n=11**	**As**	**Cd**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Th**	**Zn**
Measured		29.2	4.75	69.4	371	39.4	352	6.07	1015
Certified		26.9	4.47	69.8	365	36.9	347	6.64	977
95% Interval		22.6 - 30	4.32 - 4.77	63 - 74.4	351 - 375	35.1 - 40.1	301 - 365	6.24 - 6.92	936 - 1019
Accuracy		8%	6%	-1%	1%	6%	1%	-9%	4%
Reproducibility		8%	5%	4%	8%	2%	11%	4%	8%

2.2.3. Selective trace element extraction

Total trace element concentrations were not sufficient to assess the potential bioavailability and mobility of trace elements which depend on their chemical forms and transport phases (Tessier et al., 1979). Selective extraction is commonly applied to assess trace element distribution between different solid phases by extracting different operationally defined fractions (Tessier et al., 1979; Audry et al., 2006b; Castelle et al., 2009). The reactive trace element fraction has been evaluated using a single extraction procedure (HCl, 1M). This extraction aims at extracting the trace element fraction considered as the potentially bioavailable fraction (Langston et al., 1999; Morse and Luther III, 1999). In this study, a single extraction procedure was applied to the core sediments. For this, 12.5 mL of HCl (1M) were added to 200 mg of dry, powdered and homogenized material in 50 mL HNO_3 cleaned centrifuge tubes for 24 h with end-over-end tumbling at 12 rpm. Tubes were then centrifuged at 3000 rpm for 20 min, the supernatant was retrieved and after evaporation to dryness the residues were brought into solution as described for the tri-acid digestion procedure. The residual fraction was calculated as the difference between the total trace element concentrations and the reactive (HCl-extracted) trace element concentrations.

2.2.4. Trace element analysis

Total and selective trace element (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Th) concentrations were measured by ICP-MS (Elan 5000, Perkin-Elmer and X7, THERMO) and expressed as mg/kg dry weight. ICP-MS analyses were performed with external calibration under standard conditions. Between batches of 5 samples, a calibration blank and a standard were analyzed to control potential sensitivity drift. Quality control was performed by parallel analysis of certified international reference ocean, estuarine and river water (CASS-4, SLEW-3, SLRS-4). Accuracy was within 10% of the certified values and the analytical error (rsd) generally better than 7% for concentrations 10 times higher than the detection limits.

Mercury concentrations were determined directly on ~50-100 mg of dry, powdered and homogenized sediment as described in Castelle et al. (2007). Mercury concentrations were determined by cold vapour atomic absorption spectrometry after calcination in an O_2-stream and amalgamation using an automated Hg analyzer (MILESTONE DMA 80). The obtained results for the international certified reference sediment IAEA 405 (0.78±0.03 mg/kg) were slightly lower, but within the ranges of the certified values (0.81±0.04 mg/kg) and precision was better than 5% (rsd).

2.2.5. Particulate Organic Carbon

Particulate organic C (POC) was determined on ~30-50mg of dry, powdered and homogenized material in selected samples (n=85) in contrasting sampling stations that are representative of the Gironde Estuary. These samples were acidified with HCl 2N to remove carbonates and measured using a carbon/sulphur analyzer (LECO, CS-125, e.g. Etcheber et al., 2007) according to Cauwet et al. (1990).

2.2.6. Data processing

Geostatistics was used to describe and analyse the spatial variability at the estuarine scale of 8 priority trace elements and Th together with median grain size. The element concentrations were used to generate a semivariogram model using SURFER software in order to estimate the degree of continuity between data points. Spatial trace element maps were then established using shoreline maps (IGN-SHOM) and ordinary kriging (SURFER) integrated in a GIS software (MAPINFO). The quantiles of the concentration range obtained for each element were used to define 5 concentration classes to establish and compare distribution maps for the different elements as reported elsewhere (e.g. Zheng et al., 2008).

Enrichment factors (EF) were also estimated at the estuary scale and ecotoxicological indices (SQG) used to assess contamination levels of surface sediments and the current risk status of sediments against aquatic organisms.

3. Results and Discussion

3.1. Spatial distribution of grain size and trace element concentrations in the Gironde Estuary sediments

Based on data on grain size distribution and trace element concentrations in 323 samples covering the whole Gironde Estuary, the statistical distribution was analyzed and the first high spatial resolution maps for this estuarine system were established.

3.1.1. Grain size distribution

The grain size characteristics of the sediments varied considerably between the sampling points. The median grain size values defined as the diameter representing the 50^{th} percentile on a cumulative grain size distribution function obtained for a given sample, ranged from 7.85 to 474 µm (Table 2). Accordingly, the estuarine surface sediments covered a large range of particle sizes including fine clays to coarse sands.

Tableau III- 4 : ***Table 2:*** *Summary statistics of selected characteristics of the Gironde Estuary sediments and comparisons with other sediments and Sediment Quality Guideline values.*

		D50	POC	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Th	Zn
Gironde Estuary[a]	N	317	85	297	323	323	321	229	323	323	317	323
	Range (mg/kg)	7.85 - 474	0.05-1.95	3.06 - 37.4	0.011 - 2.09	1.34 - 140	0.493 - 40.1	0.001 - 0.366	0.883 - 48.4	4.97 - 83.8	0.790 - 16.8	3.95 - 323
	CV			0.38	0.68	0.51	0.52	0.64	0.47	0.38	0.43	0.49
	Median (mg/kg)	15.9	1.05	18.7	0.480	78.4	24.5	0.160	31.7	46.8	11.0	168
	SWA (mg/kg)			16.9	0.454	66.8	20.5	0.114	26.8	41.8	9.26	150
Enrichment factor (EF)	Range (min-max)			0.6 - 7.3	0.2 - 8.9	0.2 - 2.4	0.2 - 1.7	0.1 - 12.8	0.3 - 2.2	0.5 - 6.2	-	0.3 - 3.0
Total trace element stock	(t)			370	10	1450	450	2.5	590	910	200	3270
Releasable stock (SRmin-SRmax)	(t)			10-20	7-9	470 - 610	95 - 170	2.0 - n.d.	100 - 210	205 - 665	-	1080 - 1930
Trace element concentrations at the fluvial entries												
Garonne River	Median (mg/kg)			25.3 [b]	4.01 [c]	104 [d]	81 [c]	0.9 [e]	61 [d]	86 [c]	-	636 [c]
	Range			16.5-70.2 [b]	0.87 - 27.9 [c]	44 - 602 [d]	27 - 531 [c]	0.2 - 2.6 [e]	26 - 507 [d]	34 - 189 [c]	-	189 - 2280 [c]
Dordogne River	Median (mg/kg)			27.6 [b]	3.89 [c]	91 [d]	117 [c]	-	70 [d]	97 [c]	-	884 [c]
	Range			15.8 - 62.4 [b]	0.38 - 18.2 [c]	13 - 789 [d]	17 - 502 [c]	-	22 - 647 [d]	33 - 318 [c]	-	134 - 4950 [c]
Trace element fluxes into the Gironde Estuary (t/year)				45[b]	7 [c]	190 [d]	150 [c]	0.2 - 0.6 [e]	120 [d]	140 [c]	-	1200 [c]
ERL[f]	(mg/kg)			8.2	1.2	81	34	0.15	20.9	46.7	n.d	150
ERM[f]	(mg/kg)			70	9.6	370	270	0.71	51.6	218	n.d	410
Estuary surface <ERL	%			2	100	65	100	68	22	55	n.d	39
ERL<Estuary surface<ERM	%			98	0	35	0	32	78	45	n.d	61
West Gironde Mud Patch												
Total concentration	(mg/kg)			17.9	0.196	44.1	16.6	0.048	23.1	31.7	9.37	105
Residual concentration	(mg/kg)			15.7	0.112	36.6	12.6	n.d.	17.4	8.96	9.15	62.1
UCC[g]	(mg/kg)			2.0	0.102	35	14.3	0.056	18.6	17	10.3	52
Scheldt Estuary[h]	Range (mg/kg)			1.0 - 36.4	0.02 - 3.5	31 - 146	0.2 - 66	0.01 - 1.08	1 - 56	1 - 105	-	5 - 355

D50: Median Grain Size expressed in µm, POC: particulate organic carbon expressed in %, a: this study, N: number of analysed samples, CV: coefficient of variation, SWA: Surface Weighted Average, EF Range: minimum and maximum Enrichment Factor measured for the analysed samples, SRmin: minimum potentially mobilized stock in estuarine sediments, SRmax: maximum potentially mobilized stock in estuarine sediments, n.d.: not defined, b: Masson et al. 2007, c: Masson et al. 2006, d: Masson 2007, e: Schäfer et al. 2006; ERL: Effect Range-Low, ERM: Effect Range-Median, f: Long et al. 1995; g: Wedepohl 1995, h: Zwolsman et al. 1996.

The distribution map of the median grain size allowed the localisation of different areas within the estuary (Fig. 2). In the island zone of the estuary (KP 25-35), the sediments are sandy (median grain size>63µm) with gravel, probably due to both the fluvial influence of the main tributaries (i.e. the Garonne and Dordogne Rivers) and the local reduction of current velocity in this zone, whereas in the lower central estuary (KP 35-80) estuarine mud dominates (median grain size<63µm). The downstream estuary, affected by oceanic processes, is dominated by marine sand and gravel with some shell fragments (Fig. 2) as previously reported by Kapsimalis et al. (2004). These authors observed that the distribution of sediments was only slightly modified between 1969 and 1999. The grain size data does not support any important changes in the sediment distribution in the estuary since 1999. Furthermore, the presence of fine sediments in the North Channel of the downstream estuary (Fig. 2) is consistent with sedimentation patterns reported by Allen et al. (1977) from hydrological and radioactive tracer studies, showing that during high river flow, resuspended particles are transported to the North Channel by lateral advection. In addition, the depositional zone in the North Channel is alimented by the navigation-related dredging activity in the South Channel (Allen et al., 1977). These results are consistent with both studies on sedimentary patterns (Allen et al., 1977; Kapsimalis et al., 2004) and a study on the dynamics of the turbidity maximum zone using observations from field and MODIS satellite data (sedimentation areas, resuspension processes) in the Gironde Estuary (Doxaran et al., 2009). Accordingly, it is supposed that suspended particulate matter entering the estuary during the past decades has been either expulsed (Doxaran et al., 2009) or accumulated preferentially in the Northern Channel.

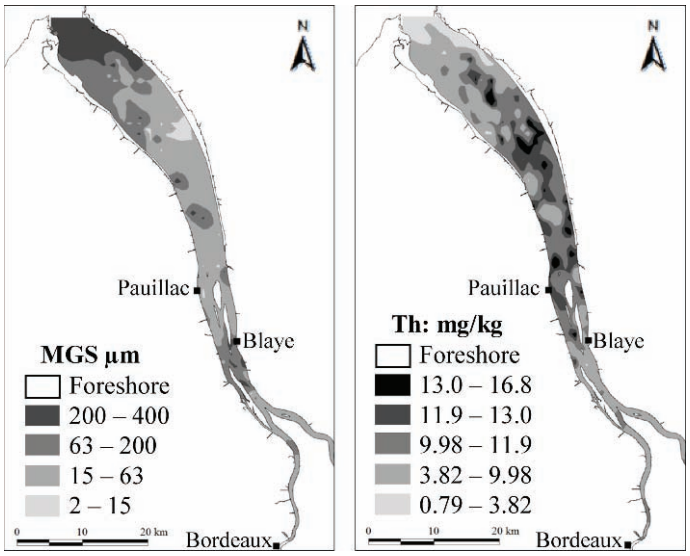


Figure III- 16 : ***Figure 2:*** *Spatial distribution of median grain size (MGS, µm) and spatial distribution of normalizer element Th expressed in mg/kg.*

3.1.2. Trace element distribution

The trace element concentration ranges in the analysed samples were highly variable from one sample to another (Table 2). The summary of the statistical parameters including the median, minimum and maximum values describes the spatial variability at the whole estuary scale (Table 2). Variability, expressed as the ratio of standard deviation to the mean trace element concentration, ranged from 38%-68% according to the following relative order: Cd>Hg>Cu>Cr>Zn>Ni>Th>As=Pb.

The median values were clearly higher than the Upper Continental Crust (UCC) mean concentrations except for Th (Table 2; Wedepohl, 1995). Furthermore, the observed trace element concentrations in the sediments of the Gironde Estuary were similar in magnitude to those of the Scheldt Estuary (Area IV, Zwolsman et al., 1996), which is known to be strongly impacted by urbanization and industrialization. For example, As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn showed maximum values close to the maximum values observed in the Scheldt Estuary.

The highest trace element concentrations in the Gironde Estuary occurred in the North Channel in the downstream estuary and, to a lesser extent, in the island zone (upper central estuary; Fig. 3). In contrast, the lowest trace element concentrations were observed in the downstream estuary (Fig. 3). The high spatial resolution maps allowed the establishment for the first time of surface-weighted average metal concentrations for the Gironde Estuary, i.e. the most representative concentration values at the whole estuary scale (SWA; Table 2). Surprisingly, these SWA concentrations were relatively low for this estuary which is the receptacle of particulate matter originated from a watershed which had been highly polluted from mining activities over decades (Grousset et al., 1999; Jouanneau et al., 1999) and with regards to the trace element concentrations measured at the outlet of the main tributaries of the Gironde Estuary (Table 2).

Positive correlations (Table 3) occurred between all trace elements studied, suggesting similar spatial distribution at the whole estuary scale (Fig. 2). In contrast, negative correlations appeared between median grain size and all metal/metalloid concentrations, suggesting that in the Gironde Estuary, grain size is a major control in the spatial variability of the studied trace elements. This result clearly supports the spatial distribution maps suggesting that the highest concentrations for most of the trace elements studied coincided with sediment samples showing the highest proportions of fine particles (Fig. 2). Grain size-related effects on trace element concentrations in various types of sediment have been reported in many studies (Förstner and Wittmann, 1983; Szefer et al., 1996; Ip et al., 2007;

Radakovitch et al., 2008). In fact, trace elements tend to be adsorbed onto the surfaces of particles, resulting in higher concentrations associated with smaller particles (e.g. Daskalakis and O'Connor, 1995; Schiff and Weisberg, 1999). However, in estuarine systems with strong geochemical gradients, grain size is not the only control on trace element concentrations in sediments. For example, organic matter could represent an important carrier phase for trace elements (Turner at al., 2004). The Gironde estuary is known for having low and refractory organic C content in suspended particulate matter contrary to other French estuaries (e.g. Loire, Seine; Etcheber et al., 2007). In the Gironde surface sediment, POC showed a maximum of 1.95% observed in fine sediments, with a median value ~1.05±0.36%. Positive correlations occurred between trace element concentrations and POC contents ($R>0.75$), except for Cd ($R=0.55$). Because POC contents are correlated with those of all trace elements analysed, including Th (a tracer for detrital minerals), which is not associated with organic matter (Négrel and Roy, 2002; Audry et al., 2006b), it was concluded that variations in POC are due to grain size effects. Notwithstanding, Cd concentrations showed the weakest correlation coefficients with both grain size, POC, and the other trace elements. This is probably due to dissolution of Cd by chloro-complexation in the salinity gradient (Comans and Van Dijk, 1988; Chapman and Wang, 2001; Audry et al., 2007; Dabrin et al., 2009). However, desorption efficiency depends on several factors, i.e. salinity and suspended particulate matter concentrations (Turner, 1996) and thus, on the exposure time of particles to saline water. Accordingly, rapid sedimentation of Cd-rich particles transported into the estuary by freshwater, may result in relatively high desorbable Cd concentrations in estuarine sediment, especially during floods. This temporary sink may then turn into an important Cd source to the water column, due to natural and/or anthropogenic resuspension (e.g. tidal currents, dredging; Robert et al., 2004; Audry et al., 2007). Accordingly, one cannot exclude that the locally high Cd concentrations in the downstream estuary (KP 75-90; Fig. 2) close to the navigation channel, where disposal of dredged upstream sediment (~8.85×10^6 m^3 at the whole estuary scale; Bordeaux Harbour Authorities, Robert, 2003) may locally contribute to relatively high Cd values.

Figure III- 17 : ***Figure 3:*** *Spatial distribution of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn in surface sediments of the Gironde Estuary expressed in mg/kg.*

Tableau III- 5 : ***Table 3:*** *Correlation matrix of median grain size parameters and surface sediment trace element concentrations in the Gironde Estuary.*

	MGS	POC	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Th	Zn
MGS	1										
POC	-0.37	1									
As	-0.74	0.66	1								
Cd	-0.57	0.30	0.58	1							
Cr	-0.83	0.59	0.89	0.62	1						
Cu	-0.84	0.75	0.88	0.67	0.93	1					
Hg	-0.78	0.56	0.78	0.77	0.87	0.91	1				
Ni	-0.85	0.63	0.88	0.58	0.95	0.96	0.84	1			
Pb	-0.74	0.56	0.88	0.67	0.88	0.88	0.87	0.83	1		
Th	-0.84	0.64	0.91	0.59	0.98	0.94	0.85	0.96	0.87	1	
Zn	-0.79	0.57	0.84	0.76	0.93	0.94	0.92	0.90	0.92	0.91	1

3.2. Enrichment factors (EF)

Comparing the observed trace element concentrations in surface sediment to regional geochemical background values allowed the estimation of EF for the different elements. At present, no general geochemical background has been determined and published for the Gironde watershed. The regional reference trace element concentrations used in this work correspond to the concentrations measured at the bottom of a sediment core (~40 cm depth) from the West Gironde Mud Patch. Previous work using mineralogy (Jouanneau and Latouche, 1982; Latouche et al., 1991), grain size (Weber et al., 1991) and geochemical data (Gadel et al., 1997; Parra et al., 1999) reported that the fine-grained shelf sediments in this mud body near the North Channel of the Gironde Estuary are mainly derived from estuarine suspended particulate matter (Lesueur et al., 2002). Accordingly, it is considered that trace element concentrations at the bottom of the core, dated between 1920 and 1940 (Schmidt et al., 2005), i.e. before the increase of Zn production which induced the trace element contamination of the Gironde Estuary (Blanc et al., 1999; Grousset et al., 1999, Jouanneau et al., 1999), may represent the regional geochemical baseline for sediments derived from the Gironde estuary. Note that these values do not represent the geochemical background of the Gironde watershed but correspond to trace element concentrations in estuarine sediment before the major trace element supply into river systems (~1950; Grousset et al., 1999). Trace element concentrations in sediment core were higher than the UCC values except for Hg and Th (e.g. Wedepohl, 1995; Table 2), highlighting the importance of choosing adequate reference values in order to define trace element reference levels (Reimann and De Caritat,

2005). For example, As levels at the bottom of the core and in sediments from various other sites along the Atlantic coast, which are not directly exposed to the Gironde sediments (~20-30 mg/kg; Chaillou et al., 2008) were 10-15 times higher than the UCC concentration. This is probably due to the regional geology with generally high As levels and various sulfide ore deposits/mines in the Massif Central and the Pyrénées (e.g. Pb, Zn, Cu, As; Schäfer and Blanc, 2002; Coynel et al., 2009; Grosbois et al., 2009). Such variability in As concentrations has already been observed for various environments at different spatial scales (Reimann et al., 2009).

Estimating enrichment factors based on Th-normalized values allows plotting geochemical trends across large geographical areas, which may have substantial variations in the mud (i.e. clay rich) to sand ratios (Abrahim and Parker, 2008). The strongest negative relationship occurred for grain size and Th concentration, supporting the idea that Th may be used to correct grain size-dependent effects. This is consistent with previous work showing that Th can be used as a conservative lithogenic element (Braun et al., 1993; Krachler and Shotyk, 2004; Coynel et al., 2007; Kipp et al., 2009) because of its low solubility (e.g. van Calsteren and Thomas, 2006), its limited reactivity (Martinez-Aguirre et al., 1995) and the low organic matter contents in surface sediment. Enrichment factors (EF) were estimated as follows:

$$EF = \frac{(C/Th)_{sample}}{(C/Th)_{ref}} \qquad \text{Equation 1}$$

where $(C/Th)_{sample}$ is the normalized trace element concentration in the sediment sample, and $(C/Th)_{ref}$ is the normalized trace element concentration at the bottom of the core.

It is considered that EF values of 0.5 to 1.5 are typical of trace element levels reflecting regional rock composition, whereas EF >1.5 indicate non-crustal contributions and/or non-natural weathering processes (Zhang and Liu, 2002). Accordingly, enrichment classes used in the present study were defined as follows: EF <1.5: no enrichment; 1.5<EF<3: minor enrichment; 3<EF<5: moderate enrichment and EF>5: strong enrichment as reported elsewhere (Essien et al., 2009).

The EF values in the Gironde sediments ranged from 0.1 to 12.8, depending on the element (Table 2). Considering maximum EF values for the analysed samples, the relative order of element-specific EF was Hg>Cd>As>Pb>Zn>Cr>Ni>Cu. Only Cd and Hg were locally strongly enriched (i.e. EF>5; Table 2). This is consistent with previous results on Cd

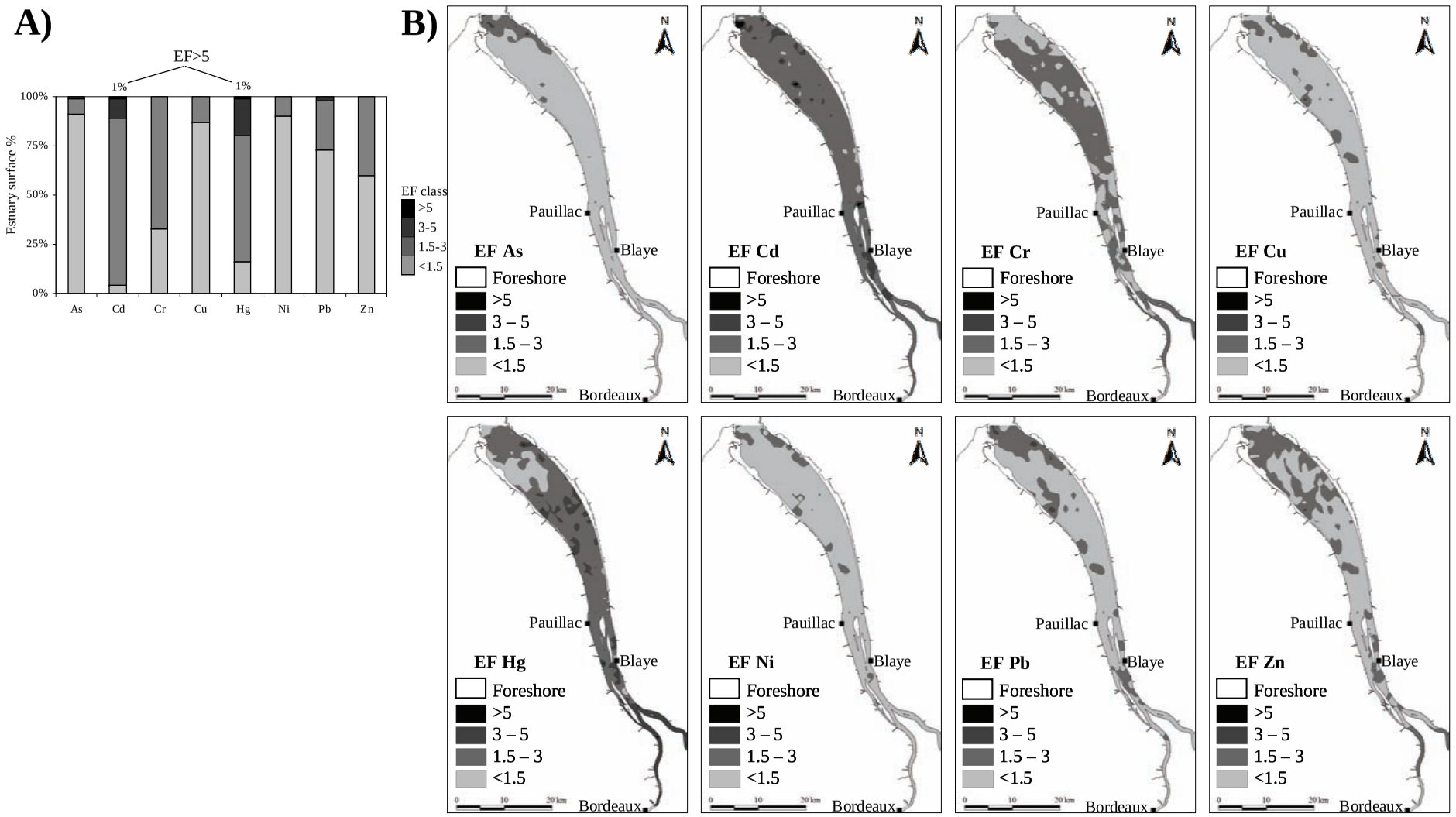
and Hg contamination in the Lot-Garonne River continuum (e.g. Blanc et al., 1999; Audry et al., 2004b, 2010; Schäfer et al., 2006; Castelle et al., 2007).

The krigging-based spatial distribution maps of EF classes in the Gironde sediments allow the estimation of surface areas with interpolated EF ranges for the different elements (Fig. 4). These maps suggest that the areas with moderate (EF=3-5) Cd and Hg enrichment represent 10% and 19%, respectively, of the whole estuary surface. Although the areas with such Cd and Hg enrichment are not identical, they are both mainly located in the upper estuary, between the Garonne-Dordogne River confluence and the island zone (KP 20-45; Fig. 4). The areas showing strong Cd and Hg enrichment (EF>5) represent only 1% of the estuary surface. Interestingly, sediments without notable enrichment for As, Cu, Ni, Pb and Zn, cover 50-80% of the estuary surface (Fig. 4). This is somewhat surprising, considering the generally high contamination of the Gironde watershed by these elements, particularly Zn, Cu and Pb (e.g. Grousset et al., 1999; Schäfer et al., 2002, 2006; Audry et al., 2004a; Masson et al., 2006).

3.3 Trace element stocks in the surface sediments

Sediment resuspension may account for important trace element mobilization depending on estuarine biogeochemical cycles and sediment stock (Robert et al., 2004; Audry et al., 2007; Aleksander-Kwaterczak and Helios-Rybicka, 2009). It was intended to estimate the relative contribution of trace elements potentially (worst case scenario) released from estuarine sediment to the respective trace element inputs via the tributaries. Assuming that the combined effects of tidal currents (e.g. tidal bore), bioturbation (Ciutat et al., 2006; Delmotte et al., 2007) and physical perturbations (e.g. by navigation, dredging, Robert et al., 2004) are restricted to the uppermost sediment layers, the total element concentrations and their potentially released fractions in the studied 0-10cm depth range were used to estimate the maximum amounts of potentially remobilised trace element stocks. This potential trace element release was then compared to annual gross fluxes at the fluvial entries of the Gironde Estuary (Masson et al., 2006, 2007; Schäfer et al. 2006; Masson, 2007; Table 2).

Figure III- 18 : ***Figure 4:*** *A) Proportion of the surface sediments enriched for each trace element, B) Spatial distribution of enrichment factors (EF) for As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn.*



Based on the trace element concentrations obtained from the interpolated dataset the trace element stocks were estimated in the surface sediment (S_T, equation 2) of the Gironde Estuary as follows:

$$S_T = z \times d \times \int_{i=1}^{n} (A_i \times [C_i]) \qquad \text{Equation 2}$$

where S_T is the trace element stock (t) in the 0-10 cm layer (z = 10 cm), d is the density of the wet sediment, d=500 g/L (Bassoulet and Le Hir, 1998; Robert et al., 2004), A_i is the estuary surface unit in the interpolated dataset and $[C]_i$ is the mean trace element concentration in the surface unit obtained from the interpolated dataset. The estimated total trace element stocks ranged from 2.5 t (Hg) to 3300 t (Zn) and showed the following relative order Zn>Cr>Pb>Ni>Cu>As>Cd>Hg (Table 2). This first systematic estimate of the 8 trace element priority pollutant stocks in the Gironde Estuary surface sediments allowed completing the existing mass balances of some metals at the estuary scale (e.g. Cd, Cu; Audry et al., 2007).

Furthermore, comparing trace element stocks in the surface sediment to fluvial incoming fluxes (Masson et al., 2006, 2007; Schäfer et al. 2006; Masson, 2007; Table 2) allowed rough evaluation of the potential relative contribution of surface sediment recycling to the overall estuary trace element budgets. The total trace element stocks may represent the equivalent of one (Cd) to 8 (As, Cr) times the annual fluvial trace element inputs into the estuary. Even if this worst case scenario of estuarine surface sediment remobilisation is considered, the annual fluvial trace element inputs account for the same order of magnitude. This would imply that remediation efforts should focus on reducing fluvial inputs derived from the Lot ore-mining watershed, and also from potential secondary sources within the Gironde watershed, e.g. land-use activities (Horowitz and Stephens, 2008; Horowitz, 2009).

Assuming that the regional baseline reference values (Th-normalized concentrations) at the bottom of the core (see above) represent a rough approximation of the less reactive trace element fractions (i.e. that are not prone to mobilization) in shelf sediment derived from the Gironde Estuary, one may estimate the minimum potentially mobilized fractions in estuarine sediments (C_{min}, equation 3). In addition, using Th-normalized residual trace element concentrations (i.e. not extracted by HCl 1M) at the bottom of the core, would provide a maximum estimate of the potentially mobilized fraction (C_{max}, equation 4) in each surface unit of the estuary.

$$[C]_{\min} = \left(\frac{[C]_i}{[Th]_i} - \frac{[C]_{ref}}{[Th]_{ref}} \right) \times [Th]_i \qquad \text{Equation 3}$$

$$[C]_{\max} = \left(\frac{[C]_i}{[Th]_i} - \frac{[C]_{HClref}}{[Th]_{HClref}} \right) \times [Th]_i \qquad \text{Equation 4}$$

Based on this, minimum and maximum potentially mobilized stocks (S_R) were calculated using equation 2 as described for total stocks. This assumes that for each surface unit of the estuary, the difference $[C]_{min}$ or $[C]_{max}$ between Th-normalized element concentrations in the interpolated dataset ($[C]_i/[Th]_i$), and the respective regional background reference value ($[C]_{ref}/[Th]_{ref}$), would reflect the potentially releasable fraction.

From this an element-specific range of the relative contributions of potentially released trace element stocks to total trace element stocks estimated was obtained (i) from C_{min} (S_{Rmin}; Hg>Cd>60%>Cr=Zn>30%>Pb>Cu>20%>Ni>As) and (ii) from C_{max} (S_{Rmax}; Cd>Pb>70%>Zn>Cr>Cu>Ni>30%>As; Table 2) for the uppermost 10 cm of surface sediments at the Gironde Estuary scale. Given the known highly particle-active behaviour of Pb, especially in sea water ('scavenged element'; Elbaz-Poulichet et al., 1984), the HCl-extracted C_{max} of Pb probably overestimated its mobility. However, the overall results suggest that the Gironde Estuary surface sediments could potentially release between ~2 t of Hg and ~1900 t of Zn into the water column. It represents 1 to 5 times the average annual fluvial gross fluxes depending on the element (Schäfer et al., 2006; Masson et al., 2006, 2007). Nevertheless, at a more local scale, sediment resuspension could generate trace element supply from sediment to the water column. Accordingly, the ratio between potentially mobilized trace element stock in the sediment and the annual flux of trace elements in the potentially mobilized fractions of fluvial SPM could be useful for defining priority actions in sediment management. For example, the present results suggest that successful sediment management in the Gironde Estuary, and its watershed, should focus on limiting incoming trace element fluxes rather than remediation and/or extraction of estuarine sediments. Additionally, sediment resuspension (e.g. by dredging) should not be extended to zones where the potentially remobilized trace element stock is high.

These estimates, however, are based on data obtained for the uppermost sediment layers of the Gironde Estuary, and one cannot exclude local sediment resuspension of deeper sediment (e.g. dredging, gravel extraction, etc.). Previous work on historical trace element records in sediments of the Gironde Mud Patch (unpublished data) and the Gironde watershed

(e.g. Jouanneau et al., 1999, Audry et al., 2004a; Castelle et al., 2007) has shown much higher concentrations in the deeper sediment layers, reflecting the history of the regional multi-element contamination. Therefore, the application of the present contamination maps should be limited to decisions, which do not require specific information on trace element concentrations in deeper sediments, highlighting the need for further investigation in areas where deeper sediment resuspension could be expected.

3.5. Ecotoxicological assessment of trace elements in the Gironde Estuary sediments

Although few previous studies have reported on ecotoxicology of trace elements on benthic organisms in the Gironde Estuary, e.g. in-situ monitoring of bioaccumulation by filter-feeding bivalves in the adjacent salt marshes (Baudrimont et al., 2005) or laboratory experiments exposing invertebrate larvae to sediments (Geffard et al., 2005), a general assessment of the sediment quality in this major European estuary is still missing. The first ecotoxicological status of the Gironde Estuary sediments at the whole estuary scale was established by comparing the interpolated total trace element concentrations with commonly used Sediment Quality Guideline (SQG) values proposed by Long et al., (1995). These consensus-based sediment quality guideline values, referring to threshold concentrations dealing with harmful effects on biota, were initially established by statistical calculations from compiled ecotoxicological and geochemical data from the US coast (Long et al., 1995). Since then, SQG values have been applied to assess the ecotoxicological status of sediments in various contrasting aquatic environments (e.g. Christophoridis et al., 2009; Essien et al., 2009). Accordingly, the effect range-low (ERL; 10^{th} percentile of the effect dataset) and the effect range-median (ERM; 50^{th} percentile of the effect dataset) values for marine and estuarine sediments were applied, i.e. the concentrations below which adverse effects are unexpected to occur (ERL) and above which adverse effects are expected to occur (ERM; Long et al., 1995; Table 2).

The results obtained at the whole estuary scale suggested that the areas with total interpolated trace element concentrations higher than the respective ERL values cover 1-98% of the surface, depending on the element and that no concentration reached ERM level (Table 2). The high percentage (99%) of areas where Cd concentrations were lower than ERL (i.e. no risk to dwelling organisms expected) may be due to the fact that the reactive (potentially bioavailable) Cd fractions are efficiently removed from the particles during their transport in the salinity gradient of the estuarine water column (e.g. Elbaz-Poulichet et al.,

1987; Comans and van Dijk, 1988; Waeles et al., 2005). This result is also consistent with the relatively low stock in potentially mobilizable Cd at the estuary scale, and highlights the necessity of monitoring and controlling the incoming pollutant fluxes derived from the watershed (see above). Similarly to most Cd concentrations, Cu concentrations did not reach the ERL level.

Although the concentration ranges between ERL and ERM represent an 'uncertainty' zone for which one cannot expect nor exclude toxic effects, several studies on the Gironde Estuary suggest that the observed trace element concentrations probably contribute, at least indirectly (i.e. via resuspension by erosion or dredging; e.g. Audry et al., 2006b; or via biogeochemical processes, such as in-situ Hg methylation) to bioaccumulation in organisms living in the estuary (e.g. bivalves, Baudrimont et al., 2005; fish, Durrieu et al., 2005). This is consistent with recent work based on site-specific sediment quality guidelines developed for Spanish and Brazilian estuaries, suggesting that in some cases the uncertainty zone may be considered as moderately polluted and deserves more specific investigations (Choueri et al., 2009).

Combining these element-specific SQG values aims at evaluating the possible adverse effects of toxic mixtures (cocktails; Birch and Hutson, 2009) by calculating mean-SQG-quotients for a range of contaminants, which can act simultaneously, e.g. the 8 priority pollutant trace elements in the Gironde Estuary sediments.

Mean-SQG-quotients take into account both the number of pollutants showing concentrations higher than the respective SQG values and the degree to which chemical concentration exceed the SQGs (Long et al., 1998). The mean-ERM-quotient (m-ERM-Q, equation 5) was calculated for each surface unit in the Gironde Estuary as follows:

$$m-ERM-Q=\frac{\sum_{i=1}^{n}(Ci/ERMi)}{n} \qquad \text{Equation 5}$$

where Ci is the sediment concentration of compound i, ERMi is the ERM for compound i and n is the number of compounds i.

Based on mean-ERM-quotients, the first map of multi-element toxicity risk potential of the Gironde surface sediments was produced (Fig. 5), clearly showing that the zones with the highest ecotoxicological potential are located in the downstream estuary between KP60 and KP70. Referring to the initial classification, the SQG-based evaluation for the 8 priority

pollutant trace elements suggests that the Gironde Estuary sediments are 'Medium-Low' priority areas (95% of the surface presenting m-ERM-Q values >0.1) or 'Low" priority areas (m-ERM-Q values <0.1 ; Long, 2000).

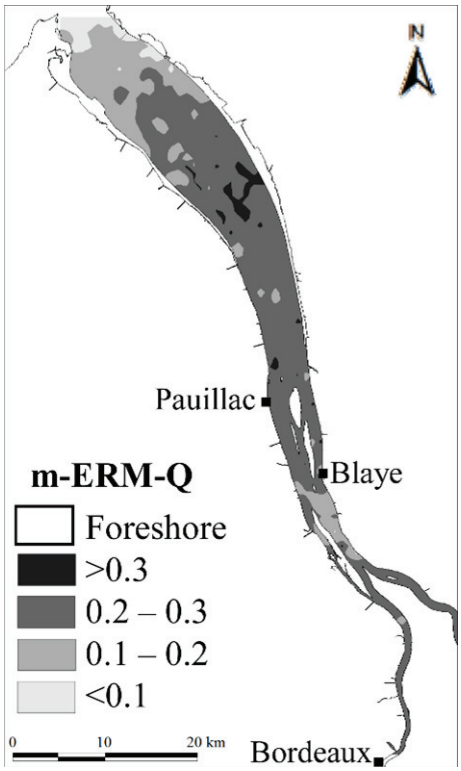


Figure III- 19 : ***Figure 5:*** *Spatial distribution of mean ERM quotient indices for the surface sediments of the Gironde Estuary.*

Accordingly, these maps clearly show the areas in the Gironde Estuary, where ecological risk, due to the 8 trace elements, may be considered as negligible suggesting that these areas may represent potentially valuable habitats that should be preserved. However, there remains uncertainty related to the use of SQGs developed in other countries and/or systems, implying the need for validation, taking into account ecotoxicological studies. For example, previous work has reported a potential for Cd accumulation in oysters larvae in the left bank of the downstream part of the estuary (Amiard-Triquet et al., 1998). Additionally, toxicity tests using Gironde estuarine sediment with Cd, Cu and Zn levels, similar to the mean concentrations measured in this study, showed positive correlations between both copepod mortality and/or abnormality in oyster larvae and the potentially remobilized trace element fractions (Geffard et al., 2005). These results support the idea that that the Gironde Estuary, sediments in the 'Medium-Low' priority zone clearly present a risk to benthic organisms, especially in the downstream part of the estuary (m-

ERM-Q>0.3), and that there is a general need for further research coupling sediment quality (e.g. chemical speciation, Lin et al., 2010) and toxicological response of exposed organisms (e.g. Casado-Martinez et al., 2006; Turner and Bishop, 2006; Bellas et al., 2008; Binelli et al., 2008).

4 Conclusions

The first high resolution GIS-based maps of trace element concentrations in the surface sediments of the Gironde Estuary have shown (i) strong relationships between total trace element concentrations and grain size on the one hand and (ii) distinct distribution patterns of Th-normalized (grain-size corrected) of trace elements at the whole estuary scale. These maps allowed the estimation for the first time of the stocks of the 8 priority contaminant trace elements (2000/60/EC ; Anonymous, 2000) for (i) total trace element fraction, and (ii) potentially remobilized fraction in the uppermost 10 cm of the Gironde Estuary surface sediments. The ratios of potentially remobilized trace element stocks over the respective annual fluxes, derived from the watershed suggested that sediment management in the watershed should aim at controlling incoming fluxes, and would probably be highly efficient in decontaminating the fluvial-estuarine continuum. Although being potentially efficient tools for sediment management and environmental monitoring, the application of the present contamination maps should be limited to decisions, which do not require specific information on trace element concentrations deeper in the sediment, highlighting the need for further investigation in areas where deeper sediment resuspension would be expected. The combination of spatial information on enrichment factors and SQG levels allowed the clear identification and quantification of low risk areas that should be protected, and 'Medium-low' priority zones, where toxic effects on aquatic organisms have been reported and that need further investigation by combining geochemical and ecotoxicological approaches. This work represents the current state of sediment quality in the Gironde Estuary that will be useful in evaluating (i) the ongoing remediation of pollution sources in the watershed (e.g. the Riou-Mort area) and (ii) the potential global change-induced evolution of biogeochemical trace element cycles in the watershed (e.g. increasing urbanisation and modifications in agricultural practices).

Acknowledgements

The authors thank the following colleagues for various aspects of the laboratory work: C. Bossy, G. Lavaux, J.P. Lissalde, B. Papion, H. Derriennic, B. Meunier, F. Scholz, L. Dutruch, J. Tronczynski

and S. Schmidt. The grain size analyses were performed by G. Chabaud (team 'Sédimentologie' UMR CNRS 5805 EPOC). The authors gratefully acknowledge A.Demetriades, M.Gasparon and C.Reimann for their helpful comments during the review process. This work was supported by the 'Région Aquitaine', 'l'Agence de l'Eau Adour-Garonne' and 'le Ministère de la Recherche'. We also greatly acknowledge support by the INSU (VoTr'Tram) and the French National Research Agency (ANR-07-VULN-03). We thank the crew of the RV 'Côtes de la Manche' (INSU) and the CIRMAT (INSU).

References

Abrahim, G.M.S., Parker, R.J., 2008. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. Environ. Monitor. Assess. 136, 227-238.

Aleksander-Kwaterczak, U., Helios-Rybicka, E., 2009. Contaminated sediments as a potential source of Zn, Pb, and Cd for a river system in the historical metalliferous ore mining and smelting industry area of South Poland. J. Soils Sed. 9, 13-22.

Allen, G.P., Sauzay, G., Castaing, P., Jouanneau, J.M., 1977. Transport and deposition of suspended sediment in the Gironde Estuary, France. Estuarine Processes 2, Circulation, Sediments and Transfer of Material in the Estuary, New York, U.S.A., Academic Press, 63-81.

Amiard-Triquet, C., Altmann, S., Amiard, J.C., Ballan-Dufrançais, C., Baumard, P., Budzinski, H., Crouzet, C., Garrigues, P., His, E., Jeantet, A.Y., Menasria, R., Mora, P., Mouneyrac, C., Narbonne, J.F., Pavillon, J.F., 1998. Fate and effects of micropollutants in the Gironde Estuary, France: A multidisciplinary approach. Hydrobiologia 373/374, 259-279.

Anonymous, 2000. Directive of the European Parliament and of the Council (2000/60/EC) establishing a framework of community action in the field of water policy. 23 October 2000.

Apitz, S.E., 2008. Adaptive management principles and sediment management: A call for discussions. J. Soils Sed. 8, 359-362.

Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Jouanneau, J.M., 2004a. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). Environ. Pollut. 132, 413-426.

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). Appl. Geochem. 19, 769-786.

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. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 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. Sci. Total. Environ. 363, 216-236.

Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Robert, S., 2007. Effect of estuarine sediment resuspension on early diagenesis, sulfide oxidation and dissolved molybdenum and uranium distribution in the Gironde estuary, France. Chem. Geol. 238, 149-167.

Audry, S., Grosbois, C., Bril, H., Schäfer, J., Kierczak, J., Blanc, G., 2010. Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). Appl. Geochem., in press.

Baborowski, M., Bozau, E. 2006. Impact of former mining activities on the uranium distribution in the river Saale (Germany). Appl. Geochem. 21, 1073-1082.

Baborowski, M., von Tümpling Jr., W., Friese, K., 2004. Behaviour of suspended particulate matter (SPM) and selected trace metals during the 2002 summer flood in the river Elbe (Germany) at Magdeburg monitoring station. Hydrol. Earth. System Sci. 8, 135-150.

Bassoulet, P., Le Hir, P., 1998. The Gironde Estuary. Internal report of IFREMER. France, 93-106.

Baudrimont, M., Schäfer, J., Marie, V., Maury-Brachet, R., Bossy, C., Boudou, A., Blanc, G., 2005. Geochemical survey and metal bioaccumulation of three bivalve species (Crassostrea gigas, Cerastoderma edule and Ruditapes philippinarum) in the Nord Médoc salt marshes (Gironde estuary, France). Sci. Total. Environ. 337, 265-280.

Bellas, J., Fernández, N., Lorenzo, I., Beiras, R., 2008. Integrative assessment of coastal pollution in a Ría coastal system (Galicia, NW Spain): Correspondence between sediment chemistry and toxicity. Chemosphere 72, 826-835.

Binelli, A., Sarkar, S.K., Chatterjee, M., Riva, C., Parolini, M., Bhattacharya, B.D., Bhattacharya, A.K., Satpathy, K.K., 2008. A comparison of sediment quality guidelines for toxicity assessment in the Sunderban wetlands (Bay of Bengal, India). Chemosphere 73, 1129-1137.

Birch, G.F., Hutson, P., 2009. Use of sediment risk and ecological/conservation value for strategic management of estuarine environments: Sydney Estuary, Australia. Environ. Manage. 44, 836-850.

Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Anschutz, P., 1999. A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France). Hydrobiologia 410, 331-341.

Braun, J.J., Pagel, M., Herbilln, A., Rosin, C., 1993. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: A mass balance study. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 4419-4434.

Casado-Martínez, M.C., Buceta, J.L., Belzunce, M.J., DelValls, T.A., 2006. Using sediment quality guidelines for dredged material management in commercial ports from Spain. Environ. Internat. 32, 388-396.

Castaing, P., Jouanneau, J.M., 1979. Temps de résidence des eaux et des suspensions dans l'Estuaire de la Gironde. Journal Recherche Océanographique IV, 41-52.

Castelle, S., Schäfer, J., Blanc, G., Audry, S., Etcheber, H., Lissalde, J.P., 2007. 50-year record and solid state speciation of mercury in natural and contaminated reservoir sediment. Appl. Geochem. 22, 1359-1370.

Castelle, S., Schäfer, J., Blanc, G., Dabrin, A., Lanceleur, L., Masson, M., 2009. Gaseous mercury at the air-water interface of a highly turbid estuary (Gironde Estuary, France). Mar. Chem. 117, 42-51.

Cauwet, G., Sempéré, R., Saliot, A., 1990. Carbone organique dissous dans l'eau de mer : confirmation de la sous-estimation antérieure. Compte Rendu de l'Académie des Sciences Paris. 311, 1061-1066.

Chaillou, G., Schäfer, J., Blanc, G., Anschutz, P., 2008. Mobility of Mo, U, As, and Sb within modern turbidites. Mar. Geol. 254, 171-179.

Chapman, P.M., Wang, F., 2001. Assessing sediment contamination in Estuaries Environ. Toxicol. Chem. 20, 3-22.

Chiffoleau, J.F., Auger, D., Chartier, E., Michel, P., Truquet, I., Ficht, A., Gonzalez, J.L., Romaña, L.A., 2001. Spatiotemporal changes in cadmium contamination in the Seine estuary (France). Estuaries 24, 1029-1040.

Chiffoleau, J.F., Auger, D., Roux, N., Rozuel, E., Santini, A., 2005. Distribution of silver in mussels and oysters along the French coasts: Data from the national monitoring program. Mar. Pollut. Bull. 50, 1719-1723.

Choi, S.C., Wai, O.W.H., Choi, T.W.H., Li, X.D., Tsang, C.W., 2006. Distribution of cadmium, chromium, copper, lead and zinc in marine sediments in Hong Kong waters. Environ. Geol. 51, 455-461.

Choueri, R.B., Cesar, A., Abessa, D.M.S., Torres, R.J., Morais, R.D., Riba, I., Pereira, C.D.S., Nascimento, M.R.L., Mozeto, A.A., DelValls, T.A., 2009. Development of site-specific sediment quality guidelines for

North and South Atlantic littoral zones: Comparison against national and international sediment quality benchmarks. J. Hazad. Mater. 170, 320-331.

Christophoridis, C., Dedepsidis, D., Fytianos, K., 2009. Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf, N. Greece. Assessment using pollution indicators. J. Hazard. Mater. 168, 1082-1091.

Ciutat, A., Widdows, J., Readman, J.W., 2006. Influence of cockle *Cerastoderma edule* bioturbation and tidal-current cycles on resuspension of sediment and polycyclic aromatic hydrocarbons. Mar. Ecol. Prog. Ser. 328, 51-64.

Comans, R.N.J., Van Dijk, C.P.J., 1988. Role of complexation processes in cadmium mobilization during estuarine mixing. Nature 336, 151-154.

Costanza, R., D'Arge, R., De Groot, R., Farber, S., Grasso, M., Hannon, B., Limburg, K., Naeem, S., O'Neill, R.V., Paruelo, J., Raskin, R.G., Sutton, P., Van Den Belt, M., 1997. The value of the world's ecosystem services and natural capital. Nature 387, 253-260.

Coynel, A., Blanc, G., Marache, A., Schäfer, J., Dabrin, A., Maneux, E., Bossy, C., Masson, M., Lavaux, G., 2009. Assessment of metal contamination in a small mining- and smelting-affected watershed: High resolution monitoring coupled with spatial analysis by GIS. J. Environ. Monitor. 11, 962-976.

Coynel, 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. Appl. Geochem. 22, 821-836.

Dabrin, A., Schäfer, J., Blanc, G., Strady, E., Masson, M., Bossy, C., Castelle, S., Girardot, N., Coynel, A., 2009. Improving estuarine net flux estimates for dissolved cadmium export at the annual timescale: Application to the Gironde Estuary. Estuar. Coast. Shelf. Sci. 84, 429-439.

Daskalakis, K.D., O'Connor, T.P., 1995. Normalization and elemental sediment contamination in the coastal United States. Environ. Sci. Technol. 29, 470-477.

Delmotte, S., Meysman, F.J.R., Ciutat, A., Boudou, A., Sauvage, S., Gerino, M., 2007. Cadmium transport in sediments by tubificid bioturbation: An assessment of model complexity. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 844-862.

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. Estuar. Coast. Shelf. Sci. 81, 321-332.

Durrieu, G., Maury-Brachet, R., Girardin, M., Rochard, E., Boudou, A., 2005. Contamination by heavy metals (Cd, Zn, Cu, and Hg) of eight fish species in the Gironde estuary (France). Estuaries 28, 581-591.

Elbaz-Poulichet, 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-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. Mar. Chem. 22, 125-136.

Essien, J.P., Antai, S.P., Olajire, A.A., 2009. Distribution, seasonal variations and ecotoxicological significance of heavy metals in sediments of cross river estuary mangrove swamp. Water Air Soil Pollut. 197, 91-105.

Etcheber, H., Taillez, A., Abril, G., Garnier, J., Servais, P., Moatar, F., Commarieu, M.V., 2007. Particulate organic carbon in the estuarine turbidity maxima of the Gironde, Loire and Seine estuaries: Origin and lability. Hydrobiologia. 588, 245-259.

Förstner, U., 2008. Differences in policy response to similar scientific findings-examples from sediment contamination issues in River Basin Management Plans: New experiences with sediment issues (monitoring and measures) under the European Water Framework Directive. J. Soils Sed. 8, 214-216.

Förstner, U., Salomons, W., 2008. Trends and challenges in sediment research 2008: The role of sediments in river basin management. J. Soils Sediments 8, 281-283.

Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1983. Metal Pollution in the Aquatic Environment, 2nd ed. Springer, Berlin.

Gadel, F., Jouanneau, J.M., Weber, O., Serve, L., Comellas, L., 1997. Organic tracers in the sediments of the west Gironde mud patch (Bay of Biscay). Estuarine Processes. International Estuarine Research Conf., 3d. 20, 687-695.

Geffard, O., Geffard, A., Budzinski, H., Crouzet, C., Menasria, R., Amiard, J., Amiard-Triquet, C., 2005. Mobility and potential toxicity of sediment-bound metals in a tidal estuary. Environ. Toxicol. 20, 407-417.

Grosbois, C., Schäfer, J., Bril, H., Blanc, G., Bossy, A., 2009. Deconvolution of trace element (As, Cr, Mo, Th, U) sources and pathways to surface waters of a gold mining-influenced watershed. Sci. Total Environ. 407, 2063-2076.

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). Estuar. Coast. Shelf. Sci. 48, 401-414.

Horowitz, A.J., 2009. Monitoring suspended sediments and associated chemical constituents in urban environments: Lessons from the city of Atlanta, Georgia, USA water quality monitoring program. J. Soils Sed 9,342-363.

Horowitz, A.J., Stephens, V.C., 2008. The effects of land use on fluvial sediment chemistry for the conterminous U.S. - results from the first cycle of the NAWQA program: Trace and major elements, phosphorus, carbon, and sulfur. Sci. Total Environ. 400, 290-314.

IFREMER. 2006. Bulletin de Surveillance du milieu marin, travaux du Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin. RNO.

IFREMER. 2007, 2009. http://wwz.ifremer.fr/envlit/documents/bulletins/ regionaux_de_la_surveillance.

Ip, C.C.M., Li, X.D., Zhang, G., Wai, O.W.H., Li, Y.S., 2007. Trace metal distribution in sediments of the Pearl River estuary and the surrounding coastal area, South China. Environ. Pollut. 147, 311-323.

Jouanneau, J.M., Latouche, C., 1982. Estimation of fluxes to the ocean from mega-tidal estuaries under moderate climates and the problems they present. Hydrobiologia 91/92, 23-29.

Jouanneau, J.M., Castaing, P., Grousset, F., Buat-Ménard, P., Pedemay, P., 1999. Recording and chronology of a cadmium contamination by 137Cs in the Gironde estuary (SW France). C.R. Acad. Sci. Paris, Earth Planet Sci Lett. 329, 265-270.

Kapsimalis, V., Massé, L., Tastet, J.P., 2004. Tidal impact on modern sedimentary facies in the Gironde Estuary, southwestern France. J. Coast. Res. 41, 1-11.

Kipp, G. G., Stone, J. J., Stetler, L. D., 2009. Arsenic and uranium transport in sediments near abandoned uranium mines in Harding County, South Dakota. Appl. Geochem. 24, 2246-2255.

Krachler, M., Shotyk, W., 2004. Natural and anthropogenic enrichments of molybdenum, thorium, and uranium in a complete peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. J. Environ. Monit. 6, 418-426.

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. Est. Coast. Shelf. Sci. 48, 519-540.

Latouche, C., Maillet, N., Faugeres, J.C., 1991. Paleohydrologic exchanges and climates in the northeast Atlantic and their impact upon clay sedimentation (Leg 108). Impacts des échanges paléohydrologiques et des paléoclimats sur la sédimentation argileuse (Leg 108 - Atlantique NE). IGBA 49, 39-50.

Lesueur, P., Tastet, J.P., 1994. Facies, internal structures and sequences of modern Gironde-derived muds on the Aquitaine inner shelf, France. Mar. Geol. 120, 267-290.

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, 1299-1320.

Lin, Y., Larssen, T., Vogt, R. D., Feng, X., 2010. Identification of fractions of mercury in water, soil and sediment from a typical Hg mining area in Wanshan, Guizhou province, China. Appl. Geochem. 25, 60-68.

Long, E.R., 2000. Spatial extent of sediment toxicity in U.S. estuaries and marine bays. Environ. Monit. Assess. 64, 391-407.

Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environ. Manage. 19, 81-97.

Long, E.R., Field, L.J., MacDonald, D.D., 1998. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. Environ. Toxicol. Chem. 17, 714-727.

Martínez-Aguirre, A., Garcia-León, M., Ivanovich, M., 1995. U and Th speciation in river sediments. Sci. Total Environ. 173-174, 203-209.

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. Doctoral dissertation, Univ. Bordeaux 1, Bordeaux, France.

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. Sci. Total Environ. 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. Sci. Total. Environ. 373, 196-207.

Morse, J.W., Luther Iii, G.W., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 63, 3373-3378.

Mucha, A.P., Bordalo, A.A., Vasconcelos, M.T.S.D., 2004. Sediment quality in the Douro river estuary based on trace metal contents, macrobenthic community and elutriate sediment toxicity test (ESTT). J. Environ. Monit. 6, 585-592.

Négrel, P., Roy, S., 2002. Investigating the sources of the labile fraction in sediments from silicate-drained rocks using trace elements, and strontium and lead isotopes. Sci. Total. Environ. 298, 163-181.

Ohta, A., Imai, N., Terashima, S., Tachibana, Y., Ikehara, K., Katayama, H., Noda. A. 2010. Factors controlling regional spatial distribution of 53 elements in coastal sea sediments in northern Japan: Comparison of geochemical data derived from stream and marine sediments. Appl. Geochem. 25, 357-376.

Parra, M., Castaing, P., Jouanneau, J.M., Grousset, F., Latouche, C., 1999. Nd-Sr isotopic composition of present-day sediments from the Gironde Estuary, its draining basins and the West Gironde mud patch (SW France). Cont. Shelf. Res. 19, 135-150.

Pierron, F., Baudrimont, M., Dufour, S., Elie, P., Bossy, A., Baloche, S., Mesmer-Dudons, N., Gonzalez, P., Bourdineaud, J.P., Massabuau, J.C., 2008. How cadmium could compromise the completion of the European eel's reproductive migration. Environ. Sci. Technol. 42, 4607-4612.

Pontee, N.I., Tastet, J.P., Masse, L., 1998. Morpho-sedimentary evidence of Holocene coastal changes near the mouth of the Gironde and on the Medoc Peninsula, SW France. Oceanol. Acta 21, 243-261.

Radakovitch, O., Roussiez, V., Ollivier, P., Ludwig, W., Grenz, C., Probst, J.L., 2008. Input of particulate heavy metals from rivers and associated sedimentary deposits on the Gulf of Lion continental shelf. Estuar. Coast. Shelf. Sci. 77, 285-295.

Reimann, C., De Caritat, P., 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors. Sci. Total Environ. 333, 91-107.

Reimann, C., Matschullat, J., Birke, M., Salminen, R., 2009. Arsenic distribution in the environment: The effects of scale. Appl. Geochem. 24, 1147-1167.

Robert, S., 2003. Bilans géochimiques de Elements Traces Métalliques dans l'estuaire de la Gironde. Réactivité interne et anthropisation. Doctoral dissertation, Univ. Bordeaux 1, Bordeaux, France.

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. Mar. Chem. 87, 1-13.

Schäfer, J., Blanc, G., 2002. Relationship between ore deposits in river catchments and geochemistry of suspended particulate matter from six rivers in southwest France. Sci. Total Environ. 298, 103-118.

Schäfer, J., Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Maneux, E., Etcheber, H., 2002. Ten-year observation of the Gironde tributary fluvial system: Fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium. Mar. Chem. 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. Appl. Geochem. 21, 515-527.

Schäfer, J., Norra, S., Klein, D., Blanc, G., 2009. Mobility of trace metals associated with urban particles exposed to natural waters of various salinities from the Gironde Estuary, France. J. Soils Sediments 9, 374-392.

Schiff, K.C., Weisberg, S.B., 1999. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. Mar. Environ. Res. 48, 161-176.

Schmidt, S., Tronczynski, J., Guiot, N., Lefevre, I., 2005. Dating of sediments in the Biscay bay: Implication for pollution chronology. Radioprotection 40 (Suppl. 1), S655-S660.

Szefer, P., Szefer, K., Glasby, G.P., Pempkowiak, J., Kaliszan, R., 1996. Heavy-metal pollution in surficial sediments from the southern Baltic Sea off Poland. J. Environ. Sci. Health 31, 2723-2754.

Tessier, A., Campbell, P., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51, 844–851.

Turner, A., 1996. Trace-metal partitioning in estuaries: Importance of salinity and particle concentration. Mar. Chem. 54, 27-39.

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. Mar. Chem. 88, 179-192.

Turner, A., Bishop, E., 2006. Processing of the chemical components of estuarine sediment by the lugworm, Arenicola marina. Estuar. Coast. Shelf. Sci. 68, 86-92.

van Calsteren, P.V.C., Thomas, L., 2006. Uranium-series dating applications in natural environmental science. Earth. Sci. Rev. 75, 155-175.

Vicente-Martorell, J.J., Galindo-Riaño, M.D., García-Vargas, M., Granado-Castro, M.D., 2009. Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. J. Hazard. Mater. 162, 823-836.

Waeles, M., Riso, R.D., Le Corre, P., 2005. Seasonal variations of cadmium speciation in the Penzé estuary, NW France. Estuar. Coast. Shelf. Sci. 65, 143-152.

Wang, S., Jia, Y., Wang, S., Wang, X., Wang, H., Zhao, Z., Liu., B., 2009. Total mercury and monomethylmercury in water, sediments, and hydrophytes from the rivers, estuary, and bay along the Bohai Sea coast, northeastern China. Appl. Geochem. 24, 1702-1711.

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. Mar. Geol. 96, 159-165.

Wedepohl, H., 1995. The composition of the continental crust. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 1217-1232.

Yang, M., Sañudo-Wilhelmy, S.A., 1998. Cadmium and manganese distributions in the Hudson River estuary: Interannual and seasonal variability. Earth Planet. Sci. Lett. 160, 403-418.

Zhang, J., Liu, C.L., 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China - Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. Estuar. Coast. Shelf. Sci. 54, 1051-1070.

Zheng, Y.M., Chen, T.B., He, J.Z., 2008. Multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils from Beijing, China. J. Soils Sed. 8, 51-58.

Zwolsman, J.J.G., Van Eck, G.T.M., Burger, G., 1996. Spatial and temporal distribution of trace metals in sediments from the Scheldt estuary, south-west Netherlands. Estuar. Coast. Shelf. Sci. 43, 55-79.

III.2.2.c. Contamination des sédiments estuariens et comparaison avec les normes de qualité environnementale

Les concentrations moyennes obtenues par interpolation (SWA, cf III.4.2. Tableau III-4) peuvent être comparées à différentes normes de qualité environnementale (Tableau III- 6). Les définitions des niveaux de référence pour l'immersion des sédiments de dragage (GEODE) et des seuils ERL/ERM (Long et al., 1998) sont présentés dans le Chapitre I Figure I- 5. Nous rappellerons que le Niveau 1 correspond à la concentration en dessous de laquelle l'immersion des sédiments est autorisé et le Niveau 2 à la concentration au-dessus de laquelle l'immersion « est susceptible d'être interdite sous réserve que cette interdiction soit le moins dommageable pour l'environnement ». Entre ces 2 niveaux, une étude plus approfondie peut être nécessaire.

Tableau III- 6 : Comparaisons des concentrations moyennes en As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn dans les sédiments estuariens à différentes normes de qualité environnementale (Niveaux GEODE, Niveaux CEDEX, SQG).

Elements	SWA	Range	Niveau 1[a]	Niveau 2 [a]	AL1[b]	AL2[b]	V1[c]	V2[c]	ERL[d]	ERM[d]
As	16,9	3.06 - 37.4	25	50	80	200	27,4	213	8,2	70
Cd	0,454	0,011 - 2,09	1,2	2,4	1	5	0,51	0,96	1,2	9,6
Cr	66,8	1,34 - 140	90	180	200	1000	–	–	81	370
Cu	20,5	0,493 - 40,1	45	90	100	400	209	979	34	270
Hg	0,114	0,001 - 0,366	0,4	0,8	0,6	3	0,54	1,47	0,15	0,71
Ni	26,8	0,883 - 48,4	37	74	100	400	–	–	20,9	51,6
Pb	41,8	4,97 - 83,8	100	200	120	600	260	270	46,7	218
Zn	150	3,95 - 323	276	552	500	3000	513	1310	150	410

a : GEODE, 2000 ; b : CEDEX, 1994 ; c : Riba et al., 2004 ; d : Long et al., 1998

Pour les 8 ETM concernés, les concentrations moyennes sont toujours inférieures au Niveau 1. Toutefois, les valeurs maximales mesurées sur les échantillons analysées sont supérieures à ce seuil pour tous les éléments à l'exception de Cu et Hg.

Les concentrations ont également été comparées aux normes éditées par le gouvernement espagnol pour l'immersion des sédiments de dragage (AL1 et AL2, Casado-Martinez et al., 2006) ainsi qu'aux seuils préconisés par Riba et al. (2004) pour les sédiments des ports espagnols de la Côte Atlantique (V1 et V2). Ces dernières valeurs ont été déterminées en couplant des analyses géochimiques et écotoxicologiques. Il apparaît que les concentrations maximales mesurées dans les sédiments de l'estuaire de la Gironde n'excèdent jamais les seuils AL1 à l'exception de Cd. Toutefois, les concentrations maximales observées

pour As et Cd sont supérieures aux normes préconisées à l'issue de tests écotoxicologiques (V1, Tableau III- 6).

Les seuils proposés par Long et al. (1998) déterminant la concentration en dessous de laquelle des effets néfastes pour les organismes aquatiques fouisseurs n'apparaissent pas (ERL) et la concentration au-dessus de laquelle des effets néfastes sont attendus (ERM) sont rappelés. Il apparaît que les Niveaux 1 et les ERL sont relativement proches pour Cd, Cr, Cu et Ni. Ils sont 2 fois plus faibles pour Pb et Zn et 3 fois plus faibles pour Hg et As. Les seuils proposés par Long et al. (1998) et par Riba et al. (2004) basés sur des analyses chimiques et écotoxicologiques sont relativement variables. Cette observation met en évidence la difficulté à déterminer pour un environnment donné des seuils de concentration prédictifs des effets potentiellement nocifs vis-à-vis du biota.

III.2.3. Contamination des sédiments de surface de la Gironde pour les autres éléments : Ag, Co, Mo, Sb, U et V

Les ETM ne faisant pas partie de la liste des contaminants prioritaires au regard de la DCE (2000) ont fait l'objet d'une analyse complémentaire permettant de dresser les cartes de distributions spatiales de Ag, Co, Mo, Sb, U et V et d'estimer les facteurs d'enrichissements ainsi que les stocks totaux et remobilisables.

III.2.3.a. Quantification et distribution spatiale des concentrations

Les concentrations moyennes interpolées sur l'ensemble de l'estuaire sont de 0,33 mg/kg pour Ag, 11,4 mg/kg pour Co, 0,52 mg/kg pour Mo, 1,73 mg/kg pour Sb, 2,02 mg/kg pour U et 80,8 mg/kg pour V (SWA, comme réalisé pour les 8 ETM prioritaires, Tableau III- 4, Tableau III- 7). Ces concentrations sont du même ordre de grandeur que les concentrations moyennes mesurées dans le matériel de référence (RIK02). L'argent, Co et Sb présentent des concentrations moyennes dans les sédiments estuariens supérieures aux concentrations de référence ; Mo, U et V présentent des concentrations moyennes dans les sédiments estuariens très proches et légèrement inférieures aux concentrations de référence. Les concentrations maximales sont de l'ordre de 2 fois la concentration moyenne interpolée pour chacun des 6 ETM (Tableau III- 7).

Tableau III- 7 : Synthèse des principaux résultats et des références utilisées lors de l'étude des concentrations en As, Co, Mo, Sb, U et V dans les sédiments de surface de l'estuaire de la Gironde.

		Ag	Co	Mo	Sb	U	V
Estuaire de la Gironde							
Sédiments de surface	**N**	257	323	309	297	321	323
	Min-Max (mg/kg)	0,02 - 0,76	0,74 - 24,0	0,06 - 1,18	0,18 - 3,44	0,27 - 3,96	5,44 - 149
	Médiane (mg/kg)	0,42	13,2	0,57	1,91	2,41	96,1
	Facteurs d'enrichissement	0,6 - 4,2	0,7 - 2,9	0,3- 7,3	0,6 - 6,4	0,6 - 1,7	0,5 - 1,8
Base de données interpolée	**SWA (mg/kg)**	0,33	11,4	0,52	1,73	2,02	80,8
	Stock total (t)	7	249	11	38	44	1770
	Stock remobilisable (t)	1,8 - 2,6	51 - 122	0,3 - 0,5	0,08 - 0,14	0,2 - 3,7	71 - 353
Grande Vasière Ouest Gironde							
	C. totale (mg/kg)	0,256	9,15	0,659	1,26	2,53	81,6
	C. résiduelle (mg/kg)	0,208	5,7	0,545	1,24	1,87	64
UCC	**(mg/kg)**	0,055	11,6	1,4	0,31	2,5	53

UCC : Upper Continental Crust, Wedepohl, 1995.

L'analyse des corrélations entre les concentrations en ETM et la taille du grain médian fait apparaître des corrélations négatives pour l'ensemble des éléments (Tableau III- 8). Les corrélations sont positives entre les concentrations métalliques et les concentrations en Th. L'effet granulométrique est le facteur de contrôle dominant la répartition spatiale de ces éléments. Les 6 éléments présentent des distributions spatiales comparables entre eux et comparables aux ETM prioritaires (Figure III- 20). Deux zones où les concentrations sont plus fortes apparaissent au niveau du chenal Nord en aval de l'estuaire et dans la zone des îles au niveau de Pauillac. Les concentrations les plus faibles sont retrouvées en aval de l'estuaire au niveau des sables d'origine marine.

Tableau III- 8 : Matrice des corrélations entre As, Co, Mo, Sb, U, V et la taille du grain médian D(50).

	D(50)	Ag	Co	Mo	Sb	U	V
D(50)	1,00						
Ag	-0,83	1,00					
Co	-0,85	0,91	1,00				
Mo	-0,72	0,82	0,89	1,00			
Sb	-0,76	0,85	0,86	0,84	1,00		
U	-0,86	0,88	0,95	0,84	0,84	1,00	
V	-0,84	0,87	0,97	0,86	0,85	0,94	1,00
Th	-0,84	0,91	0,98	0,88	0,87	0,95	0,97

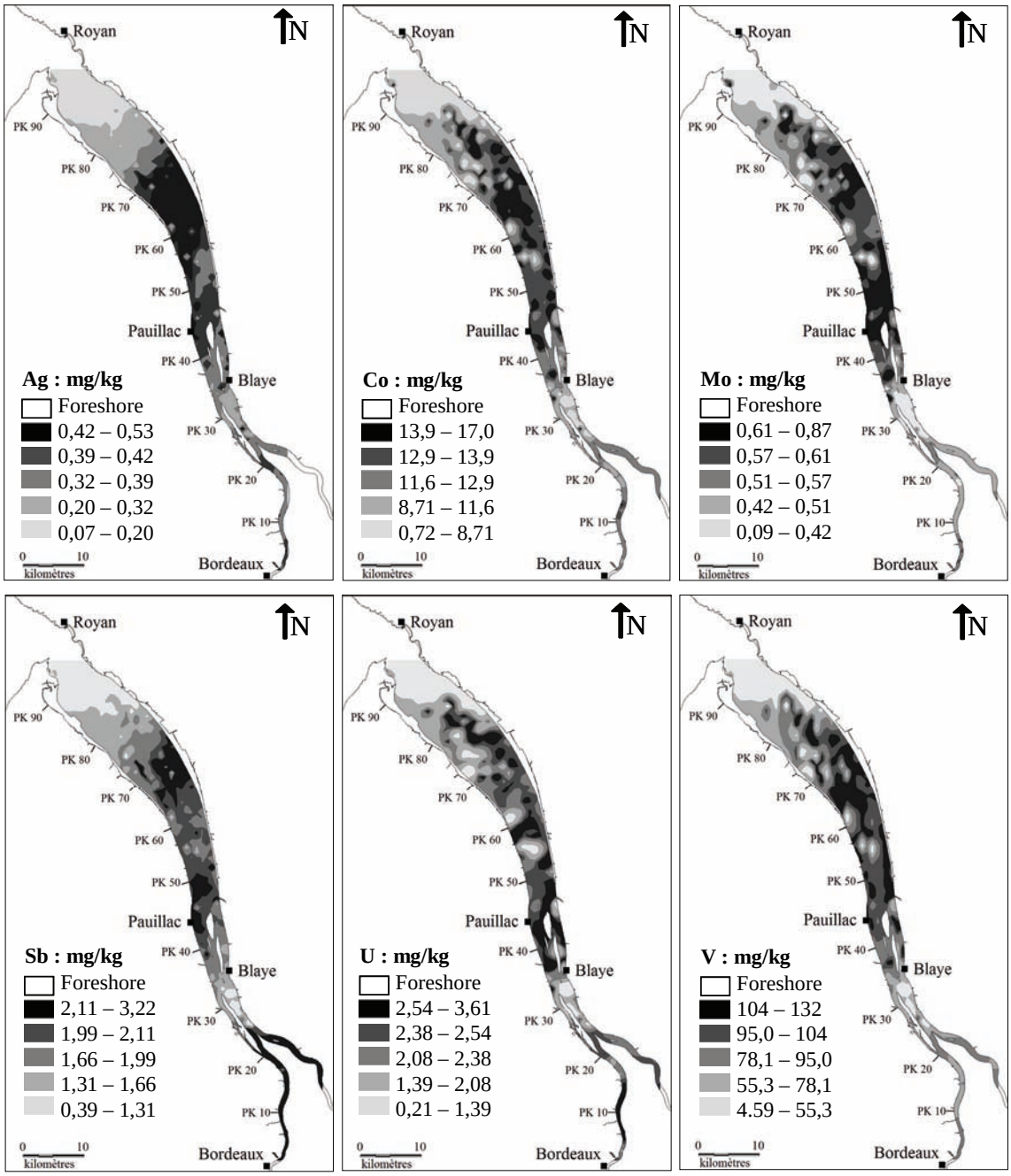


Figure III- 20: Distribution spatiale des concentrations en Ag, Co, Mo, Sb, U et V en mg/kg dans les sédiments de surface de l'estuaire de la Gironde.

III.2.3.b. Facteurs d'enrichissement

Les facteurs d'enrichissement maximaux calculés pour les éléments considérés sur les échantillons analysés varient de 7,3<6,4<4,2<2,9<1,8<1,7, respectivement pour Mo, Sb, Ag, Co, V et U (Tableau III- 7). Au niveau de la base de données interpolées sur l'ensemble de la surface estuarienne, la majeure partie des sédiments de surface ne présente pas d'enrichissement pour Mo, Sb, U et V (FE<1,5, Figure III- 21). 28% de la surface de l'estuaire présente un enrichissement mineur en Ag et 16% en Co. Respectivement 2%, 1% et 1% des sédiments de surface sont modérément enrichis en Ag, Co et Mo, et 1% des sédiments de surface sont fortement enrichis en Ag. Ces enrichissements sont très localisés et répartis sur l'ensemble de l'estuaire de l'amont de la zone des îles (PK10) à l'embouchure de l'estuaire (PK100, Figure III- 22).

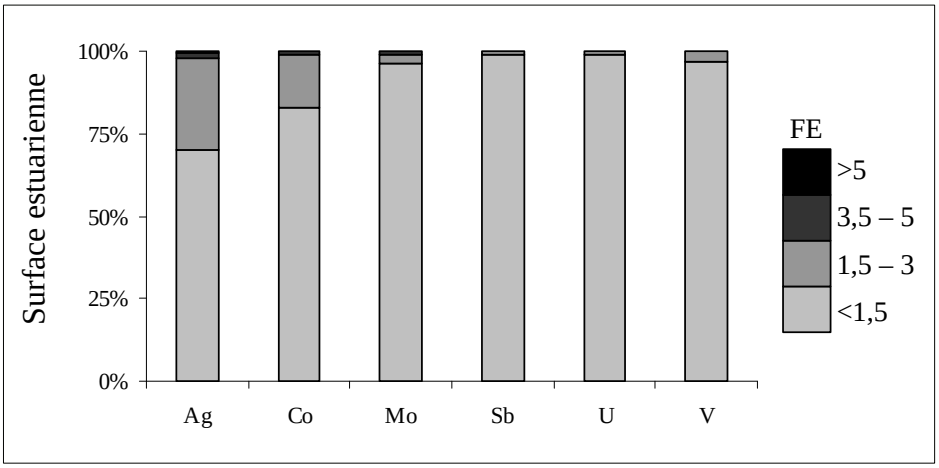


Figure III- 21: Enrichissement des sédiments de surface de l'estuaire pour Ag, Co, Mo, Sb, U et V.

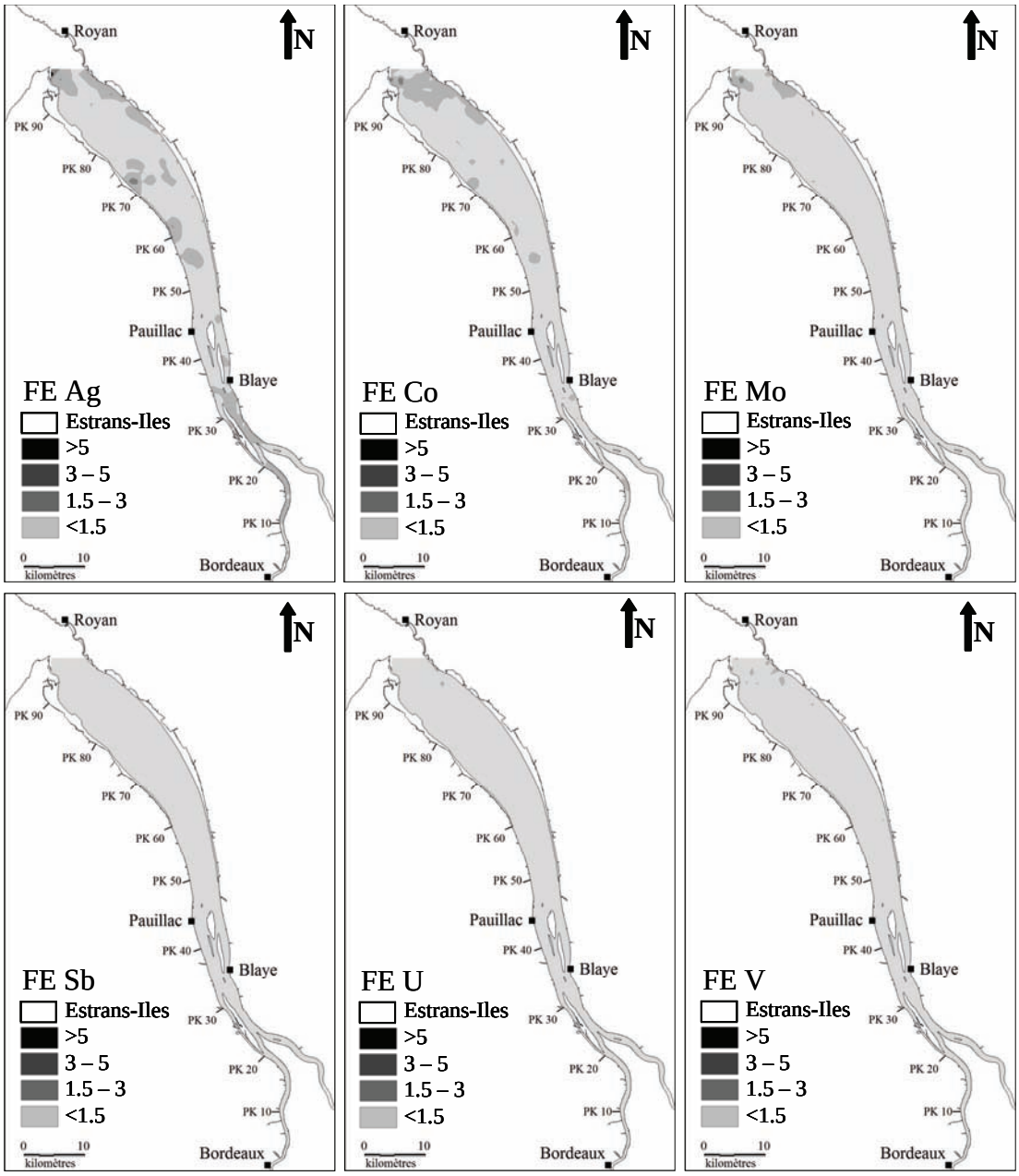


Figure III- 22: Distribution spatiale des facteurs d'enrichissement pour Ag, Co, Mo, Sb, U et V dans les sédiments de surface de l'estuaire de la Gironde.

III.2.3.c. Stocks totaux et stocks remobilisables

Les stocks métalliques totaux évalués à partir des données interpolées varient du plus important au plus faible dans l'ordre V>Co>U>Sb>Mo>Ag (Tableau III- 7). Les stocks métalliques remobilisables évalués à partir des sédiments de référence mettent en évidence des remobilisations potentielles maximales de l'ordre de ~50%, 37%, 20%, 8%, 5% et <1% pour respectivement Co, Ag, V, U, Mo et Sb. Ces estimations sont cohérentes avec les enrichissements nuls calculés pour Mo, Sb, U et V, ainsi qu'avec les estimations de Audry et

al. (2007a) sur la contribution des processus diagénétiques et de remise en suspension des sédiments estuariens aux concentrations métalliques dans la colonne d'eau. Selon ces auteurs, cette contribution ne dépasserait pas 20% pour Mo et 2% pour U des flux moyens annuels dissous entrants, soit pour l'année 2001, 1,85 t/an pour Mo et 0,40 t/an pour U.

III.2.3.d. Toxicité de Ag, Co, Mo, Sb, U et V

La toxicité potentielle des éléments de ce second groupe est assez peu documentée pour des sédiments estuariens. Seul Ag s'est vu attribué des valeurs seuils ERL/ERM dans les sédiments marins (Long et al., 1995). Ces valeurs sont respectivement de 1,0 mg/kg et 3,7 mg/kg. Aucune des mesures réalisées dans l'estuaire de la Gironde ne dépasse la valeur minimale ERL. Ce résultat semble surprenant à la connaissance des anomalies importantes en Ag mesurées dans les huîtres de la Gironde (Chiffoleau et al., 2005). En effet, les concentrations les plus fortes mesurées dans les huîtres de la façade atlantique sont retrouvées au niveau de l'estuaire de la Gironde. Elles atteignent 65 mg/kg p.s., soit une valeur 60 fois plus forte qu'au niveau de la zone la moins contaminée de la façade atlantique française (Ag_{min}=1,1 mg/kg p.s., Chiffoleau et al., 2005). Ces concentrations sont également plus importantes que celles mesurées dans les huîtres (*C. gigas*) transplantées dans la Baie de San Francisco connue pour sa forte contamination en Ag (Flegal et al., 2007). Les teneurs en Ag dans les tissues des huîtres de la Baie varient de 0,230 à 36,7 mg/kg p.s. avec une moyenne à 5,24 mg/kg p.s. pour des concentrations dans les sédiments variant de 0,009 à 2,60 mg/kg avec une moyenne à 0,31 mg/kg (Flegal et al., 2007). Nous pouvons noter que la concentration moyenne mesurée dans cette zone fortement contaminée est comparable à la concentration moyenne interpolée pour les sédiments de surface de l'estuaire de la Gironde (i.e. SWA_{Ag}=0,33 mg/kg, Tableau III- 7).

Pour Co, des valeurs seuils ont été définies par Ramos-Gomez et al. (2009) pour des sédiments estuariens et littoraux espagnols. Les valeurs ERL/ERM proposées sont respectivement égales à 4,51 et 5,03 mg/kg, soit ~2 fois moins que la concentration de référence déterminée dans notre étude (Co_{Ref}=9,15 mg/kg, Tableau III- 7). Nous pouvons souligner que ces valeurs sont issues d'une étude réalisée sur 11 échantillons de sédiments et une analyse toxicologique pour une seule espèce (*A. brevicornis*) et une condition d'exposition (test de toxicité aigüe à 10 jours).

Pour V, une étude comparative réalisée sur des sédiments estuariens espagnols et brésiliens n'a détecté aucune toxicité reliée aux concentrations en V (Cesar et al., 2007). Les sédiments utilisés lors des expositions présentaient des concentrations en V de 0,01 à 132 mg/kg pour les estuaires espagnols et de 18,6 à 104 mg/kg pour les estuaires brésiliens, soit des valeurs maximales comparables à celle mesurée dans notre étude (V_{max}=149 mg/kg).

Pour U, Sheppard et al. (2005) ont proposé une valeur seuil en-dessous de laquelle aucun effet néfaste n'est attendu pour les organismes benthiques de 100 mg/kg pour des séidments d'eau douce. Cette valeur est très forte en comparaison aux concentrations mesurées dans les sédiments estuariens (U_{max}=3,96 mg/kg).

Ces résultats soulignent la difficulté et/ou l'impossibilité à

i) déterminer des seuils de toxicité pour un élément donné à partir d'échantillons de sédiments contaminés par un pool de polluants,

ii) appliquer des valeurs seuils déterminées localement à partir d'un nombre restreint d'études à une autre zone géographique

Pour ces éléments, comme pour les 8 ETM présentés ultérieurement, la faible quantité de données obtenues pour qualifier la toxicité des sédiments estuariens souligne la difficulté à établir des valeurs seuils d'occurrence de toxicité envers les organismes aquatiques. L'absence au niveau national et international de valeurs guides de référence ne permet donc pas de qualifier l'état des sédiments estariens en prenant en compte Ag, Co, Mo, Sb, U et V dans le cocktail des contaminants.

IV. Conclusion

Les travaux menés ont permis de déterminer les niveaux géochimiques de référence du bassin versant de la Gironde par l'analyse d'une carotte sédimentaire littorale. Ces sédiments sont constitués des particules résultantes de l'érosion de l'ensemble des substratums constituant le bassin versant de la Gironde et ayant subies les transformations biogéochimiques liées aux gradients estuariens (salinité, turbidité, oxydo-réduction). La détermination de ces niveaux de référence a permis de limiter le risque de surestimer les enrichissements en ETM notamment dans le cas d'éléments présentant des anomalies naturelles fortes (e.g. As).

L'étude à haute résolution de la contamination polymétallique des sédiments de surface de l'estuaire de la Gironde a permis de mettre en évidence l'influence dominante de la granulométrie des particules sur la distribution spatiale des ETM. Les zones les plus enrichies sont localisées en amont de l'estuaire au niveau des îles et en aval de l'estuaire dans le chenal nord au niveau d'une zone de sédimentation intense de particules fines.

L'évaluation de l'état de contamination des sédiments estuariens a été effectuée en déterminant les facteurs d'enrichissement en ETM. Les deux paramètres essentiels d'une estimation réaliste de ces facteurs sont le choix d'un normalisant et d'un matériel de référence adéquats. Dans le cas de la Gironde, Th s'est avéré être l'élément normalisant le plus pertinent. Il présente des corrélations significatives avec l'ensemble des ETM étudiés et est majoritairement inclus dans la fraction résiduelle (94%).

Une première estimation des stocks métalliques totaux et des stocks potentiellement remobilisables a pu être réalisée. Les éléments présentant le potentiel de relargage le plus important au sein de l'estuaire sont Hg et Cd avec respectivement 80% et 70% de relargage par rapport à des sédiments littoraux. Il apparaît que les stocks métalliques totaux dans les 10 premiers centimètres des sédiments représentent entre 1 et 5 fois les apports annuels en ETM à l'entrée de l'estuaire. Cette observation démontre, d'une part, l'importance du suivi en amont de l'estuaire des apports en ETM et, d'autre part, la nécessité de prendre en compte le compartiment sédimentaire comme une source potentielle de métaux lors de phases de remise en suspension.

De plus, les résultats obtenus par l’analyse de la carotte littorale ont révélé des concentrations en ETM maximales entre 1950 et 1987. La réalisation de carottes dans l’estuaire permettrait d’apporter des éléments de réponse quant à la contamination des

sédiments pour des profondeurs supérieures à 10 cm. Dans le cadre du management estuarien (dragage, extraction de granulats), cette information pourrait compléter les cartographies réalisées sur le sédiment superficiel.

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont permis de décrire pour 15 ETM l'état du compartiment sédimentaire. Bien que limitée à une approche qualitative par l'utilisation d'indices généraux (non déterminés spécifiquement pour l'estuaire), l'estimation de la toxicité potentielle des sédiments permet de mettre en évidence des zones où les cocktails de contaminants métalliques sont potentiellement nocifs envers les organismes aquatiques. L'analyse qualitative du compartiment sédimentaire de l'estuaire de la Gironde au regard des 8 ETM prioritaires qualifie l'estuaire de zone à priorité faible à moyenne en terme de toxicité potentielle pour les organismes aquatiques. La quantification de ce risque de toxicité vis-à-vis du biota reste à l'heure actuelle difficilement déterminable, les effets néfastes restant très dépendants des espèces cibles utilisées en écotoxicologie, des conditions d'exposition de ces modèles biologiques et des conditions de réponse des individus aux contaminants (Chapitre I paragraphe IV.5.1).

CHAPITRE IV :

CONTAMINATION EN ETM DES SEDIMENTS DES COURS D'EAU AFFLUENTS DE L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE

Chapitre IV : Contamination en ETM des sédiments des cours d'eau affluents de l'estuaire de la Gironde

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons établi l'état du compartiment sédimentaire de l'estuaire de la Gironde pour 15 ETM et nous avons mis en évidence l'importance du suivi des intrants en ETM par le bassin versant de la Gironde. Dans le contexte de diminution de la pollution du système Lot-Garonne-Gironde par le site de Decazeville, il apparaît maintenant essentiel d'identifier les sources secondaires potentielles des ETM.

En Europe, le bassin versant de la Gironde est caractérisé par une faible urbanisation et une faible industrialisation (Abril et al., 2002) ainsi que par une culture emblématique dominante : la viticulture. Une étude de sédiments de laisse de crue sur les tributaires majeurs de la Gironde a permis d'identifier des sources des ETM (Cu et Zn) en aval des bassins probablement reliées aux activités agricoles et viticoles (Masson et al., 2006). Plus récemment, une analyse de particules urbaines a démontré leur forte réactivité dans le gradient salin impliquant un relargage important de Cd, Co, Cu, Ni et Zn (Schäfer et al., 2009). Malgré ces premières observations, aucune étude approfondie n'a encore établi le statut des bassins versants urbains, industriels, viticoles et agricoles qui rejettent leurs eaux directement dans l'estuaire. Ces bassins versants sont pourtant soumis au Plan de Gestion et d'Aménagement Durable de l'estuaire de la Gironde et de ses milieux associés (SAGE Estuaire, 2010). En conséquence, le statut de l'ensemble des bassins affluents de l'estuaire devra être renseigné en terme de contamination par les micropolluants inorganiques (i.e. les ETM) dans un délai de 5 à 17 ans (SMIDDEST, 2010).

Dans le cadre de cette étude, nous allons évaluer la contamination en ETM des sédiments de fond des bassins versants dont les exutoires sont situés sur les rives de la Gironde. La réalisation d'une base de données, sous système d'informations géographiques, regroupant pour chacun des bassins versants les types d'occupation des sols (nature et surface), la nature de la roche mère et la catégorie d'aléas à l'érosion couplée aux concentrations en ETM permettra de localiser et d'identifier les sources anthropiques à l'origine de ces anomalies. Le calcul de facteurs d'enrichissement nous permettra de quantifier ces anomalies et une analyse qualitative des sédiments sera réalisée par

comparaison des teneurs métalliques mesurées avec des seuils de probabilité d'occurrence de toxicité envers les organismes aquatiques. Enfin, une campagne ponctuelle d'analyse des teneurs en ETM dans les sédiments des bassins versants de l'agglomération bordelaise permettra d'évaluer l'impact de l'urbanisation sur la qualité des cours d'eau péri-urbains. Une partie des résultats présentés dans ce chapitre a fait l'objet du stage de M2 recherche de Aude Pascaud (2009).

II. Zone d'étude et méthodologie

La qualité des systèmes aquatiques peut être décrite à court-terme par un suivi de la qualité des eaux et des MES. A moyen et plus long-terme, la qualité d'un cours d'eau, et par extension celle du bassin versant qui y est associé, est renseignée à travers l'analyse de la qualité des sédiments de fond. Selon Förstner et al. (2004), les sédiments constituent un outil efficace en terme de management environnemental. En effet, ils constituent un compartiment intégrateur des contaminations (enregistrement historique, Castelle et al., 2007 ; Irabien et al., 2008), un support de vie pour de nombreux organismes situés en début de chaîne trophique, un puits potentiel de contaminants par immobilisation de particules contaminées et inversement, dans le cas de remobilisation de ces particules, le sédiment agit comme une source de contamination du milieu (Yang and Sañudo-Wilhelmy, 1998; Wen et al., 1999, Coynel et al., 2007 ; Förstner et Salomons, 2008; Audry et al., 2010).

II.1. Les bassins versants affluents de l'estuaire

Dans le but de caractériser la contamination métallique des bassins versants affluents de l'estuaire, des campagnes de prélèvement des sédiments au niveau des exutoires de ces bassins ont été réalisées entre janvier et mars 2009. La zone d'étude prospectée correspond à l'ensemble des bassins versants dont les exutoires sont situés sur les rives de l'estuaire de la Gironde (Figure IV- 1, A). Ces bassins versants seront qualifiés de bassins versants intra-estuariens dans la suite de l'étude.

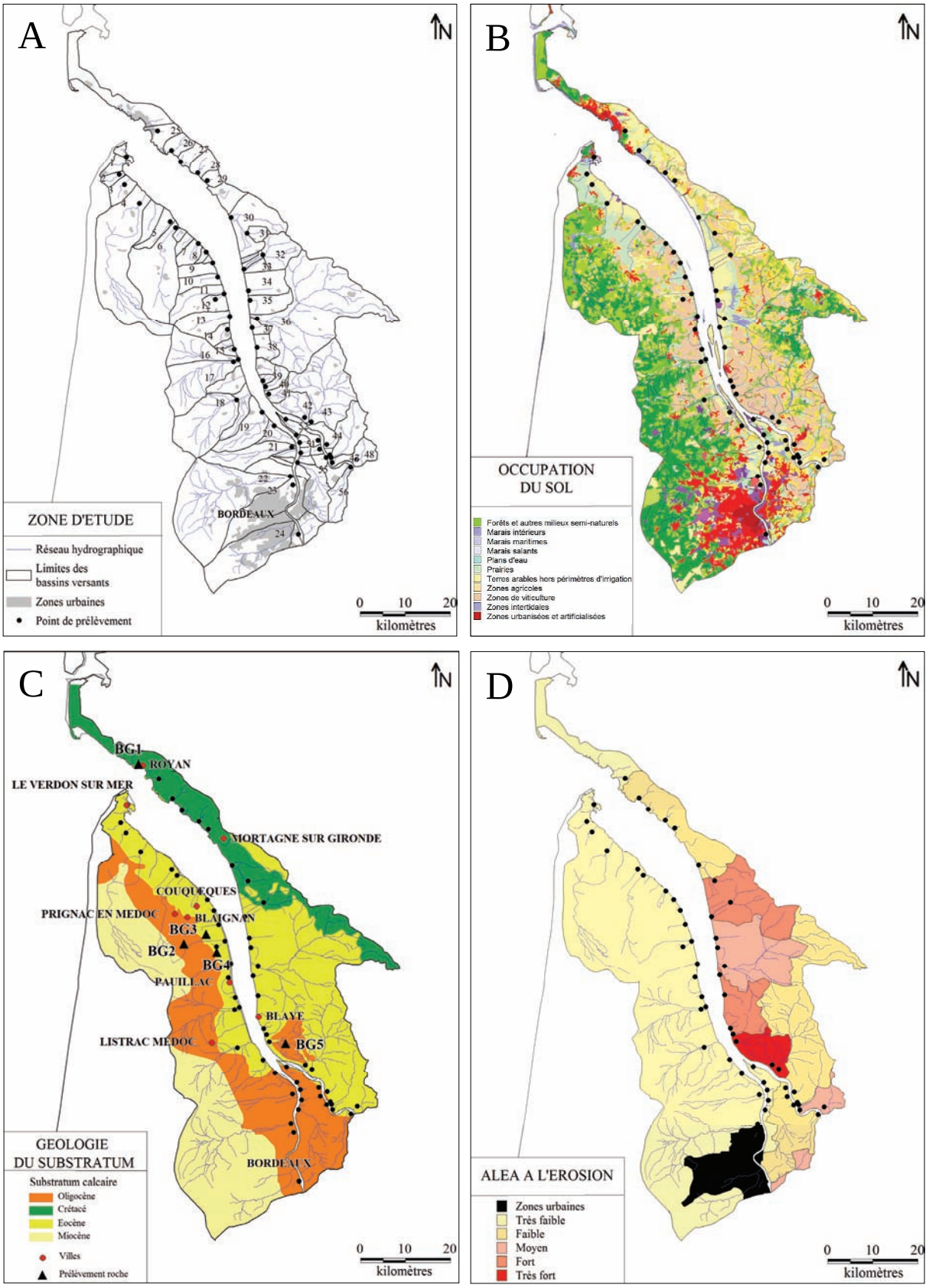


Figure IV- 1 : Localisation de la zone d'étude. A : Localisation des prélèvements de sédiments, B : Occupation des sols d'après CorineLandCover2000, C : Nature du substratum (L. Londeix, communication personnelle) et localisation des prélèvements de roches, D : Aléas à l'érosion d'après les données de INRA (GISSOL).

Les 57 bassins versants étudiés présentent des typologies contrastées allant du paysage agricole ou viticole à des espaces plus urbanisés (Figure IV- 1, B). Ils se répartissent de la façon suivante : 24 bassins en rive droite, 24 bassins en rive gauche et 9 dans l'Entre-deux-mers (Figure IV- 1, A). Ces bassins sont majoritairement situés dans des zones de marais où les altitudes sont faibles. Ils correspondent à des zones anthropisées gagnées sur l'estuaire par un polder dont l'hydrologie est gérée actuellement par des systèmes de portes et d'écluses (Figure IV- 2). Ces écluses régulent le niveau d'eau dans les marais : elles s'ouvrent à marée basse sous la pression des eaux arrivant de l'amont des bassins (période de jusant) et se referment à marée haute sous la pression des eaux arrivant de l'estuaire (période de flot). Ces systèmes plus ou moins complexes de portes et d'écluses permettent d'une part de réguler le niveau d'eau dans les marais, d'autre part de limiter l'intrusion des eaux salées et saumâtres vers l'amont des bassins versants.



Figure IV- 2 : Système de portes et d'écluses sur des chenaux de la zone des marais Nord-Médoc.

II.2. Stratégie d'échantillonnage

Les campagnes de prélèvement ont été réalisées entre janvier et mars 2009 après les premières crues hivernales. Les coefficients de marées étaient >60 et tous les prélèvements ont été réalisés dans la zone de salinité nulle en amont des portes et des écluses régulant le niveau d'eau dans les marais. Les échantillons de sédiments, constitués des premiers centimètres de sédiments déposés dans le lit du cours d'eau, ont été prélevés grâce à une spatule en polypropylène fixée sur une perche. Ils ont été stockés dans des sacs en plastique à 4°C à l'abri de la lumière jusqu'au laboratoire. Les échantillons ont été homogénéisés puis tamisés au moyen de tamis en nylon de maillage 63µm.

Selon Förstner (2004), l'utilisation de la fraction inférieure à 63µm est recommandée pour 4 raisons :

- les polluants sont majoritairement associés aux particules silteuses et argileuses,
- cette fraction est équivalente au matériel transporté en suspension correspondant au mode de transport le plus important,
- le tamisage n'altère pas les concentrations en polluants,
- de plus, de nombreuses études ont utilisé la fraction <63µm des sédiments dans l'analyse des concentrations en ETM permettant ainsi des comparaisons inter-sites (Roussiez et al., 2005 ; Pekey, 2006 ; Birch et Hutson, 2009).

Dans le cadre de cette étude, seule la fraction <63µm correspondant aux argiles et aux silts (Wenthworth, 1922) a fait l'objet d'une analyse des concentrations en ETM, en Fe, en Mn, en carbone organique et inorganique particulaire.

II.3. Les roches du substratum

II.3.1. Géologie locale

L'estuaire de la Gironde est situé à la limite entre 2 formations géologiques très contrastées (Féral, 1970). La rive droite est constituée par une succession de formations calcaires tertiaires et crétacées modelées en falaises par l'érosion fluviale. Les sédiments détritiques fins de l'Holocène forment des marais au Nord de Blaye (sur 30 km de long et 1 à 7 km de large). En remontant au nord, la rive droite entre Blaye et l'embouchure de l'estuaire est constituée de falaises du Crétacé hautes de 10 à 30 mètres (Nord de Mortagne). La rive gauche, située à une altitude moyenne beaucoup plus faible, est formée de terrasses graveleuses édifiées par la Garonne et la Dordogne pendant le Pliocène et le Quaternaire inférieur et moyen (Féral, 1970). Entre ces terrasses argilo-graveleuses et le fleuve se sont déposées les sédiments fins de l'Holocène du système de slikkes et de schorres. Dans la région de Listrac et Couquèques, quelques buttes de calcaires Eocène apparaissent localement (Figure IV- 1, C).

II.3.2. Roches échantillonnées

Comme cela a été évoqué précédemment, en l'absence de pollution anthropique, les teneurs en ETM retrouvées au niveau des sédiments réflètent les apports issus de l'érosion et du transport des particules des sols. Ces sols sont développés sur des roches plus ou moins

riches en ETM. Dans le cadre de notre travail, nous avons analysé les concentrations en ETM des roches du substratum afin de déterminer la part des ETM issue des processus naturels d'érosion. Pour cela, cinq échantillons de calcaires ont été prélevés dans la zone d'étude au niveau de sites d'affleurement en rive droite et en rive gauche de l'estuaire (Figure IV- 1, C). Les échantillons de roches calcaires constituant la roche mère des bassins versants ont été identifiés grâce aux cartes géologiques du BRGM (Figure IV- 1, C):

- Calcaires de Royan (BG1) : formation de calcaires tendres de couleur jaunâtre et un peu argileux avec une association d'organismes riches dont la sédimentation s'est faite en condition de mer chaude épicontinentale durant le Maestrichtien (Crétacé supérieur).
- Calcaires de Couquèques (BG3) : calcaires du Lutétien (Eocène moyen), durs, jaunâtres parfois vacuolaires (décalcification) à rares quartz et Millïoles abondantes ; biosparites à intraclastes abondants provenant d'un milieu de dépôt marin soumis à l'action des courants.
- Calcaires de Blaignan (BG4) ou « formation de Saint-Estèphe »: calcaires d'âge Eocène supérieur à pâte fine, très durs et jaunâtres à dendrites micropyriteuses, à Discorbidés et rares Millïoles et Ostracodes témoignant d'une transgression.
- Calcaires de Prignac en Médoc (BG2) : formations datées de l'Oligocène (étage Stampien), communément appelées « Calcaires à Astéries » ; riches en microfossiles dont l'association de microfaunes suggère un environnement de dépôt marin littoral ou très littoral après un vaste mouvement régressif à la fin de l'Eocène supérieur.
- Calcaires de Ferreau (BG5) : formations datées du Stampien (Oligocène), calcaires à Astéries avec débris de Polypiers et Mélobésiées, de coquilles diverses marquant un caractère récifal d'une plate-forme sous-marine peu profonde.

Ces échantillons ont été stockés et seule la partie interne des roches exempte de toute contamination a fait l'objet d'une analyse des concentrations métalliques suivant le même protocole que les échantillons de MES et de sédiments.

II.4. Analyse statistique des données

L'étude de l'ensemble des sites a conduit à l'obtention d'une base de données complexe du point de vue des variables (concentrations en ETM, typologie des bassins versants, géologie, aléas à l'érosion,...) et des individus (57 sites). Des Analyses en Composantes Principales (ACP) ont été appliquées au jeu de données afin de réduire le

nombre de variables et de détecter une structure dans les relations entre les variables. Ces analyses ont été réalisées grâce au logiciel Statistica®.

III. Caractérisation de la typologie des bassins versants

Cette analyse a pu être réalisée en intégrant dans un système d'informations géographiques (SIG, MapInfo®) un ensemble de paramètres caractéristiques des facteurs de contrôle influençant la répartition des ETM. Ces paramètres correspondent à la nature de la roche mère, l'aléa à l'érosion du bassin et le type d'occupation des sols (Figure IV- 1, Figure IV- 3). Pour chacun des bassins versants, les valeurs surfaciques correspondant à ces différents paramètres ont été extraites des bases de données originales et intégrées dans une base de données relative à la zone d'étude.

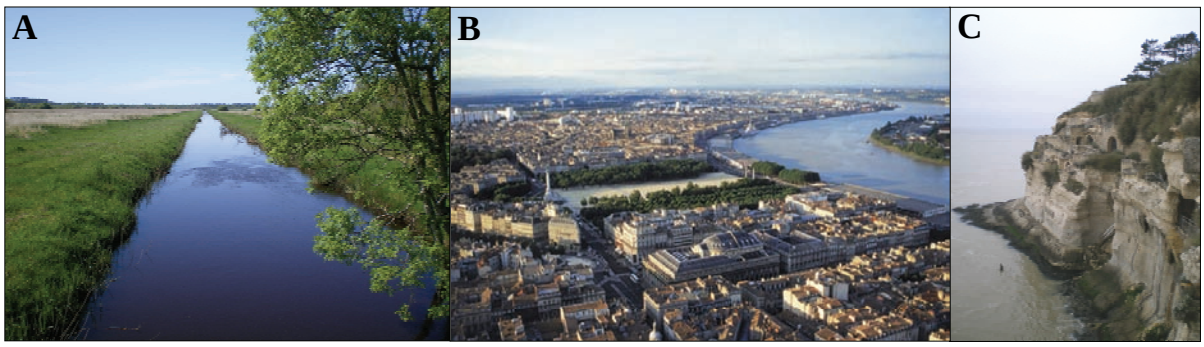


Figure IV- 3 : Exemples des typologies rencontrées au niveau de la zone d'étude. A : bassin versant situé en rive gauche dans la zone des marais, B : Bordeaux, C : falaises calcaires des bassins versants au nord de la rive droite.

- Les **contours des bassins versants hydrologiques** ont été définis grâce à la base de données BDCarthage (IGN) et à partir des cartes topographiques IGN (Figure IV- 1, A). Les 57 bassins versants ont des aires très variables avec des valeurs comprises entre 2 km² et 371 km². Sur une superficie totale de 2785 km², 55 %, 40 % et 5 % de la surface correspondent respectivement à la rive gauche, la rive droite et l'Entre-deux-Mers (Figure IV- 2, A).

- L'**occupation des sols** est issue de la base de données CorineLandCover 2000 (IFEN, Figure IV- 1, B, Figure IV- 4). Elle est basée sur une hiérarchisation des surfaces au sol par grands types d'utilisations (des zones naturelles préservées aux zones entièrement urbanisées). La nomenclature initiale comprend 44 découpages (Tableau IV- 1). Afin de

simplifier l'analyse des données, nous avons choisi de regrouper les parcelles en 6 catégories : les Zones Urbaines et Industrielles (ZUI), les Terres Agricoles (TA), les zones Viticoles (V), les Prairies (P), les Forêts (F) et les Zones Humides (ZH). Les nomenclatures correspondant à ces catégories sont présentées dans le Tableau IV- 1. Au niveau de l'aire d'étude, les zones très anthropisées, urbaines et industrielles, ne représentent que 8% de la surface totale. Les zones agricoles : terres agricoles et viticoles représentent 43% de la surface totale et les zones naturelles et semi-naturelles : Forêts, Prairies et Zones humides représentent 49% de la surface totale (Figure IV- 4, Tableau IV- 2).

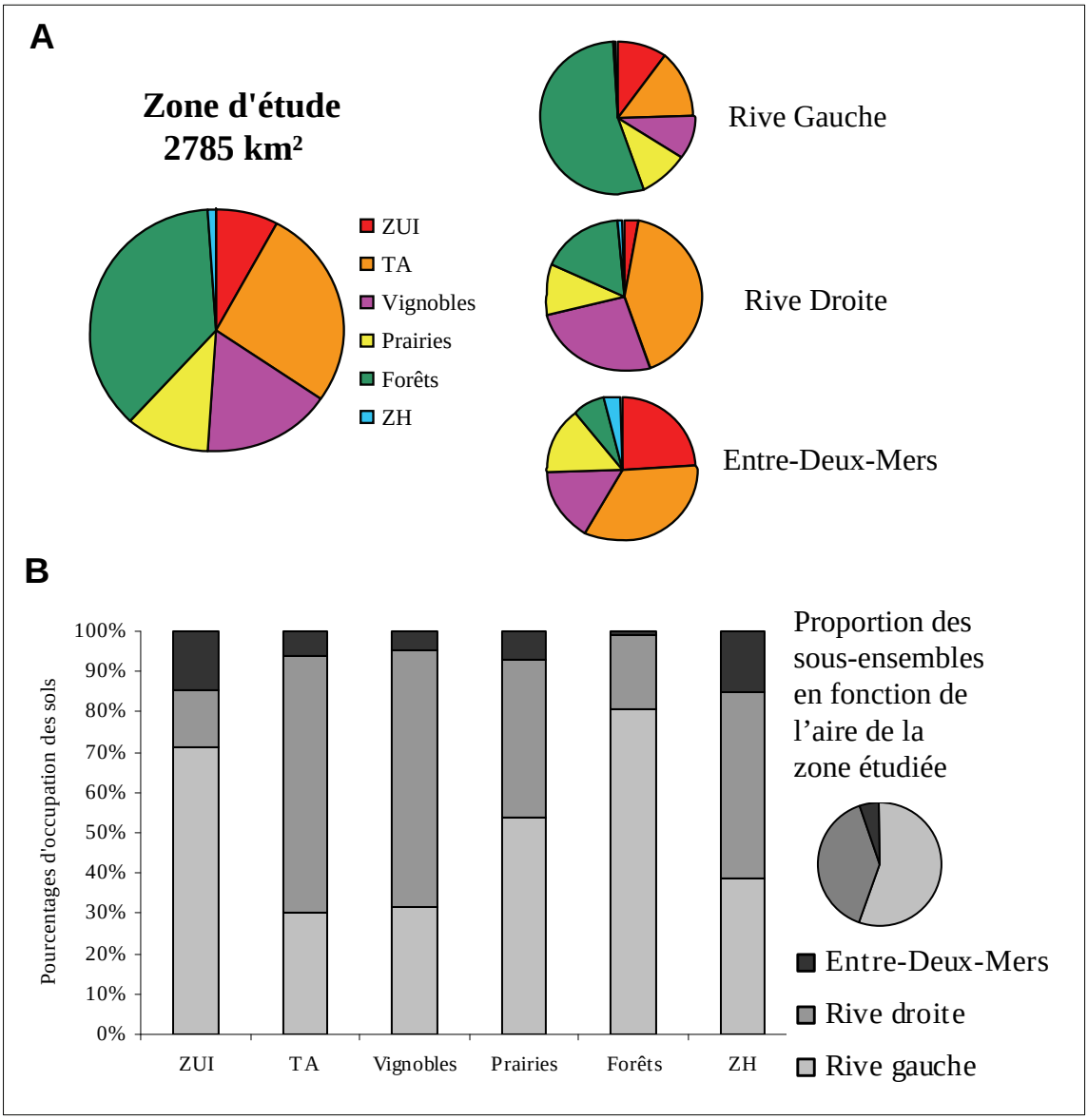


Figure IV- 4 : Représentation des pourcentages d'occupation des sols. A) Proportions par rapport à la surface totale pour les 3 sous-ensembles géographiques. B) Proportions par catégories. L'occupation des sols établie d'après la base de données Corine Land Cover 2000 a été découpée en 6 catégories : les Zones Urbaines et Industrielles (ZUI), les Terres Agricoles (TA), les zones viticoles (V), les Prairies (P), les Forêts (F) et les Zones Humides (ZH).

1 Territoires artificialisés
- **1.1 Zones urbanisées**
  - **1.1.1 Tissu urbain continu**
  - **1.1.2 Tissu urbain discontinu**
- **1.2 Zones industrielles ou commerciales et réseaux de communication**
  - **1.2.1 Zones industrielles ou commerciales**
  - **1.2.2 Réseaux routier et ferroviaire et espaces associés**
  - **1.2.3 Zones portuaires**
  - **1.2.4 Aéroports**
- **1.3 Mines, décharges et chantiers**
  - **1.3.1 Extraction de matériaux**
  - **1.3.2 Décharges**
  - **1.3.3 Chantiers**
- **1.4 Espaces verts artificialisés, non agricoles**
  - **1.4.1 Espaces verts urbains**
  - **1.4.2 Equipements sportifs et de loisirs**

2 Territoires agricoles
- **2.1 Terres arables**
  - **2.1.1 Terres arables hors périmètres d'irrigation**
  - **2.1.2 Périmètres irrigués en permanence**
  - **2.1.3 Rizières**
- **2.2 Cultures permanentes**
  - **2.2.1 Vignobles**
  - **2.2.2 Vergers et petits fruits**
  - **2.2.3 Oliveraies**
- **2.3 Prairies**
  - **2.3.1 Prairies**
- **2.4 Zones agricoles hétérogènes**
  - **2.4.1 Cultures annuelles associées aux cultures permanentes**
  - **2.4.2 Systèmes culturaux et parcellaires complexes**
  - **2.4.3 Surfaces essentiellement agricoles, interrompues par des espaces naturels importants**
  - **2.4.4 Territoires agroforestiers**

3 Forêts et milieux semi-naturels
- **3.1 Forêts**
  - **3.1.1 Forêts de feuillus**
  - **3.1.2 Forêts de conifères**
  - **3.1.3 Forêts mélangées**
- **3.2 Milieux à végétation arbustive et/ou herbacée**
  - **3.2.1 Pelouses et pâturages naturels**
  - **3.2.2 Landes et broussailles**
  - **3.2.3 Végétation sclérophylle**
  - **3.2.4 Forêts et végétation arbustive en mutation**
- **3.3 Espaces ouverts, sans ou avec peu de végétation**
  - **3.3.1 Plages, dunes et sables**
  - **3.3.2 Roches nues**
  - **3.3.3. Végétation clairsemée**
  - **3.3.4. Zones incendiées**
  - **3.3.5. Glaciers et neiges éternelles**

4 Zones Humides
- **4.1 Zones humides intérieures**
  - **4.1.1. Marais intérieurs**
  - **4.1.2. Tourbières**
- **4.2 Zones humides maritimes**
  - **4.2.1. Marais maritimes**
  - **4.2.2. Marais salants**
  - **4.2.3. Zones intertidales**

5 Surfaces en eau
- **5.1 Eaux continentales**
  - **5.1.1. Cours et voies d'eau**
  - **5.1.2. Plans d'eau**
- **5.2 Eaux maritimes**
  - **5.2.1. Lagunes littorales**
  - **5.2.2. Estuaires**
  - **5.2.3. Mers et océans**

Tableau IV- 1 : Hiérarchisation des 44 nomenclatures utilisées dans la base de données CorineLandCover (2000) et nomenclatures retenues dans le cadre de cette étude : rouge : Zones Urbaines et Industrielles (ZUI), orange : Terres Agricoles (TA), violet : zones Viticoles (V), jaune : Prairies (P), vert : Forêts (F) et bleu : Zones Humides (ZH) .

- Les informations sur la **nature de la roche mère** ont été numérisées et géoréférencées à partir d'un écorché anté-Pliocène communiqué par L. Londeix (données non publiées, Figure IV- 1, C). Les quatre formations géologiques sont assez bien représentées avec 37% des terrains développés sur des formations Eocène, 27% sur des formations Oligocène, 25% sur des formations du Miocène et 10% sur des formations du Crétacé (Tableau IV- 2).

Tableau IV- 2: Synthèse des variables descriptives des bassins versants riverains de l'estuaire de la Gironde en % de l'aire totale de la zone d'étude (2785 km²).

Occupation des sols (%)					
Zones urbaines et industrielles	Terres agricoles	Vignobles	Prairies	Forêts	Zones humides
8	26	17	11	37	1
Aléa à l'érosion (%)					
Aléa 0	Aléa 1	Aléa 2	Aléa 3	Aléa 4	Aléa 5
3	54	21	10	10	3
Géologie du subtratum (%)					
	Crétacé	Eocène	Oligocène	Miocène	
	10	37	27	25	

- Enfin, l'**aléa à l'érosion** est issu des travaux de l'INRA (Figure IV- 1, D). Les cartographies réalisées concernent l'érosion au point de vue du déplacement des particules de plus de 100 mètres sur une parcelle. Il s'agit donc de l'érosion caractérisant la perte de particules au niveau des sols et non le transport des particules dans les cours d'eau (Le Bissonnais et al., 2002). La **sensibilité potentielle des terrains à l'érosion** est établie à partir de données sur :

i) les sols : sensibilité à la dégradation superficielle sous l'action des précipitations (la battance) et érodibilité des matériaux parentaux

ii) l'occupation des sols : détermination de grands types de culture ayant chacune un comportement spécifique vis-à-vis de l'érosion des sols. Par exemple, les terres arables, qui peuvent être à nu pendant plusieurs mois dans l'année, sont différenciées des prairies et des pâturages qui protègent la surface du sol et favorisent l'infiltration.

iii) le relief : des classes de pente ont été définies à partir du modèle numérique d'altitude de la France (MNA, Figure I- 6).

iv) le climat : la hauteur et l'intensité des précipitations conditionnent l'érosion hydrique des parcelles.

L'intégration de ces informations a permis de caractériser qualitativement les surfaces émettrices de particules et de leur associer un indice allant de l'Aléa nul (0) à l'Aléa fort (5).

Par exemple, dans le cas de cultures permanentes, lorsque la battance est moyenne (3-4) et que la pente est de 5 à 10%, l'érodibilité des terrrains sera moyenne (3) pour des intensités et hauteurs de précipitations faibles à moyennes (Q1 à Q3, Figure IV- 5).

Pour les bassins intra-estuariens, la moitié des terrains est située dans des zones pour lesquelles l'aléa à l'érosion hivernale est de 1, l'érodabilité de ces terrains lors des évènements pluvieux est donc faible. 3% de la zone est considérée comme ne présentant aucune érodibilité (zones urbaines bâties) et 3% sont situés dans des zones au relief plus marqué pour lesquelles l'aléa à l'érosion est maximal (5, Tableau IV- 2).

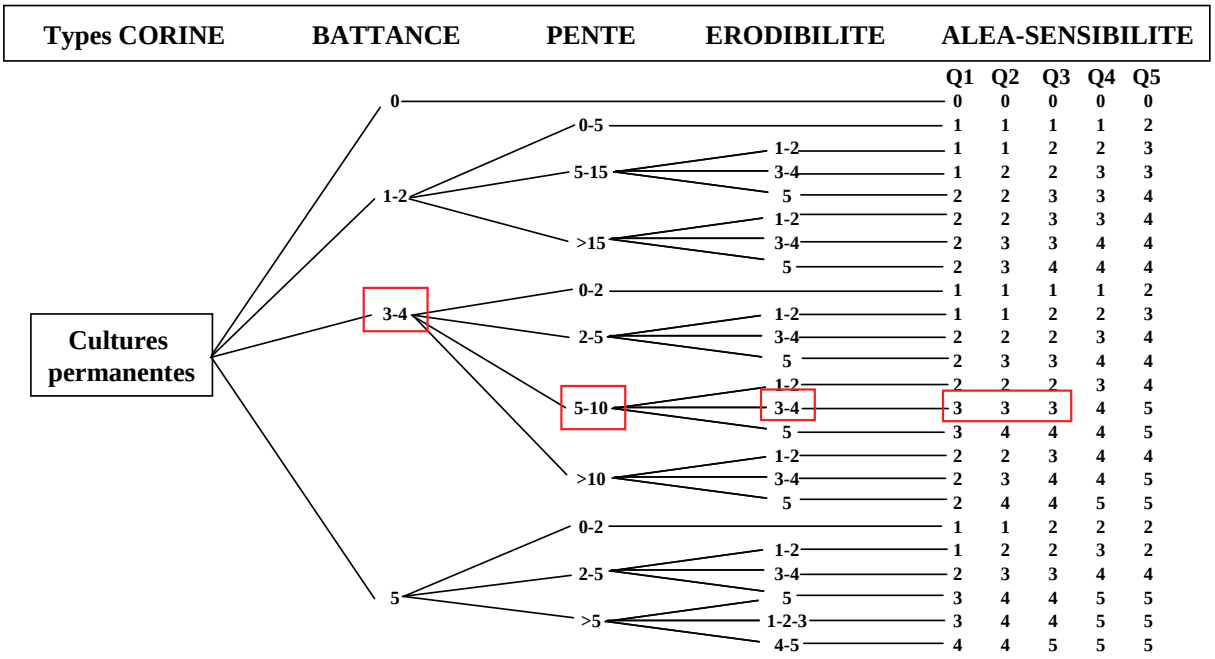


Figure IV- 5 : Modèle arborescent pour le calcul de l'aléa à l'érosion dans le cas de parcelles de cultures permanente, d'après Le Bissonnais et al., 2002.

En conclusion, l'analyse sous SIG des caractéristiques des bassins versants de la zone d'étude nous a permis de mettre en évidence des typologies très variables. Ainsi, l'occupation des sols apparaît relativement contrastée avec des bassins majoritairement ruraux (jusqu'à 83% de surface sous forêt) et des bassins esssentiellement urbains (jusqu'à 89% de surface urbaine et industrielle). La sensibilité à l'érosion diffère entre la rive gauche au relief peu marqué et la rive droite présentant une zone d'aléa maximal au niveau de la ville de Blaye. Enfin, la totalité du substratum est constitué de roches carbonatées pouvant être en partie recouverte par des alluvions modernes. Ces caractéristiques typologiques seront utilisées dans la détermination des facteurs de contrôle des concentrations en ETM et des sources potentielles des ETM des différents bassins.

IV. Caractérisation des sédiments de fond

IV.1. Granularité

Une première analyse réalisée sur la fraction brute des sédiments (<2 mm) montre une majorité d'échantillons à dominante silteuse ou argileuse (Ø<63 µm, Figure IV- 6). Seulement 5 % et 2 % de particules de taille comprise entre 63 µm et 125 µm et entre 125 µm et 250 µm sont observées pour l'ensemble des échantillons.

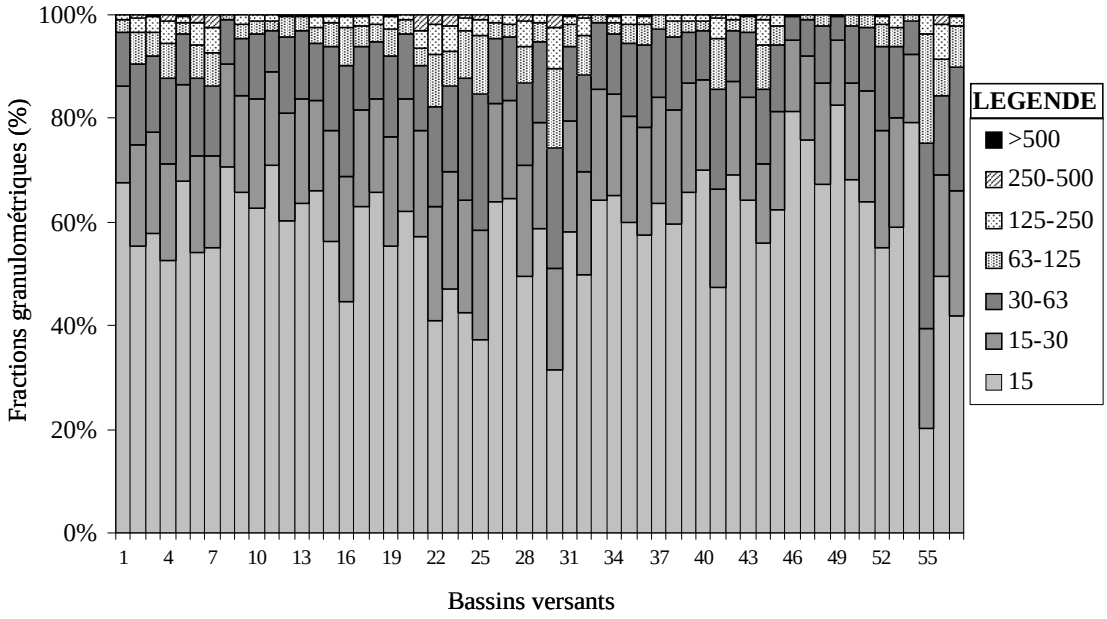


Figure IV- 6 : Répartition des fractions granulométriques dans les sédiments bruts des 57 bassins versants.

Comme cela a été évoqué dans le Chapitre III, les teneurs en ETM sont corrélées à la surface spécifique des particules (Horowitz et al., 1991 ; Pagnanelli et al., 2004). Afin de pouvoir comparer les teneurs en métaux traces mesurées sur nos différents bassins versants, une procédure de normalisation de l'artefact lié à la granularité a été réalisée. Basée sur les recommandations de Kersten et Smedes (2002), une normalisation en deux étapes a été utilisée. Dans un premier temps, les échantillons ont été tamisés avant séchage par des tamis en nylon de maillage carré de 63 µm (Figure IV- 7).

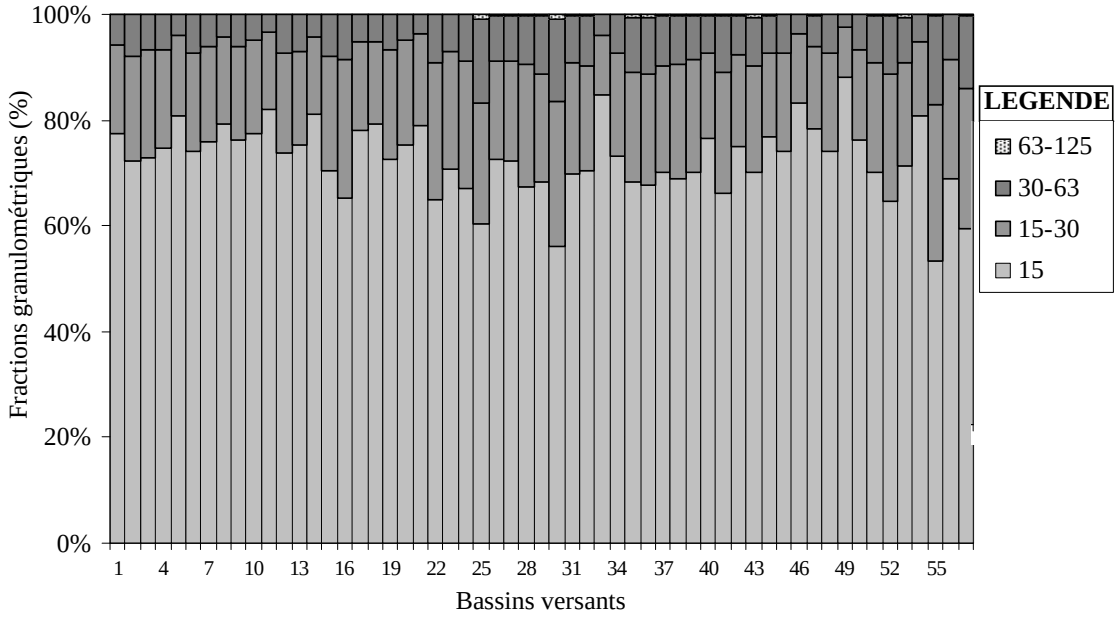


Figure IV- 7 : Répartition des fractions granulométriques dans les sédiments tamisés à 63 µm des 57 bassins versants.

La classe granulométrique dominante est celle des argiles et des silts fins (<15 µm), elle représente entre 53% et 88% des particules (Figure IV- 7). La classe des silts moyens (15-30 µm) représente de 9 à 30% de la fraction totale des échantillons analysés. Enfin, la classe la moins représentée est celle des silts grossiers (30-63 µm) avec 3% à 17% des fractions analysées. Les échantillons les plus grossiers correspondent aux sites 30, 55 et 57 avec moins de 60% d'argiles et de silts fins.

Afin de supprimer l'artefact dû à la taille des particules qui pourrait subsister après cette première normalisation, Kersten et Smedes (2002) recommandent d'appliquer aux concentrations en ETM une normalisation géochimique. Cette normaliation consiste à diviser la concentration de l'élément étudié par la concentration d'un élément normalisant (e.g. Al, Sc, Th). Cette procédure sera appliquée lors de l'évaluation des facteurs d'enrichissement.

Les analyses ultérieures (éléments majeurs, COP/CIP et ETM) ont été réalisées uniquement sur la fraction <63µm.

IV.2. Variabilité des éléments majeurs

L'analyse des éléments majeurs (Fe, Mn, C organique et C inorganique particulaire) a permis de réaliser une première caractérisation des sédiments (Tableau IV- 3). Le choix de ces éléments est lié au rôle essentiel qu'ils jouent dans la répartition des ETM dans le milieu aquatique (oxy-hydroxydes de Fe et Mn, matière organique et carbonates). Une représentation graphique des résultats de type radar a permis d'illustrer la distribution spatiale des éléments majeurs pour l'ensemble des bassins versants, et de comparer l'écart à l'intervalle de prédiction à 80% des valeurs extrêmes (zone grisée limitée par le centile 10% en tirets noirs et par le centile 90% en ligne continue noire). Les numéros des sites sont reportés en périphérie des cercles. La localisation des sites au niveau de la zone d'étude est rappelée en haut de la figure (Figure IV- 8).

La concentration moyenne en **Fe** est de 48,0±1,1 g/kg (Tableau IV- 3). Les concentrations les plus fortes en Fe (>60g/kg) sont principalement retrouvées sur les bassins versants de la rive gauche, BV n°4 et n°11 et dans l'Entre-Deux-Mers, BV n°49 (Figure IV- 8). La concentration moyenne en **Mn** est de 0,73±0,03 g/kg (Tableau IV- 3). Les concentrations les plus fortes en Mn (>1g/kg) sont retrouvées au niveau des bassins n°1 et 3 au niveau du Verdon et des bassins n°41 et n°42 en rive droite au niveau du Bec d'Ambès (Figure IV- 8). Les gammes de concentrations en Fe et Mn mesurées au niveau des bassins versants intra-estuariens sont comparables aux gammes mesurées au niveau des bassins versants gascons (Tableau IV- 3, N'Guessan et al., 2009) et sont du même ordre de grandeur que les concentrations moyennes dans les matières en suspension des rivières mondiales (Tableau IV- 3, Viers et al., 2009).

La teneur moyenne en **carbone organique particulaire** est de 1,95%. Cette valeur est comparable à celle mesurée dans les sédiments estuariens (COP=1,05%, Larrose et al., 2010) ainsi que dans les MES de l'estuaire de la Gironde (COP=1,50%±0,1 ; Etcheber et al., 2007). Les teneurs les plus fortes en carbone organique particulaire (COP) sont retrouvées au niveau des bassins versants proches de l'agglomération bordelaise, BV n°22 et 23 avec respectivement 6% et 4% de carbone organique ainsi que pour 4 bassins situés en rive droite, BV n°25, 30, 31 et 32 (COP=~4%, Figure IV- 8). Les valeurs de COP mesurées pour ces bassins sont comparables aux concentrations moyennes mesurées dans les MES de la Dordogne (~4,5-6%, Schäfer et al., 2002), du Rhin (5,7%, Abril et al., 2002) et de la Tamise (6,0%, Abril et al., 2002). En se basant sur les résultats obtenus par ces auteurs, nous pouvons supposer que les bassins situés au niveau de l'agglomération bordelaise sont probablement

impactés par les effluents urbains et industriels. Pour les bassins versants agricoles, les valeurs de COP mesurées pourraient être dues à un export de carbone plus important depuis les parcelles agricoles et les zones en amont des bassins majoritairement sous forêt (Hope et al., 1997). Pour le bassin de la Dordogne, Schäfer et al. (2002) rapportent des concentrations moyennes en COP de ~4,5-6% essentiellement reliées à la couverture forestière importante sur le bassin versant.

Enfin, les teneurs maximales en **carbone inorganique**, sont retrouvées majoritairement pour les bassins situés au nord de la rive droite au niveau des formations calcaires les plus tendres (calcaires de Royan datés du Crétacé). Elles sont de 2,15%, 3,45% et 1,75% pour, respectivement, les BV n°30, 31 et 32 (Figure IV- 8)

Tableau IV- 3: Composition en ETM (mg/kg), en Fe et Mn (g/kg), carbone organique (%) et carbone inorganique (%) des sédiments des bassins versants intra-estuariens et comparaison avec des sédiments de bassins versants régionaux et des sédiments de référence.

	BV intra-estuariens					BV Gascons		BV Isle		BV Dordogne		BV amont Garonne		SS
	Moyenne	± Erreur-type	Médiane	± Écart-type	Min - Max	Moyenne	Min - Max	Médiane	Min - Max	Médiane	Min - Max	Médiane	Min - Max	Moyenne
CO%	1,96	± 0,14	1,59	± 1,09	0,557 - 6,5									
CI%	0,81	± 0,07	0,78	± 0,5	0,07 - 3,43									
Fe g/kg	48,0	± 1,11	49,7	± 8,3	25,8 - 61	28,6	17,6 - 60,1							58,1
Mn g/kg	0,73	± 0,03	0,76	± 0,22	0,26 - 1,48	1,05	0,36 - 2,41							1,68
Ag mg/kg	0,651	± 0,233	0,319	± 1,762	0,142 - 12,8									
As mg/kg	22,0	± 0,712	23,7	± 5,4	7,70 - 30,7	15,1	8,77 - 27,5							36,3
Cd mg/kg	0,454	± 0,030	0,413	± 0,214	0,121 - 1,49	0,300	0,11 - 0,79	1,44	0,83 - 3,64	0,77	0,3 - 2,14	0,6	0,34 - 1,32	1,55
Co mg/kg	13,2	± 0,33	13,7	± 12,7	6,95 - 21,7	14,4	8,15 - 33,2							22,5
Cr mg/kg	83,7	± 1,7	87,1	± 12,7	48,4 - 105	53,0	33,5 - 85,0							130
Cu mg/kg	34,1	± 2,1	29,9	± 15,9	16,6 - 105	18,9	11,3 - 29,6	26,8	14,8 - 34	43,8	22,6 - 88,1	42,4	30,1 - 50,8	75,9
Hg mg/kg	0,159	± 0,008	0,178	± 0,06	0,033 - 0,342									
Mo mg/kg	0,756	± 0,035	0,742	± 0,264	0,202 - 1,53									2,98
Ni mg/kg	36,5	± 0,8	37,3	± 6,4	20,7 - 56,2	28,1	17,0 - 43,9							74,5
Pb mg/kg	49,7	± 1,5	50,9	± 11,7	24,8 - 85,6	24,9	16,5 - 41,9	65,9	27,6 - 270	41,4	21,1 - 70,8	48,3	26,3 - 87,4	61,1
Sb mg/kg	2,24	± 0,12	2,17	± 0,90	0,927 - 8,27									2,19
Th mg/kg	12,5	± 0,3	12,7	± 2	7,20 - 16,6									12,1
U mg/kg	2,50	± 0,04	2,52	± 0,29	1,62 - 3,37									3,3
V mg/kg	112	± 2	116	± 18	61,6 - 141									129
Zn mg/kg	187	± 7	186	± 52	84,3 - 384	81,7	55,5 - 141	204	127 - 597	178	93,8 - 523	247	132 - 374	208

BV intra-estuariens : n=57, cette étude ; BV Gascons : n=62, N'Guessan et al. (2009) ; BV Isle : n=8, Masson et al. (2006) ; BV Dordogne : n=10, Masson et al. (2006) ; BV amont Garonne : sédiments prélevés sur la Garonne en amont de sa confluence avec le Lot, n=4, Masson et al. (2006) ; SS : World Suspended Sediment, Viers et al. (2009).

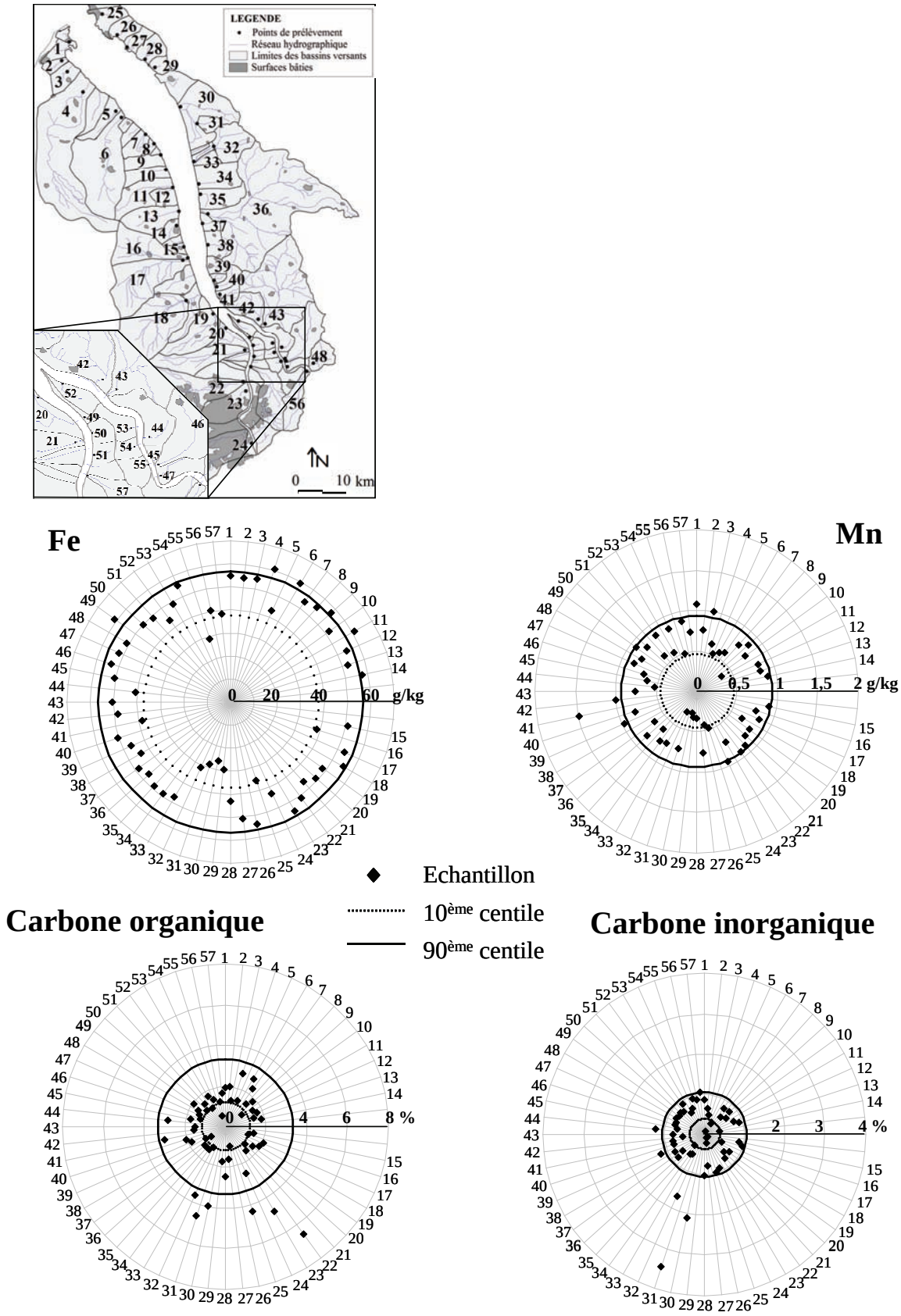


Figure IV- 8 : Concentrations en Fe et en Mn en g/kg et en carbone organique et inorganique particulaire en % (♦). La zone grisée correspond à l'intervalle de prédiction à 80% des concentrations mesurées sur l'ensemble des sites (centile 10% : pointillés noirs, centile 90% : ligne continue noire).

IV.3. Teneurs en ETM

Les paramètres statistiques médiane, moyenne, écart-type, minimum et maximum des distributions observées pour les 15 ETM étudiés et les éléments majeurs sont présentés dans le Tableau IV- 3. Les concentrations en ETM ont également été représentées sous la forme de graphiques de type radar (Figure IV- 9, Figure IV- 10, Figure IV- 11). La qualité environnementale des sédiments est évaluée par comparaison avec les seuils d'apparition d'une toxicité potentielle envers les organismes vivants proposés par MacDonald et al. (2000). La définition de ces seuils est rappelée ci-dessous :

- TEC : Threshold Effect Level, concentration seuil en dessous de laquelle aucun effet néfaste sur les organismes vivants n'est attendu.
- PEC : Probable Effect Level, concentration seuil au-dessus de laquelle de effets néfastes pour les organismes vivants sont attendus.

Au niveau de la zone d'étude, l'élément le moins abondant est Hg (0,178 mg/kg) et le plus abondant est Zn (186 mg/kg). La variabilité spatiale des concentrations mesurées, exprimée par le calcul du coefficient de variation (ratio écart-type/moyenne pour chacun des éléments), permet une première classification des éléments :

U<Cr<V<Th<Ni<Co<**20%**<Pb<As<Zn<Mo<Hg<**40%**<Sb<Cu<Cd<**50%**<Ag

En première approximation, cette classification constitue une indication de l'étendue des concentrations mesurées pour chaque élément pouvant refléter la mobilité de l'élément considéré et/ou son enrichissement dans le milieu. L'uranium est l'élément qui présente la variabilité la plus faible au niveau de la zone d'étude (CV=12%) et Ag présente la variabilité la plus importante (CV=270%).

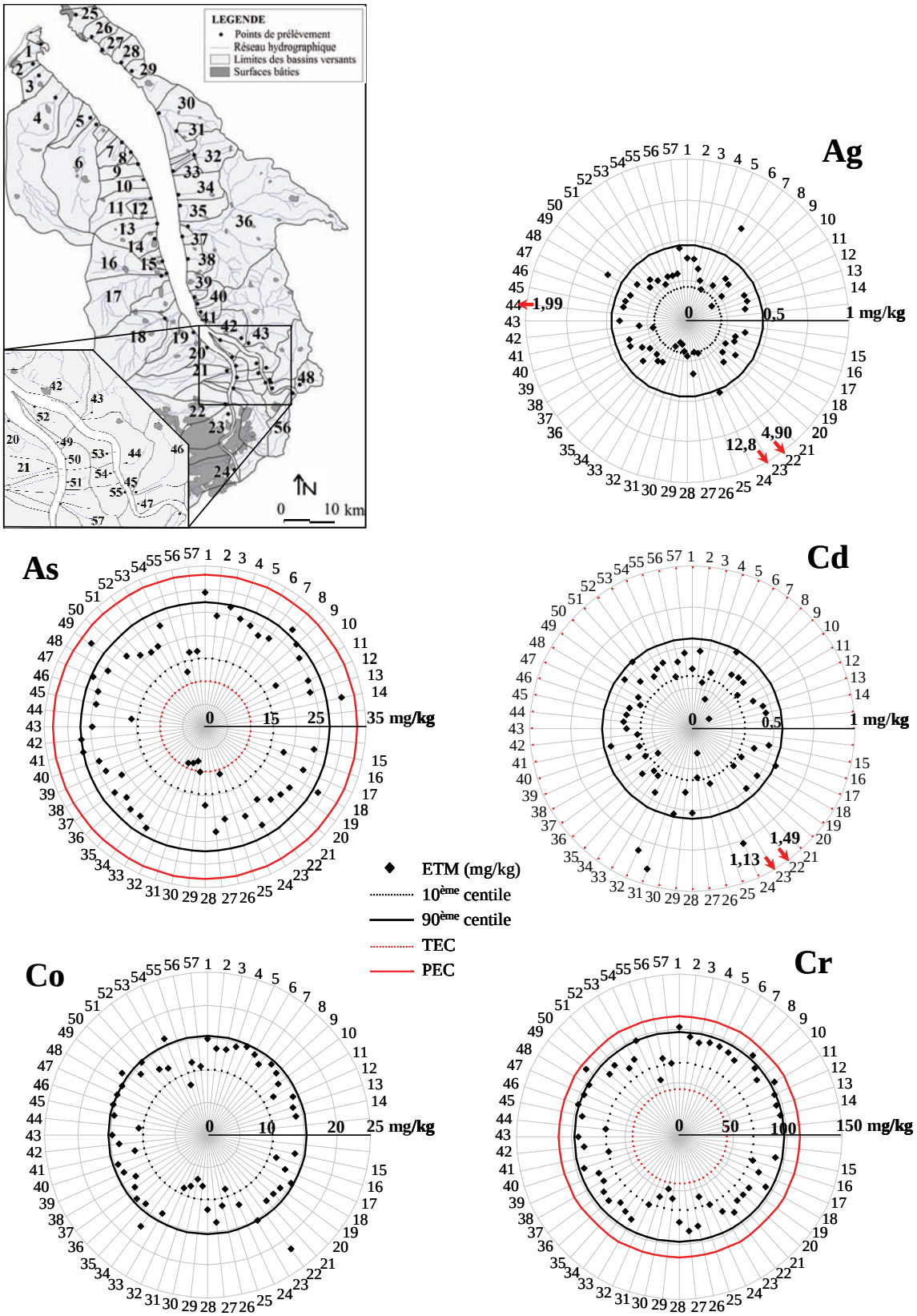


Figure IV- 9 : Concentrations en Ag, As, Cd, Co et Cr en mg/kg (♦) et comparaison avec les seuils TEC (pointillés rouge) et PEC (ligne continue rouge, MacDonald et al., 2000). La zone grisée correspond à l'intervalle de prédiction à 80% des concentrations mesurées sur l'ensemble des sites (centile 10% : pointillés noirs, centile 90% : ligne continue noire).

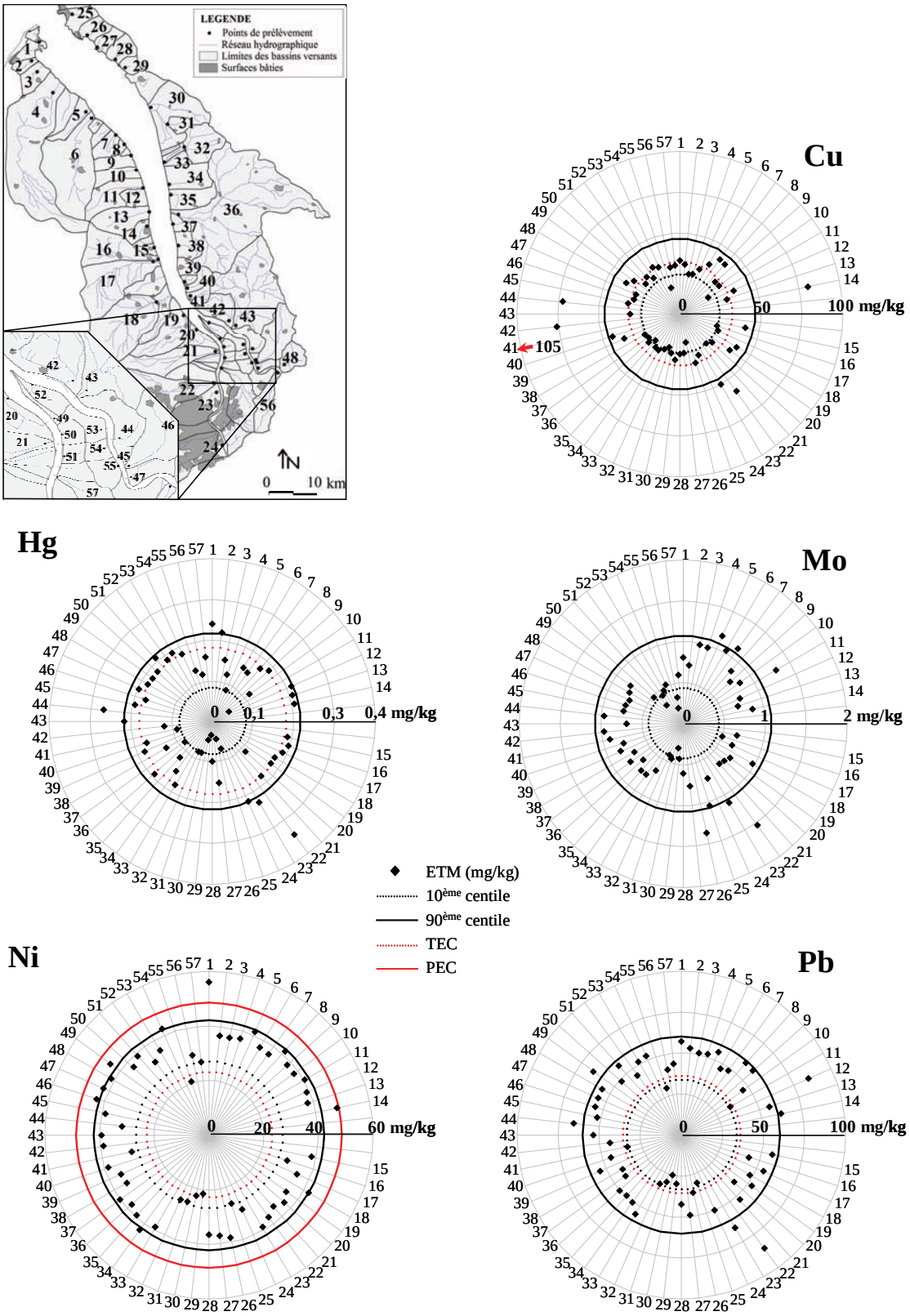


Figure IV- 10 : Concentrations en Cu, Hg, Mo, Ni et Pb en mg/kg (♦) et comparaison avec les seuils TEC (pointillés rouge) et PEC (ligne continue rouge, MacDonald et al., 2000). La zone grisée correspond à l'intervalle de prédiction à 80% des concentrations mesurées sur l'ensemble des sites (centile 10% : pointillés noirs, centile 90% : ligne continue noire).

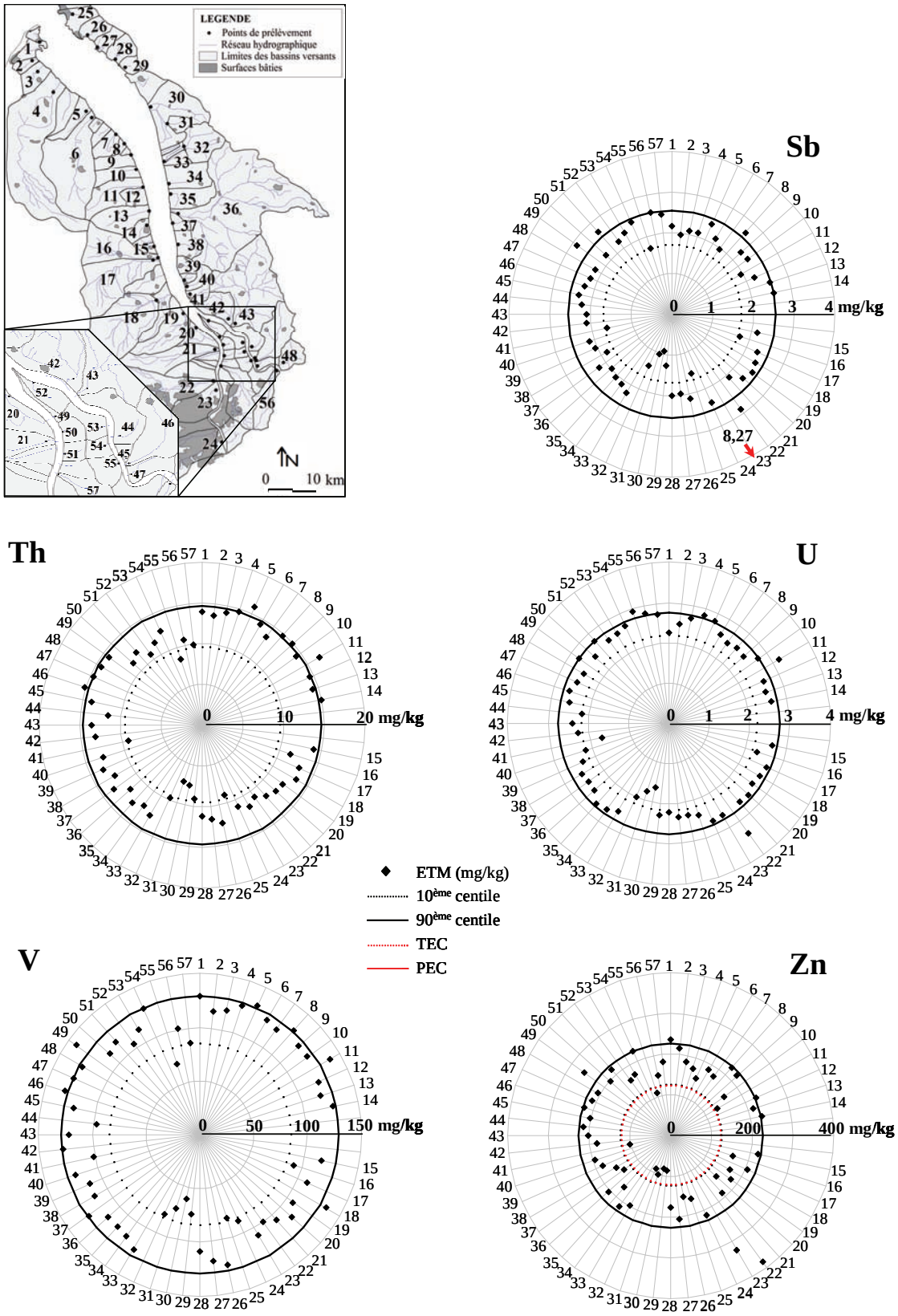


Figure IV- 11 : Concentrations en Sb, Th, U, V et Zn en mg/kg (♦) et comparaison avec les seuils TEC (pointillés rouge) et PEC (ligne continue rouge, MacDonald et al., 2000). La zone grisée correspond à l'intervalle de prédiction à 80% des concentrations mesurées sur l'ensemble des sites (centile 10% : pointillés noirs, centile 90% : ligne continue noire).

La représentation sous forme de diagramme de type radar des concentrations en ETM mesurées sur l'ensemble des sites permet i) de mettre en évidence la variabilité des teneurs suivant l'élément considéré et ii) de localiser facilement les bassins versants présentant des anomalies (Figure IV- 9, Figure IV- 10, Figure IV- 11). Ainsi, As, Co, Cr, Ni, Pb, Th, U et V présentent une variabilité faible au niveau de la zone d'étude (ensemble des concentrations rapprochées de l'IP80%). L'argent, Cd, Cu et Sb présentent une variabilité plus importante avec notamment des valeurs relativement fortes mesurées pour les bassins 22 et 23 pour Ag (respectivement 4,90 mg/kg et 12,8 mg/kg), Cd (1,49 mg/kg et 1,13 mg/kg), pour Sb au niveau du bassin 23 (8,27 mg/kg) et pour Cu au niveau du bassin 41 (105 mg/kg).

Plusieurs bassins versants présentent des concentrations supérieures à l'IP80% pour plusieurs éléments. Les bassins n° 1, 14, 22, 23, et 49 présentent des concentrations supérieures à l'IP80% pour plus de 5 éléments. Les bassins n°11, 24, 44 et 54 présentent des concentrations supérieures à l'IP80% pour 3 à 4 ETM. Enfin, nous pouvons noter des concentrations particulièrement fortes retrouvées sur les bassins n°22, 23 et 49 avec respectivement 10, 9 et 8 ETM présentant une concentration supérieure à l'IP80% correspondant.

Les seuils TEC et PEC ont été reportés en rouge sur les diagrammes pour As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn (MacDonald et al., 2000). Seul Ni, au niveau du bassin n°1 (56,2 mg/kg), présente une valeur supérieure au PEC. L'ensemble des autres éléments présente des concentrations comprises entre les seuils TEC et PEC, à l'exception de Cu et Hg pour lesquels la majorité des concentrations sont inférieures au TEC.

Une comparaison des concentrations en éléments traces métalliques mesurées au niveau des sédiments de fond des cours d'eau de bassins versants proches géographiquement (Sud-Ouest de la France) a été réalisée (Tableau IV- 3). Pour le bassin versant de la Garonne, les concentrations reportées ont été mesurées sur des sédiments prélevés en amont de la confluence avec le Lot (i.e. en amont de la contamination polymétallique, Masson et al., 2006). Quand cela a été possible, suivant le jeu de données publié, l'utilisation des médianes des concentrations mesurées a été privilégiée afin de limiter les artefacts dus aux valeurs extrêmes. Il apparaît que l'ensemble des concentrations moyennes/médianes mesurées sont relativement proches indiquant que la variabilité spatiale des concentrations en ETM est donc limitée à l'échelle de la région. La concentration médiane en Cd est plus faible pour les bassins versants intra-estuariens. Les concentrations en Pb et en Zn sont comparables aux

concentrations mesurés dans les sédiments de l'Isle, de la Dordogne et de la Garonne et supérieures aux concentrations mesurées au niveau des bassins versants gascons. Pour Cu, la valeur maximale est mesurée sur les bassins intra-estuariens avec 105 mg/kg au niveau du bassin n°41.

En conclusion, cette étude met en évidence une faible variabilité des concentrations à l'échelle de la zone étudiée pour Co, Cr, Ni, Th, U et V (CV<20%). Il apparaît des concentrations relativement fortes retrouvées pour plusieurs éléments (e.g. Ag, Cd, Cu) au niveau de bassins versants ciblés (e.g. BV n°22, 23 et 49) ou des anomalies concernant un seul élément sur un bassin versant donné (e.g. Cu pour BV n°41). Les gammes de concentrations obtenues ont pu être comparées aux concentrations mesurées dans des sédiments de cours d'eau régionaux. Seul Cu présente une valeur supérieure aux maxima régionaux.

IV.4. Facteurs de contrôle des concentrations en ETM

Afin d'identifier les paramètres susceptibles d'influencer la distribution des concentrations en ETM, une analyse en composante principale a été appliquée aux concentrations en ETM, en éléments majeurs (Fe, Mn), ainsi qu'aux teneurs en carbone organique et inorganique particulaire. Les pourcentages surfaciques relatifs à l'occupation des sols, à la nature de la roche du substratum et à l'aléa à l'érosion ont été intégrés à l'analyse statistique afin d'identifier la part des activités anthropiques et des paramètres typologiques des bassins responsables des anomalies observées (Tableau IV- 4).

Dans le cadre de l'analyse en composante principale réalisée, cinq composantes sont nécessaires pour expliquer ~69% de la variance totale (Tableau IV- 4). Les trois premières valeurs propres ne représentent que 54% de la variance totale pour les 36 variables analysées. L'ensemble des ETM, à l'exception de Mo, présente une variance expliquée majoritairement par les facteurs 1, 2 et 3 (Tableau IV- 4). La projection des variables et des individus sous forme de cercles de corrélation sera donc réalisée pour ces 3 facteurs (Figure IV- 12).

Tableau IV- 4 : Résultats de l'analyse en composante principale : pourcentage de variance expliquée par chaque composante et coefficient de corrélation entre les concentrations en ETM et les facteurs (les coefficients de corrélation >|0,50| sont reportés en gras). Légende : D50 : taille du grain médian, ZUI : Zones urbaines et industrielles, TA : Terres agricoles, Vi : Vignobles, P : prairies, F : Forêt, ZH : Zones humides, A0 : Aléa à l'érosion nul, A1 : aléa très faible, A2 : aléa faible, A3 : aléa moyen, A4 : aléa fort, A5 : aléa très fort ; Mio : Miocène, Oli : Oligocène, Eoc : Eocène, Cré : Crétacé.

	Valeurs propres			Matrice des composantes				
Comp.	Variance	% Variance	% Variance cumulée	**Eléments**	Fact. 1	Fact. 2	Fact. 3	Fact. 4
1	**10,7**	**10,7**	**29,8**	**Ag**	-0,14	**-0,80**	0,10	-0,38
2	**5,1**	**15,9**	**44,1**	**As**	**-0,93**	0,05	0,17	0,09
3	**3,6**	**19,5**	**54,0**	**Cd**	0,28	**-0,76**	0,20	-0,20
4	**3,0**	**22,5**	**62,4**	**Co**	**-0,91**	0,04	-0,03	-0,14
5	**2,2**	**24,7**	**68,6**	**Cr**	**-0,91**	0,23	0,00	-0,12
6	1,9	26,6	73,8	**Cu**	-0,20	-0,18	**0,74**	0,25
7	1,6	28,2	78,2	**Hg**	**-0,59**	-0,35	-0,04	0,04
8	1,3	29,5	81,9	**Mo**	-0,46	-0,03	0,34	-0,21
9	1,2	30,7	85,2	**Ni**	**-0,87**	0,17	0,04	-0,20
10	0,9	31,6	87,6	**Pb**	**-0,80**	-0,18	0,03	-0,15
11	0,8	32,3	89,7	**Sb**	-0,43	**-0,74**	0,02	-0,33
12	0,6	32,9	91,4	**Th**	**-0,90**	0,25	0,04	-0,07
13	0,5	33,4	92,8	**U**	**-0,55**	-0,13	**-0,63**	0,11
14	0,4	33,8	93,9	**V**	**-0,90**	0,27	0,03	-0,12
15	0,4	34,2	94,9	**Zn**	**-0,76**	-0,41	-0,06	-0,29
16	0,3	34,5	95,7	**COP**	0,48	**-0,50**	0,40	-0,29
17	0,3	34,8	96,5	**CIP**	**0,74**	0,06	0,23	-0,07
18	0,2	35,0	97,1	**Fe**	**-0,92**	0,01	-0,05	-0,07
19	0,2	35,2	97,6	**Mn**	-0,43	-0,12	0,38	0,45
20	0,2	35,3	98,1	**D50**	**0,60**	-0,35	-0,15	0,26
21	0,2	35,5	98,5	**ZUI**	-0,08	**-0,81**	-0,09	-0,15
22	0,1	35,6	98,9	**TA**	0,32	0,42	-0,37	**-0,55**
23	0,1	35,7	99,1	**Vi**	-0,04	0,20	**0,78**	0,15
24	0,1	35,8	99,3	**P**	-0,21	0,23	-0,34	0,10
25	0,1	35,8	99,5	**F**	-0,11	-0,12	-0,08	**0,53**
26	0,0	35,9	99,6	**ZH**	-0,07	-0,11	-0,37	0,06
27	0,0	35,9	99,8	**A0**	-0,04	**-0,81**	0,00	-0,24
28	0,0	35,9	99,8	**A1**	-0,44	-0,05	-0,16	**0,53**
29	0,0	36,0	99,9	**A2**	0,34	0,11	-0,38	-0,24
30	0,0	36,0	99,9	**A3**	-0,14	0,30	-0,05	-0,35
31	0,0	36,0	100,0	**A4**	0,43	0,15	0,40	-0,29
32	0,0	36,0	100,0	**A5**	0,04	0,02	**0,65**	0,33
33	0,0	36,0	100,0	**Mio**	-0,17	**-0,50**	-0,04	0,16
34	0,0	36,0	100,0	**Oli**	-0,01	-0,43	-0,38	**0,60**
35	0,0	36,0	100,0	**Eoc**	-0,42	0,45	0,38	-0,30
				Cré	**0,62**	0,16	-0,01	-0,42

- Le premier facteur porte la répartition d'un premier groupe d'éléments : As, Co, Cr, Ni, Th, V et Fe. Nous avons déjà démontré la forte affinité de Th avec les fractions granulométriques fines, ce qui a conduit à son utilisation en tant que normalisant de l'artéfact lié à la granulométrie. Audry et al. (2006a) ont démontré que Fe est majoritairement retrouvé associé à la fraction résiduelle dans les matières en suspension entrant dans l'estuaire (>95% à La Réole). La forte association de Th et Fe avec cette composante indique donc le contrôle

des phases porteuses minérales silicatées dans les distributions des concentrations de ces ETM. A l'opposé de ces éléments, nous trouvons les concentrations en CIP, le substratum correspondant aux calcaires du Crétacé et un aléa à l'érosion faible A2 et moyen A4. L'axe F1 porte donc la répartition des éléments entre un pôle silicaté et un pôle carbonaté (Figure IV-12).

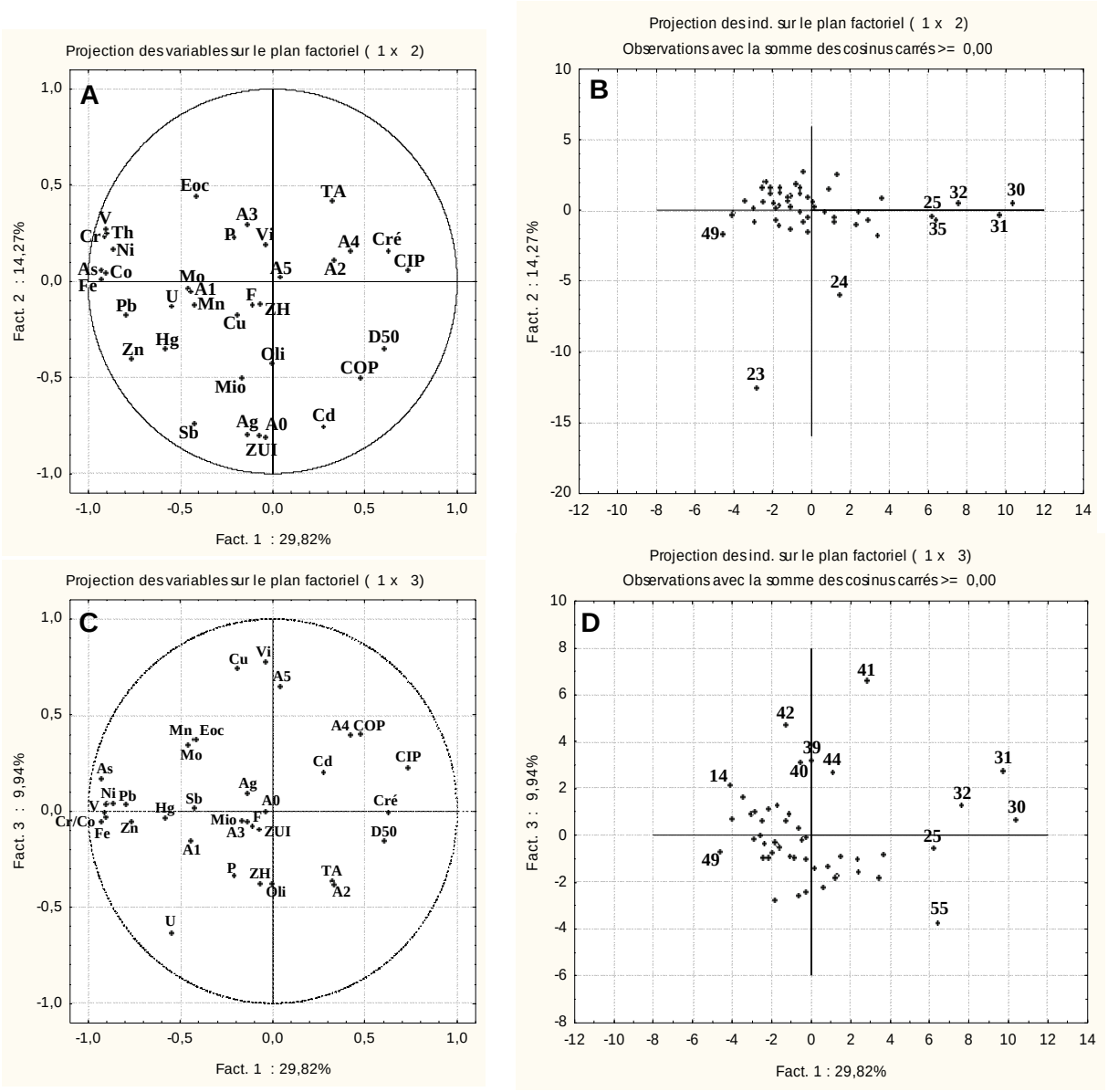


Figure IV- 12: Analyses en composante principale des concentrations en ETM et des paramètres d'occupation du sols, d'aléas à l'érosion et de nature du subtratrum. Légende : D50 : taille du grain médian, ZUI : Zones urbaines et industrielles, TA : Terres arables, Vi : Vignobles, P : prairies, F : Forêt, ZH : Zones humides, A0 : Aléa à l'érosion nul, A1 : aléa très faible, A2 : aléa faible, A3 : aléa moyen, A4 : aléa fort, A5 :aléa très fort ; Mio : Miocène, Oli : Oligocène, Eoc : Eocène, Cré : Crétacé.

Les distributions observées pour As, Ni, Co, Cr, Th et V sont majoritairement contrôlées par les processus d'érosion et de transport des particules silicatées dans les bassins versants (Figure IV- 12, A). Nous pouvons donc estimer que les gammes de concentrations en **As, Co, Cr, Ni, Pb, Th et V** mesurées constituent **les niveaux de référence** pour cette zone géographique. La projection des individus suivant les axes F1/F2 permet d'isoler les bassins n°30, 31 et 32. Ces bassins sont situés en zone d'aléa à l'érosion faible, ils sont développés sur des calcaires du Crétacé et présentent les concentrations en CIP les plus fortes (Figure IV- 12, B).

-Le second facteur explique la variance de **Ag, Cd et Sb**, il est clairement lié à l'**occupation urbaine et industrielle des sols** et à l'**aléa à l'érosion nul** (Figure IV- 12, A). Les éléments de ce groupe présentent les valeurs anormales les plus fortes (i.e. écart à l'IP90% des distributions observées le plus important). **La composante 2 suggère donc un contrôle majoritaire des concentrations observées par un facteur anthropique.** La projection des individus dans le plan F1/F2 met en évidence les bassins n°23 et 24 (bassins versants urbains) à l'extérieur du nuage de points correspondant aux sites peu ou pas contaminés (Figure IV- 12, B).

- Un troisième groupe correspond à **Hg, Pb et Zn**. Bien que fortement associés à la première composante, ces éléments se rapprochent du second groupe (Figure IV- 12, A). Leurs concentrations pourraient donc résulter de **l'influence conjointe des processus naturels d'érosion des sols et de facteurs anthropiques**.

- La projection des variables dans le plan des facteurs 2 et 3 permet de rapprocher les concentrations en **Cu** des **bassins versants viticoles** (Vi) situés en zone d'**aléa à l'érosion fort** (A5, Figure IV- 12, C). La projection des individus dans le plan F1/F3 permet d'isoler les bassins n°39, 40, 41, 42 et 44 (Figure IV- 12, D). Ces bassins, situés en rive droite au nord de Saint-André-de-Cubzac, présentent les concentrations en Cu les plus importantes. Dans les zones viticoles, l'utilisation importante de sulfate de cuivre (« bouillie bordelaise ») pour ses propriétés antifongiques entraîne une contamination des sols et des cours d'eau (Chaignon et al , 2003 ; Devez et al., 2005 ; Komárek et al., 2010). Cette contamination potentielle des sols associée à une érosion plus importante peut expliquer les fortes concentrations en Cu retrouvées au niveau de ces bassins.

- Dans une moindre mesure, les anomalies en **Cd**, un **aléa à l'érosion moyen** (A4) et les **terrains calcaires** du Crétacé (Cré) semblent présenter une tendance comparable (e.g. bassins n°30, 31 et 32, Figure IV- 12, D). L'association entre Cd et certains minéraux carbonatés dans les environnements naturels a été démontrée (Martin-Garin et al., 2002, 2003 ; Chada et al., 2005). Ainsi pendant la dissolution des carbonates, Cd^{2+} se substituerait à Ca^{2+} pour former $CaCO_3$-$CdCO_3$ ou $CdCO_3$ (Papadopoulos et Rowell, 1988). La distribution des concentrations en **Cd** pourrait être reliée à un **facteur anthropique** et à l'**érosion des terrains calcaires**.

- Enfin, Mo, Mn et U présentent une répartition différente des autres éléments (Figure IV- 12, A). Les résultats obtenus pourraient suggérer une association dominante entre les oxydes de Mn et Mo (Figure IV- 12, C). Ils sont en accord avec les observations réalisées sur des sédiments de la crème de vase échantillonnée en période d'étiage à Bègles en amont de Bordeaux (Audry et al., 2006b). Selon ces auteurs, Mn présente une réactivité plus importante que Fe au niveau des matières en suspension entrant dans l'estuaire. De plus, Mn est décrit comme une phase porteuse importante de Mo dans les sédiments (Morford et Emerson, 1999 ; Schlieker et al., 2001 ; Audry et al., 2006b). L'uranium apparaît isolé des autres éléments (Figure IV- 12, C). Les variations des concentrations en U ne semblent pas pouvoir être expliquées par les paramètres typologiques étudiés.

En conclusion, l'analyse statistique des résultats nous a permis de déterminer des groupes d'éléments influencés par les mêmes processus. La distribution de As, Co, Cr, Ni, Th et V est dominée par les processus naturels d'érosion des roches silicatées du substratum et de transport des particules dans les bassins versants. La distribution de Ag, Cd et Sb semble être reliée à un facteur anthropique avec localement des concentrations très importantes notamment au niveau des bassins urbains et industriels. Ces variations sont à rapprocher de teneurs en carbone organique fortes. Les concentrations en Cd pourraient également être reliées à une association avec des minéraux carbonatés au niveau de bassins versants à dominante agricole situés en rive droite de l'estuaire. Il apparaît que les concentrations en Hg, Pb et Zn reflèteraient l'influence combinée des facteurs naturels d'érosion et de transport des particules et une probable influence d'apports anthropiques. Enfin, à l'exception de Mo, les ETM et Mn ne semblent pas contrôlés par les mêmes processus. Ainsi, les oxy-hydroxydes de Mn

n'apparaissent pas comme des phases porteuses contrôlant la distribution des ETM au niveau de la zone d'étude.

IV.5. Evaluation de la toxicité potentielle du cocktail d'ETM

Les concentrations en ETM mesurées dans les sédiments ont été comparées aux valeurs seuils TEC et PEC pour chacun des éléments étudiés (Figure IV- 9, Figure IV- 10, Figure IV- 11). Comme cela a été réalisé pour les sédiments estuariens, nous avons évalué le potentiel toxique du cocktail constitué par les 8 ETM prioritaires : As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn. Nous avons calculé un indice de toxicité, mean-PEC-Quotient (MacDonald et al., 2000) développé pour les milieux aquatiques d'eau douce.

$$m-PEC-Q = \frac{\sum_{i=1}^{n} (Ci / PECi)}{n}$$ **Equation IV- 1**

Où m-PEC-Q représente le potentiel toxique du sédiment analysé, Ci la concentration de l'élément i dans l'échantillon, PECi la valeur seuil PEC donnée pour l'élément i et n correspond au nombre d'éléments i pris en compte dans le calcul. Il faut souligner que cette équation développée pour les 8 ETM prioritaires et les PCB et HAP sera, dans notre cas, appliquée sans tenir compte de la contamination potentielle en PCB et HAP.

A partir de cet indice une estimation de la toxicité potentielle du sédiment vis-à-vis des organismes aquatiques a été évaluée (Figure IV- 13, MacDonald et al., 2000).

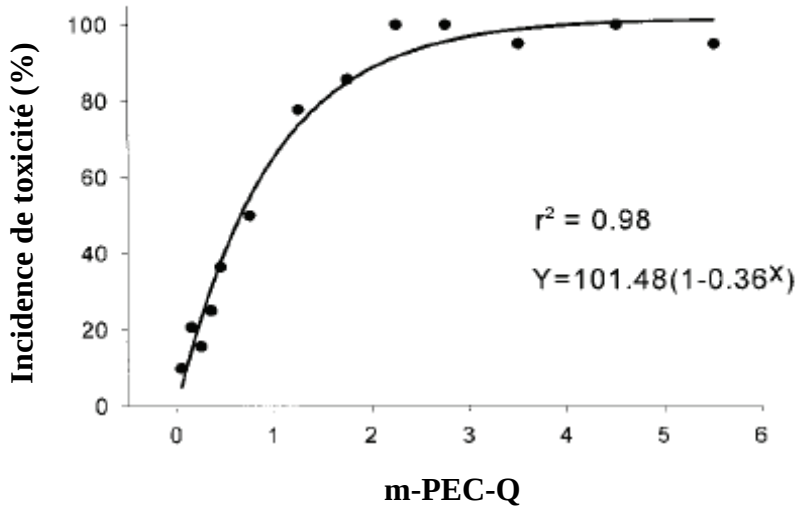


Figure IV- 13: Relation entre le mean-PEC-Quotient et la fréquence d'apparition de signes de toxicité pour les sédiments d'eau douce (d'après MacDonald et al., 2000).

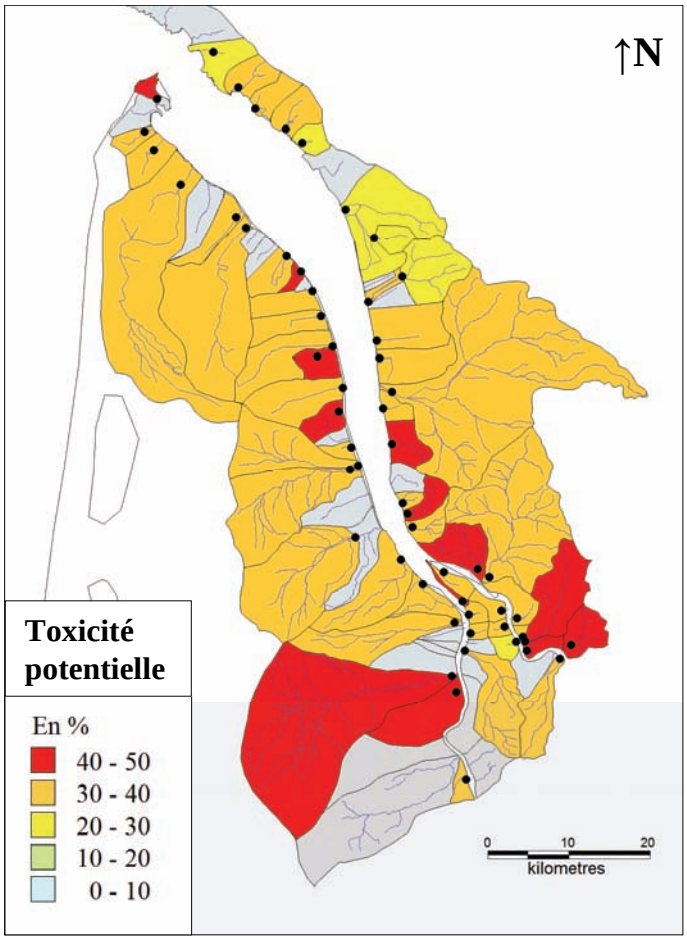


Figure IV- 14: Probabilité d'occurrence d'une toxicité du cocktail des 8 ETM prioritaires envers les organismes aquatiques pour les bassins versants affluents de l'estuaire de la Gironde.

Des probabilités d'apparition d'une toxicité des sédiments vis-à-vis des organismes aquatiques allant jusqu'à plus de 40% sont identifiées pour les bassins versants liés à l'agglomération bordelaise. D'autres bassins versants répartis sur les 2 rives présentent des probabilités de toxicité non négligeable en prenant en compte les concentrations des 8 ETM. Ces résultats sont une indication avant tout qualitative des zones à risques pour lesquelles des études plus approfondies pourraient être envisagées. En effet, nous devons tenir compte du fait que ces indices, bien que repris par de nombreuses études, ont été développés à partir d'analyses de sédiments issus des cours d'eau d'Amérique du Nord. Une analyse toxicologique *in situ* permettrait de déterminer le potentiel toxique réel de ces sédiments. Cependant, la carte réalisée constitue la **première évaluation du potentiel toxique** lié à la présence des **huit ETM prioritaires dans les sédiments** de ces bassins versants.

IV.6. Enrichissement en ETM

Comme nous l'avons précédemment évoqué, l'estimation de facteurs d'enrichissement en ETM est soumise au choix d'un élément normalisant et d'un matériel de référence adéquats. Si l'utilisation de Th comme élément normalisant reste valide (Chapitre III, Masson et al., 2006, Coynel et al., 2007, Kipp et al., 2009), la question du choix du matériel de référence est posée.

IV.6.1. Choix du matériel de référence

Les roches mères locales échantillonnées dans des terrains datés du Maastrichtien (Crétacé supérieur) au Stampien (Oligocène) ont été analysées.

Les concentrations moyennes en ETM obtenues en analysant les calcaires régionaux sont relativement faibles (Tableau IV- 5). Elles varient du dixième de mg/kg à quelques mg/kg. Elles sont inférieures aux concentrations mesurées dans les molasses calcaires constituant la roche mère des bassins versant gascons (N'Guessan et al., 2009). En revanche, ces calcaires régionaux, formés en milieu littoral, présentent pour certains ETM des concentrations du même ordre de grandeur que les roches carbonatées de référence constituant la croûte terrestre (e.g. As, Cr, Cu, Mo, Sb, U et V, Turekian et Wedepohl, 1961). Les concentrations en Ag, Ni, Pb et Zn sont plus faibles que les concentrations des calcaires de référence (Tableau IV- 5).

Tableau IV- 5: Composition en ETM (mg/kg) des calcaires régionaux et comparaison avec d'autres roches calcaires.

	Calcaires régionaux[a]	**Roches mères Gascogne[b]**	**Roches sédimentaires[c]**	**Sédiments marins profonds[c]**
mg/kg	Moyenne ± ET	Molasse	Carbonates	Carbonates
Ag	0,014 ± 0,005	-	0X	0X
As	1,88 ± 1,22	17,2	1	1
Cd	0,480 ± 0,31	0,20	0,035	0X
Co	0,895 ± 0,402	12,2	0,1	7
Cr	7,11 ± 1,59	57,6	11	11
Cu	1,80 ± 1,04	18,0	4	30
Hg	- ± -	-	0,04	0X
Mo	0,407 ± 0,658		0,4	3
Ni	5,87 ± 1,54	26,7	20	30
Pb	2,44 ± 0,74	21,5	9	9
Sb	0,331 ± 0,175	-	0,2	0,15
Th	0,050 ± 0,06	-	1,7	X
U	2,07 ± 1,4	-	2,2	0,X
V	15,5 ± 7,2	-	20	20
Zn	5,75 ± 4	81,0	20	35

a : cette étude; b : N'Guessan et al., 2009; c : Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H. (1961), X :ordre de grandeur estimé.

Ces valeurs relativement faibles posent le problème de leur utilisation pour la détermination du bruit de fond géochimique local. En effet, les roches carbonatées du substratum sont recouvertes en grande partie par des épandages alluviaux notamment dans le Médoc et l'Entre-Deux-Mers. Il s'agit de terrasses édifiées par la Garonne et la Dordogne pendant le Pliocène et le Quaternaire inférieur et moyen (Féral, 1970). Les bassins versants intra-estuariens sont, en partie, développés sur des alluvions issues de l'érosion des massifs montagneux et ayant recouvert les roches mères calcaires du substratum. En conséquence, il apparaît que le matériel d'origine des sédiments prélevés aux exutoires des bassins est constitué par l'érosion des calcaires du substratum et par l'érosion des alluvions détritiques récentes. Afin de valider le choix du matériel de référence, nous avons testé la pertinence des différents matériaux disponibles. Pour cela, nous avons évalué les facteurs d'enrichissement obtenus en utilisant comme matériel de référence : le niveau géochimique de référence du bassin versant de la Gironde (Larrose et al., 2010, e.g. As, Figure IV- 15, A), la moyenne mesurée dans les roches calcaires du substratum (Figure IV- 15, B) et la moyenne mondiale des roches carbonatées (Turekian et Wedepohl, 1961, Figure IV- 15, C).

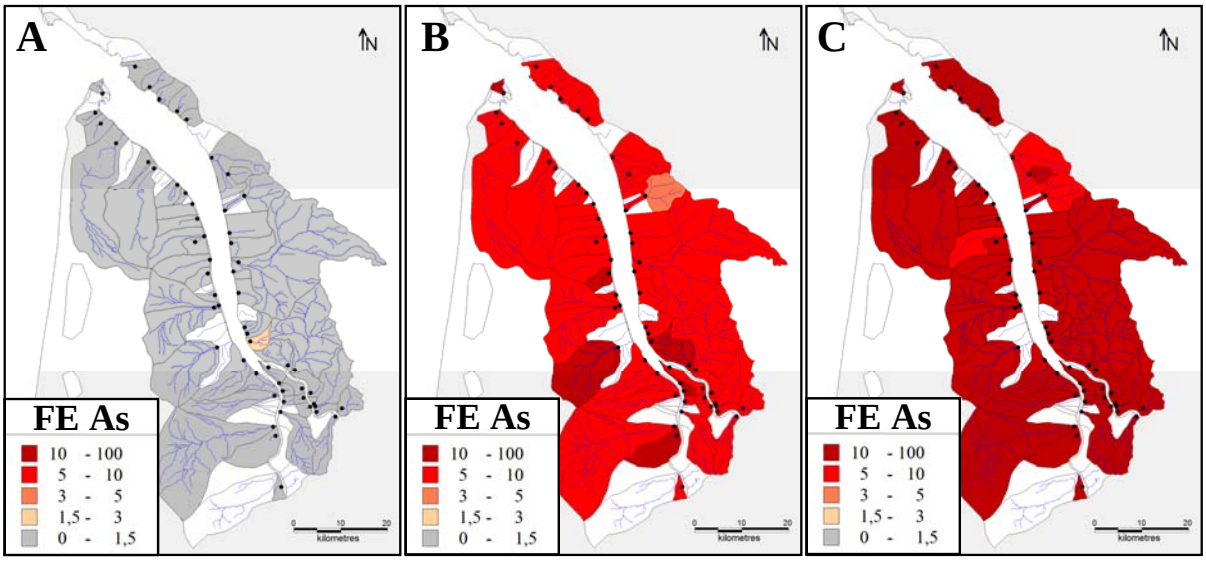


Figure IV- 15 : Comparaison des facteurs d'enrichissement en As obtenus pour différents matériaux de référence. A : niveau géochimique de référence du bassin versant de la Gironde, B : roches calcaires du substratum, C : roches sédimentaires carbonatées (Turekian et Wedepohl, 1961).

L'arsenic a été précédement décrit comme présentant des enrichissements naturels au niveau des roches du bassin versant de la Gironde (Coynel et al., 2009 ; Grosbois et al., 2009). De plus, nous rappellerons que, pour les sédiments des bassins intra-estuariens, nous avons déterminé une origine naturelle lithogénique majoritaire. Il apparaît donc que l'utilisation

d'un matériel de référence ne prenant pas en compte l'ensemble des substratums constituant le socle sur lequel se développe les sols du bassin (Figure IV- 15, B) ou d'un matériel de référence global ne tenant pas compte des spécificités locales des roches mères (Figure IV- 15, C) entraînent une surestimation importante des enrichissements. Ce résultat obtenu pour As, est également observé pour les autres ETM. Ainsi, nous avons testé la normalisation des concentrations en ETM des sédiments par les niveaux géochimiques de référence du bassin versant de la Gironde, les concentrations des roches carbonatées du substratum et de la croûte continentale (Wedepohl, 1995, Figure IV- 16).

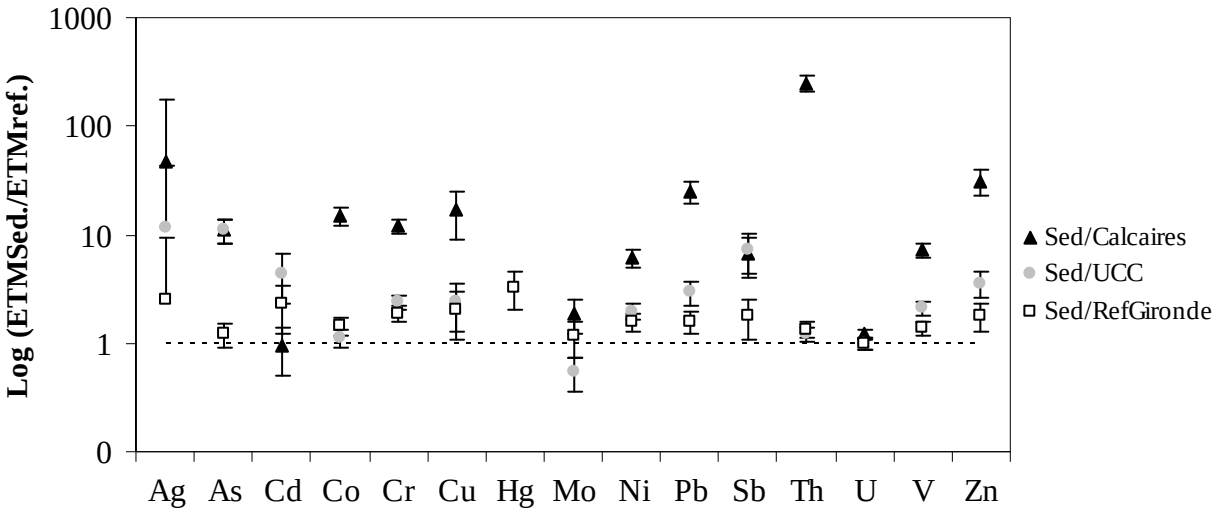


Figure IV- 16 : Normalisation des concentrations en ETM dans les sédiments de la zone d'étude par les concentrations des roches calcaires du substratum (Sed/Calcaires), de la croûte continentale (Sed/UCC) et des niveaux géochimiques de référence de la Gironde (Sed/RefGironde).

La normalisation des concentrations en ETM des sédiments par les concentrations des calcaires locaux et de la croûte continentale induit des anomalies généralement supérieures à celles mises en évidence par l'utilisation des niveaux géochimiques de référence du bassin de la Gironde, et ce, pour une majorité d'éléments (Figure IV- 16). Afin de ne pas surestimer les facteurs d'enrichissement, nous avons donc choisi de garder les concentrations de référence utilisées pour l'analyse des sédiments estuariens (sédiment de la vasière Ouest-Gironde). Ce choix est motivé par l'origine commune des alluvions de comblement des fleuves Garonne, Dordogne, de l'estuaire de la Gironde et des bassins versants intra-estuariens (Féral, 1970).

IV.6.2. Variabilité spatiale des enrichissements en ETM

Afin de faciliter l'analyse des résultats, les facteurs d'enrichissement estimés pour chacun des bassins versants ont été rapportés à la surface du bassin et représentés sous forme de cartographie pour chacun des éléments (Figure IV- 17). L'utilisation d'un matériel de référence local, nous permet de déterminer différentes classes d'enrichissement (Soto-Jiménez et Páez-Osuna, 2000 ; Roussiez et al., 2005) :

- FE<1,5 : pas d'enrichissement
- 1,5<FE<3 : enrichissement mineur
- 3<FE<5 : enrichissement modéré
- 5<FE<10 : enrichissement fort
- FE>10 : enrichissement sévère.

- Les éléments présentant des **enrichissements nuls** sur l'ensemble de la zone d'étude sont **As, Ni, U et V** (Figure IV- 17). Ce résultat est cohérent avec les observations précédement réalisées. Ces éléments sont d'origine lithogénique, la source majoritaire de ces ETM dans le milieu est l'érosion et le transport des particules des sols.

- Principalement associés aux éléments d'origine lithogénique, **Co, Cr, Mo et Pb** peuvent présenter localement des **enrichissements mineurs** (Figure IV- 17). Nous pouvons noter que les bassins associés à l'agglomération bordelaise présentent systématiquement un enrichissement pour ces éléments (BVn°22 et 23, Figure IV- 17). Les activités développées au niveau de l'agglomération bordelaise pourraient donc contribuer à une augmentation des concentrations de ces éléments dans le milieu naturel à l'origine des enrichissements observés. Des observations comparables ont été rapportées pour des bassins versants urbains et industriels du Royaume-Uni pour Cr, Mo et Pb (Neal et Davies, 2003) ainsi que pour la ville de Paris (Ayrault et al., 2010).

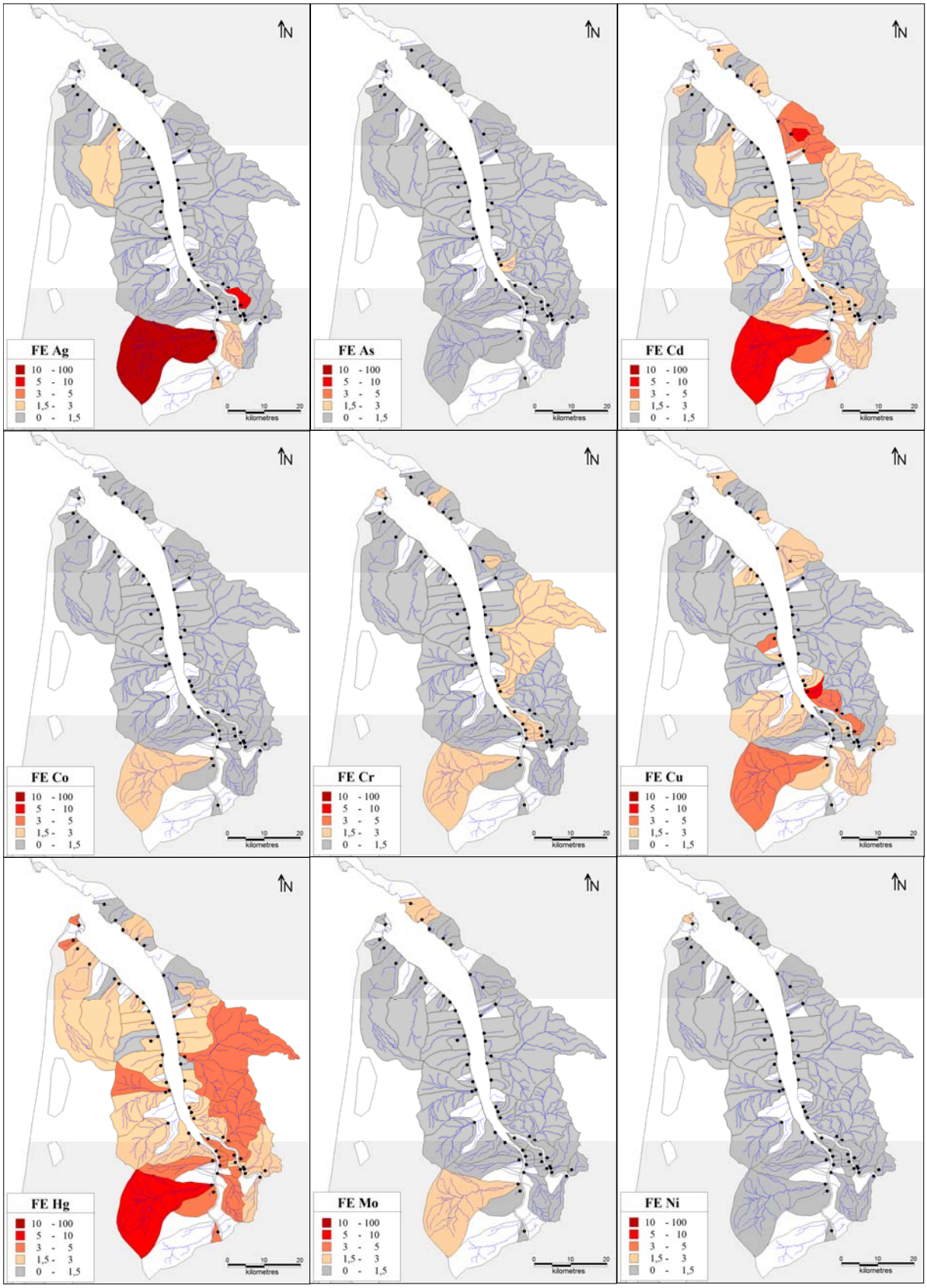


Figure IV- 17: Facteurs d'enrichissement en ETM pour les bassins versants intra-estuariens.

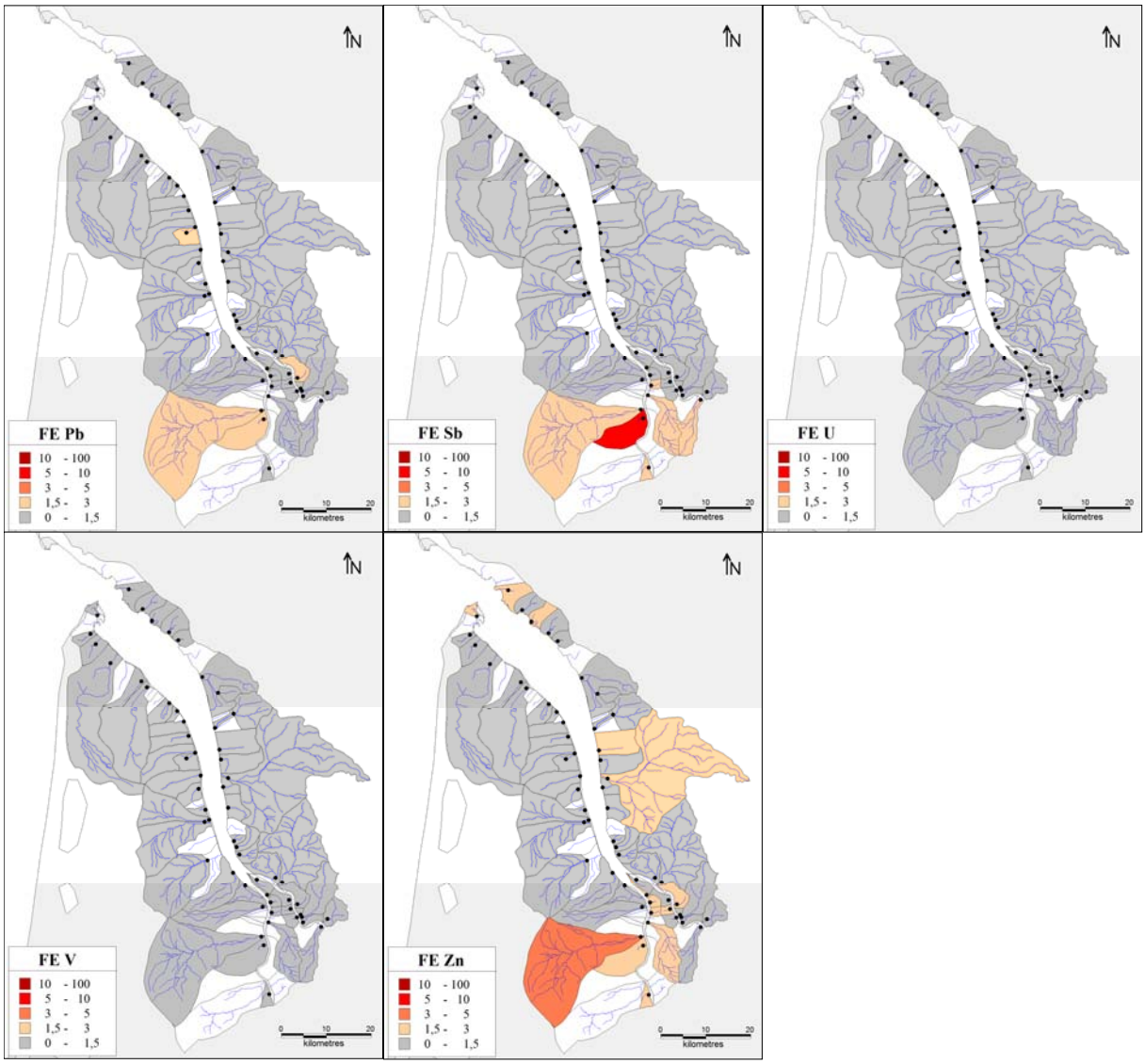


Figure IV- 17 suite: Facteurs d'enrichissement en ETM pour les bassins versants intra-estuariens.

- Le **Cd, Cu, Hg, Sb et Zn** présentent des **enrichissements modérés à forts**. Ces éléments sont couramment décrits comme des traceurs des activités urbaines et industrielles (Liebens, 2002 ; Sternbeck et al., 2002 ; Horowitz, 2009 ; Ayrault et al., 2010). Le **cadmium** présente un enrichissement modéré au niveau des bassins versants du nord de la rive droite et de l'agglomération bordelaise (Figure IV- 17). Si les activités urbaines et industrielles peuvent expliquer les enrichissements en Cd au sud de la zone d'étude, la faible urbanisation des autres bassins impose l'existence d'autres sources de Cd. Les bassins situés au nord de la rive droite sont majoritairement agricoles et développés sur des terrains calcaires. Nous avons déjà évoqué l'influence potentielle de la dissolution des terrains calcaires enrichis en carbonates sur les concentrations en Cd (Chapitre IV.IV.4). La fertilisation minérale des parcelles agricoles pourrait également être à l'origine d'apports conséquent en Cd comme cela a pu être démontré pour les sols agricoles du Royaume-Uni (Nicholson et al., 2003). Une analyse géochimique des fertilisants minéraux et organiques utilisés dans la région Midi-Pyrénées a mis en évidence des concentrations fortes en Cd dans les fertilisants phosphatés (>10 mg/kg, Tableau IV- 6, Bur, 2008). Ces composés constituent la première source en As, Cd et Cr apportés aux sols agricoles de cette région (Bur, 2008). Ils pourraient également contribuer aux enrichissements en Cd observés pour les bassins versants de notre étude.

Tableau IV- 6 : Concentrations en ETM dans les fertilisants minéraux apportés aux sols en Midi-Pyrénées (d'après Bur, 2008).

	As	**Cd**	**Cr**	**Cu**	**Mo**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
Fertilisation minérale en mg/kg								
N	0,1	0,7	6,5	5,8	0,6	1,0	0,6	1,7
P	8,6	14,7	149,4	21,9	14,5	18,7	137,3	208,4
K	0,5	0,1	1,7	3,9	2,4	1,6	1,5	14,6
PK	6,1	6,9	85,8	22,6	5,0	20,5	2,0	181,9
NP	15,8	14,2	199,3	26,9		27,6	1,6	230,7
NK, NPK	5,7	6,2	84,4	16,9	5,3	14,4	2,5	124,8

- Dans le cas de **Cu**, les enrichissements les plus importants sont observés en rive droite, BV n°41, 42 et 44 avec respectivement des enrichissements atteignant 6,4 ; 3,2 et 3,4. Ces valeurs sont à relier à l'occupation des sols à dominante viticole de ces bassins avec respectivement 73%, 82% et 48% de leur surface plantée en vigne. Comme cela a été évoqué précédemment, l'utilisation massive de sulfate de cuivre entraîne une contamination forte des sols (Chaignon et al , 2003 ; Devez et al., 2005 ; Komárek et al., 2010). En zone d'aléa à l'érosion fort, les particules de sols vont être exportées plus facilement vers les cours d'eau.

Ainsi, les concentrations en Cu mesurées à l'exutoire de ces trois bassins varient de 72,3 mg/kg à 105 mg/kg (>IP90%).

- L'**antimoine** présente des enrichissements mineurs au sud de la zone d'étude (Figure IV- 17). Un bassin est fortement enrichi, le BVn°23. Des contaminations en Sb sont fréquemment retrouvées au niveau des zones urbaines. Cet élément est issu de l'usure des freins et des émissions des moteurs des véhicules lourds (Meland et al., 2010 ; Sternberck et al., 2002 ; Thorpe et Harrisson, 2008).

- Le **zinc** présente un facteur d'enrichissement maximal au niveau du bassin n°22. L'origine de l'enrichissement observé peut être relié aux rejets urbains, généralement fortement contaminés en Zn (émissions des moteurs, fuites de lubrifiants, usure des pneumatiques, usure du revêtement des routes, Brown et Peake, 2006 ; Buggy et Tobin, 2008 ; Meland et al., 2010) ou à l'usure des toitures (Gromaire et al., 2002).

- Le **mercure** est l'élément qui présente le plus fréquemment un enrichissement pour l'ensemble de la zone d'étude, cette observation peut être reliée à la concentration très faible en Hg dans les sédiments de référence (0,048 mg/kg) en comparaison aux valeurs mesurées pour la zone d'étude entraînant alors une surestimation de l'enrichissement. Cependant, nous pouvons noter que les enrichissements les plus importants sont localisés au sud de la zone d'étude incluant la rive gauche, la rive droite et le Bec d'Ambès (Figure IV- 17). Plusieurs études ont montré que les fumées d'incinération des déchets ménagers étaient des vecteurs de Hg vers l'atmosphère (Van Velzen et al., 2002 ; Engstrom et al., 2007). Entre 2007 et 2009, la quantité de Hg rejeté dans les gaz émis par l'incinération des déchets de la ville de Bordeaux varie de <0,003 à 0,058 mg/Nm^3 (soit à 0°C et 1 bar de pression, ASTRIA, 2010). La mesure réalisée le 25/09/2007 est supérieure à la limite maximale autorisée de 0,05 mg/Nm^3. Selon l'exploitant du site, cette valeur correspond à un pic de concentration temporaire, les mesures suivantes apparaissent inférieures à la limite maximale autorisée. De plus, Engstrom et al. (2007) ont montré que Hg émis par des sources anthropiques, et notamment au niveau de bassins versants urbains, va se redéposer à proximité de la source d'émission. En conséquence, les enrichissements observés en Hg au sud de la zone d'étude pourraient refléter les activités de l'usine d'incinération des déchets ménagers de la ville de Bordeaux.

- L'**argent** atteint un **enrichissement qualifié de sévère** au niveau de l'agglomération bordelaise (FE>10, BVn°22 et 23, Figure IV- 17). Les concentrations mesurées au niveau des sédiments sont très importantes, respectivement 4,90 et 12,8 mg/kg. Ce résultat peut être expliqué par l'utilisation grandissante de Ag dans l'industrie (joaillerie, photographie, médecine, Eckelman et Graedel, 2007 ; Choi et al., 2008, Johnston et al., 2010). De plus, les

rejets directs de Ag dans l'environnement due à son utilisation comme agent antimicrobien pour les bandages, les vêtements et le traitement de l'eau sont en constante augmentation et restent, à l'heure actuelle, difficiles à quantifier (Eckelman et Graedel, 2007).

En conclusion, ces résultats nous permettent de déterminer la signature géochimique de la contamination en ETM de l'agglomération bordelaise. Elle est principalement associée aux éléments **Ag, Cd, Cu, Hg, Sb et Zn**. Ces éléments constituent les **traceurs urbains** de l'impact de la ville sur les milieux aquatiques. L'association des mêmes éléments est retrouvé pour les bassins versants caractérisés par une occupation des sols majoritairement urbaine et industrielle et par des densités de population élevées (Pensacola, USA, Liebens, 2002 ; USA, Horowitz et al., 2009). Une distinction peut être réalisée entre les éléments essentiellement issus des infrastructures routières : **Cd, Cu, Sb, Pb et Zn** connus pour être des **traceurs du trafic urbain** (Sternbeck et al., 2002) et les éléments présentant plusieurs sources potentielles : Hg : traceur des activités d'incinération des déchets ménagers (Van Velzen et al., 2002 ; Engstrom et al., 2007) et Zn : traceur de l'usure des toitures (Gromaire et al., 2002). Pour Ag, les résultats obtenus dans le cadre de notre étude pourraient être rapprochés d'une étude récente de la composition géochimique des particules atmosphériques de la ville de Paris (Ayrault et al., 2010). Selon ces auteurs, bien que les concentrations en Ag mesurées au niveau des particules atmosphériques soient fortes et que les enrichissements soient importants, aucune corrélation significative n'a pu être établie entre les concentrations en Ag et les concentrations des traceurs du trafic urbain (Cd, Cu, Cr, Pb ou Zn, Ayrault et al., 2010). L'argent constitue donc un traceur des activités urbaines mais n'apparaît pas relié au trafic routier. Une étude récente a estimé des apports en Ag à la Garonne via les effluents urbains de la ville de Bordeaux à 0,020-0,027 t/an (Lanceleur et al., sous presse).

IV.7. Estimation de la contribution anthropique aux enrichissements en ETM

A partir des analyses réalisées, nous avons pu, dans un premier temps, estimer les enrichissements en ETM pour les différents bassins et, dans un second temps, rapprocher les enrichissements observés pour certains éléments des activités anthropiques liées au bassin versant. Dans ce paragraphe, nous allons évaluer la contribution des activités anthropiques aux concentrations mesurées à partir de l'équation ci-dessous :

$$\%ETM_{anthropique} = \frac{[ETM]_{Ech.} - [Th]_{Ech.} \times \frac{[ETM]_{ref.}}{[Th]_{ref.}} \times 1{,}3}{[ETM]_{Ech.}} \times 100$$

Avec [ETM] : la concentration de l'élément considéré en mg/kg et [Th] : la concentration en Th (élément normalisant) en mg/kg dans l'échantillon (Ech.) ou le matériel de référence (ref., Sédiments de la Grande Vasière Ouest Gironde).

Le facteur correctif de 1,3 nous permet de tenir compte de la variabilité naturelle des concentrations en ETM inhérente à la composition minéralogique de l'échantillon. Il correspond au seuil en-dessous duquel les enrichissements sont considérés comme nuls (Soto-Jiménez et Páez-Osuna, 2000 ; Roussiez et al., 2005). L'utilisation d'un sédiment de référence de milieu marin peut entraîner une surestimation des facteurs d'enrichissements, principalement pour Ag et Cd. En effet, ces éléments sont soumis à des processus de désorption importants dans le gradient de salinité, **l'enrichissement estimé correspond donc à la part du métal apportée par les activités humaines additionné de la part remobilisable en conditions salées.**

Les résultats obtenus à partir de cette équation mettent en évidence des contributions anthropiques relativement faibles à l'échelle de la zone d'étude (Figure IV- 18).

- Les éléments présentant des contributions anthropiques nulles pour l'ensemble des bassins n'ont pas été représentés (U et V).

- Les éléments dont les concentrations sont liés aux processus naturels d'érosion des sols présentent logiquement peu de sites où les contributions anthropiques sont fortes (As, Co, Ni).

- Les éléments présentant des apports anthropiques sur l'ensemble de la zone d'étude sont Cr (contribution anthropique moyenne=9%), Zn (13%), Cu (25%), Cd (30%) et Hg (48%).

- Les bassins versants présentant les contributions anthropiques les plus importantes sont les bassins liés à l'agglomération bordelaise, BV n°22, 23 et 24. Les contributions estimées atteignent 97% pour Ag, 80% pour Cd, 79% pour Hg, 76% pour Sb et 59% pour Zn. Bien que la part anthropique pour Cu retrouvé sur les bassins urbains soit forte (57%), le maximum est atteint pour le bassin versant n°41 (viticole) avec 80% de Cu anthropique.

- La forte contribution anthropique observée pour Cd peut être reliée à la référence utilisée (sédiment marin). Les fractions obtenues correspondent alors à une fraction mobilisable lors de l'expulsion des particules vers l'estuaire puis, à terme, vers la zone

littorale. Nous mettons donc en évidence un potentiel de relargage qui atteint 80% de la concentration mesurée.

- Cette observation est également réalisé dans le cas de Hg. Une part de la contamination anthropique estimée pourrait cependant être reliée à la pollution associée à l'incinération des déchets ménagers de la ville de Bordeaux.

En conclusion, l'analyse des concentrations réalisée dans ce paragraphe nous a permis de mettre en évidence des contributions anthropiques allant jusqu'à 97% de la concentration mesurée. Cette fraction concerne Ag, élément hautement toxique connu pour être un traceur des activités urbaines (Sañudo-Wilhelmy et Flegal, 1992). Pour Cu, la contribution anthropique la plus forte (80%) concerne un bassin versant viticole. Enfin, dans le cas de Cd, l'estimation réalisée met en évidence la forte réactivité des particules issues des bassins versants urbains avec des potentiels de relargage atteignant 80%.

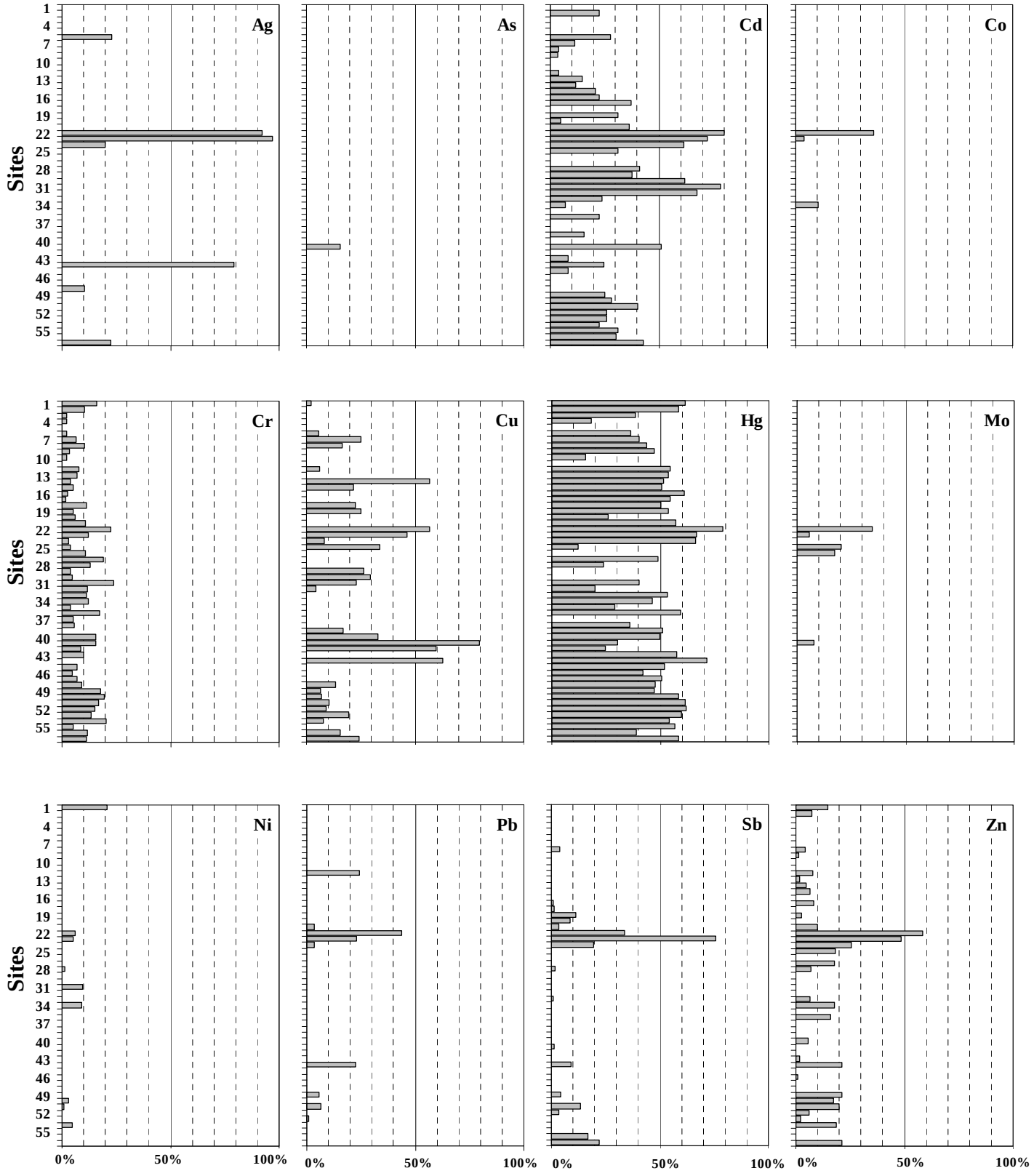


Figure IV- 18 : Contributions anthropiques en % aux enrichissements en ETM mesurés sur les bassins versants intra-estuariens.

V. Impact de l'agglomération bordelaise sur la qualité des cours d'eau péri-urbains

V.1. Zone d'étude : l'Eau Bourde et la Jalle de Blanquefort

Suite à la contamination polymétallique mise en évidence au niveau des bassins versants proches de l'agglomération bordelaise, une étude plus approfondie de deux cours d'eau : l'Eau Bourde et la Jalle de Blanquefort a été réalisée (Figure IV- 19). Ces cours d'eau correspondent aux exutoires n°22, 23 et 24 de la précédente campagne (Figure IV- 1, A). Ils constituent les derniers cours d'eau à surface libre avant l'agglomération au niveau de laquelle toutes les eaux sont récupérées et canalisées avant de rejoindre le réseau de collecte d'eau de la ville de Bordeaux.

Siuée au sud de l'agglomération bordelaise, **l'Eau Bourde** prend sa source en amont de la ville de Cestas. Elle traverse les villes de Gradignan, Villenave d'Ornon et Bègles avant de jeter dans la Garonne au niveau de la station EB3 (Figure IV- 19).

La Jalle de Blanquefort prend sa source en amont des villes de Martignas-sur-Jalles et de Saint-Médard-en-Jalles. Son cours principal traverse les villes de Saint-Médard-en-Jalles, Le Haillan, Le Taillan-Médoc, Eysines et Blanquefort. Au niveau de la ville d'Eysines, le cours principal se scinde en 3. Les stations JB3, JB4 et JB5 sont situées au même niveau sur des cours d'eau alimentés par la Jalle de Blanquefort (Figure IV- 19). Le cours d'eau secondaire nord passe près de Blanquefort et se jette dans la Garonne au niveau de la station JB6. Le cours secondaire sud alimente la zone naturelle de Bruges et rejoint la Garonne au niveau de la station JB7 (Figure IV- 19).

Des prélèvements de sédiments ont été effectués sur deux profils longitudinaux de l'amont des cours d'eau jusqu'à la Garonne (Figure IV- 19). Ces prélèvements ont été réalisés le 5 février 2010 pendant une période de précipitations importantes. Les échantillons ont subi les étapes de conditionnement et d'analyses précédemment citées (Chapitre IV.II.2).

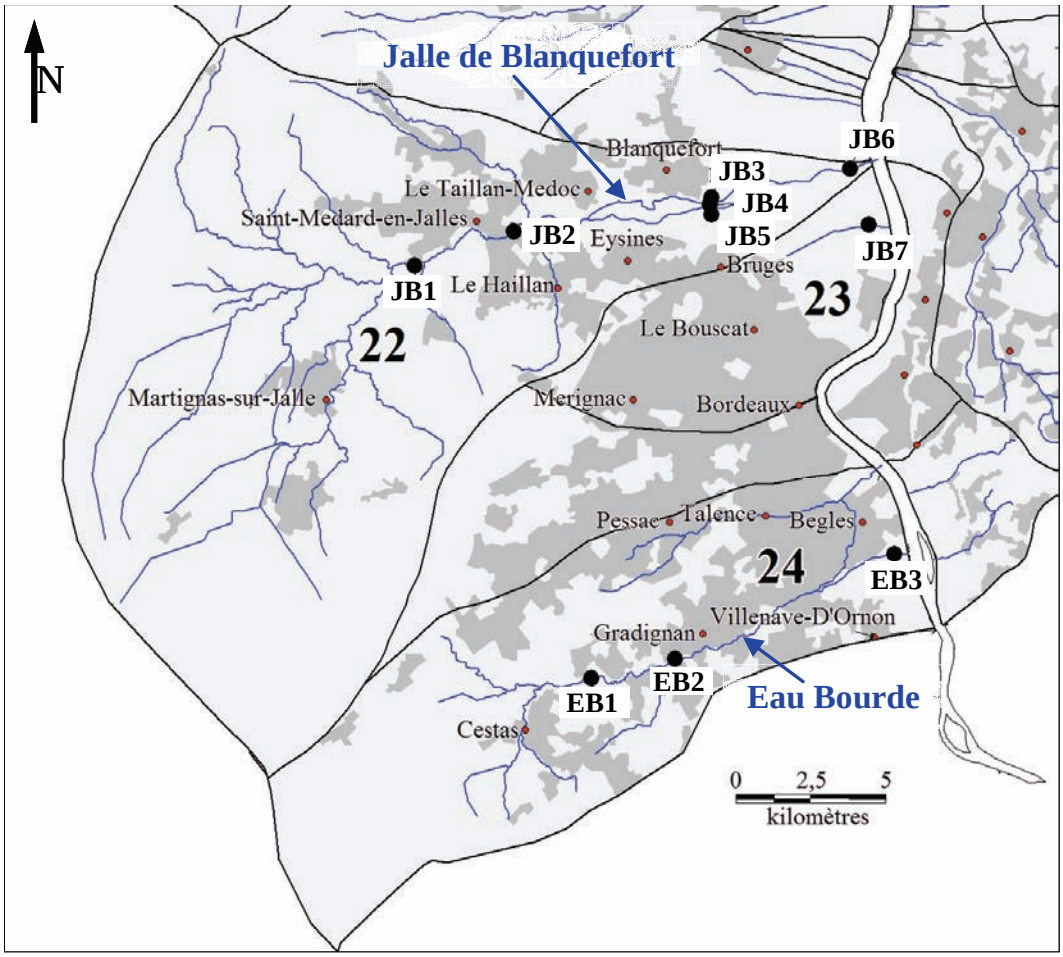


Figure IV- 19 : Profils longitudinaux sur la Jalle de Blanquefort (JB) et sur l'Eau Bourde (EB), localisation des villes.

V.2. Concentrations des ETM sur les cours d'eau péri-urbains

Les concentrations en ETM particulaires mesurées sur **l'Eau Bourde** sont comprises dans la gamme de variation des concentrations mesurées sur les bassins versants intra-estuariens pour Ag, As, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Th, V et Zn (Tableau IV- 7). Les concentrations maximales en **Cd** (EB2=3,55 mg/kg) et en **U** (EB3=5,49 mg/kg) sont supérieures aux concentrations maximales mesurées sur les bassins intra-estuariens.

L'analyse de l'évolution spatiale des concentrations en ETM met en évidence des concentrations plus importantes au niveau de la station EB2 pour l'ensemble des éléments à l'exception de Cr, Ni, Th, U et V (Figure IV- 20).

Tableau IV- 7 : Concentrations en ETM en mg/kg mesurées sur les cours d'eau de l'agglomération bordelaise et facteurs d'enrichissement (les valeurs >3 correspondant à des enrichissements modérés à sévères sont grisées).

	Distance	Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Hg	Ni	Pb	Sb	Th	U	V	Zn
	km	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Eau Bourde																
EB1	**0**	0,754	19,4	0,644	12,0	73,2	28,2	0,686	0,096	30,9	49,7	2,07	12,3	2,88	91,9	174
EB2	**3,37**	0,950	23,5	3,55	13,9	62,8	47,3	1,59	0,198	22,1	57,1	2,56	9,68	3,41	79,0	389
EB3	**12,38**	0,291	16,7	0,383	8,67	51,6	25,1	1,15	0,152	26,9	41,7	1,78	8,01	5,49	75,1	81,8
Jalle de Blanquefort																
JB1	**0**	1,56	22,7	1,13	20,5	57,6	27,0	1,43	0,157	20,7	58,1	2,12	9,08	4,46	89,8	166
JB2	**3,96**	13,9	21,2	2,12	19,6	60,4	43,0	1,38	0,245	21,3	67,5	2,46	8,33	3,71	76,8	252
JB3	**11,6**	0,674	12,5	0,632	14,1	97,5	33,0	0,889	0,11	42,7	46,6	2,10	14,5	4,10	137	165
JB4	**11,6**	4,71	16,0	1,66	21,2	82,5	78,7	1,30	0,319	33,0	96,1	2,92	10,6	3,30	91,7	345
JB5	**11,4**	8,08	16,6	2,26	23,4	78,0	84,1	1,72	0,387	32,1	106	3,70	9,58	4,35	87,2	376
JB6	**16,7**	1,13	19,7	0,745	14,3	88,9	35,8	0,896	0,155	39,9	62,7	2,34	12,9	2,88	122	211
JB7	**18**	1,52	26,5	0,909	15,3	86,2	38,4	0,943	0,268	44,1	81,5	2,85	13,5	2,76	122	239
BV intra-estuariens																
n=57 Moyenne		0,651	22,0	0,454	13,2	83,7	34,1	0,756	0,159	36,5	49,7	2,24	12,5	2,50	112	187
Min-Max		0,142 - 12,8	7,70 - 30,7	0,121 - 1,49	6,95 - 21,7	48,4 - 105	16,6 - 105	0,202 - 1,53	0,033 - 0,342	20,7 - 56,2	24,8 - 85,6	0,927 - 8,27	7,20 - 16,6	1,62 - 3,37	61,6 - 141	84,3 - 384
Facteurs d'enrichissement																
EB1		2,3	0,8	2,5	1,0	1,3	1,3	1,5	0,8	1,0	1,2	1,3	-	0,9	0,9	1,3
EB2		3,6	1,3	17,6	1,5	1,4	2,8	4,0	2,3	0,9	1,7	2,0	-	1,3	0,9	3,6
EB3		1,3	1,1	2,3	1,1	1,4	1,8	3,7	2,0	1,4	1,5	1,7	-	2,5	1,1	0,9
JB1		6,3	1,3	5,9	2,3	1,3	1,7	3,4	2,2	0,9	1,9	1,7	-	1,8	1,1	1,6
JB2		60,9	1,3	12,2	2,4	1,5	2,9	5,7	2,4	1,0	2,4	2,2	-	1,6	1,1	2,7
JB3		1,7	0,5	2,1	1,0	1,4	1,3	1,5	0,9	1,2	0,9	1,1	-	1,0	1,1	1,0
JB4		16,2	0,8	7,5	2,0	1,6	4,2	5,9	1,7	1,3	2,7	2,0	-	1,1	1,0	2,9
JB5		30,9	0,9	11,3	2,5	1,7	4,9	7,9	2,6	1,4	3,3	2,9	-	1,7	1,0	3,5
JB6		3,2	0,8	2,8	1,1	1,5	1,6	2,4	1,0	1,3	1,4	1,4	-	0,8	1,1	1,5
JB7		4,1	1,0	3,2	1,2	1,4	1,6	3,9	1,0	1,3	1,8	1,6	-	0,8	1,0	1,6

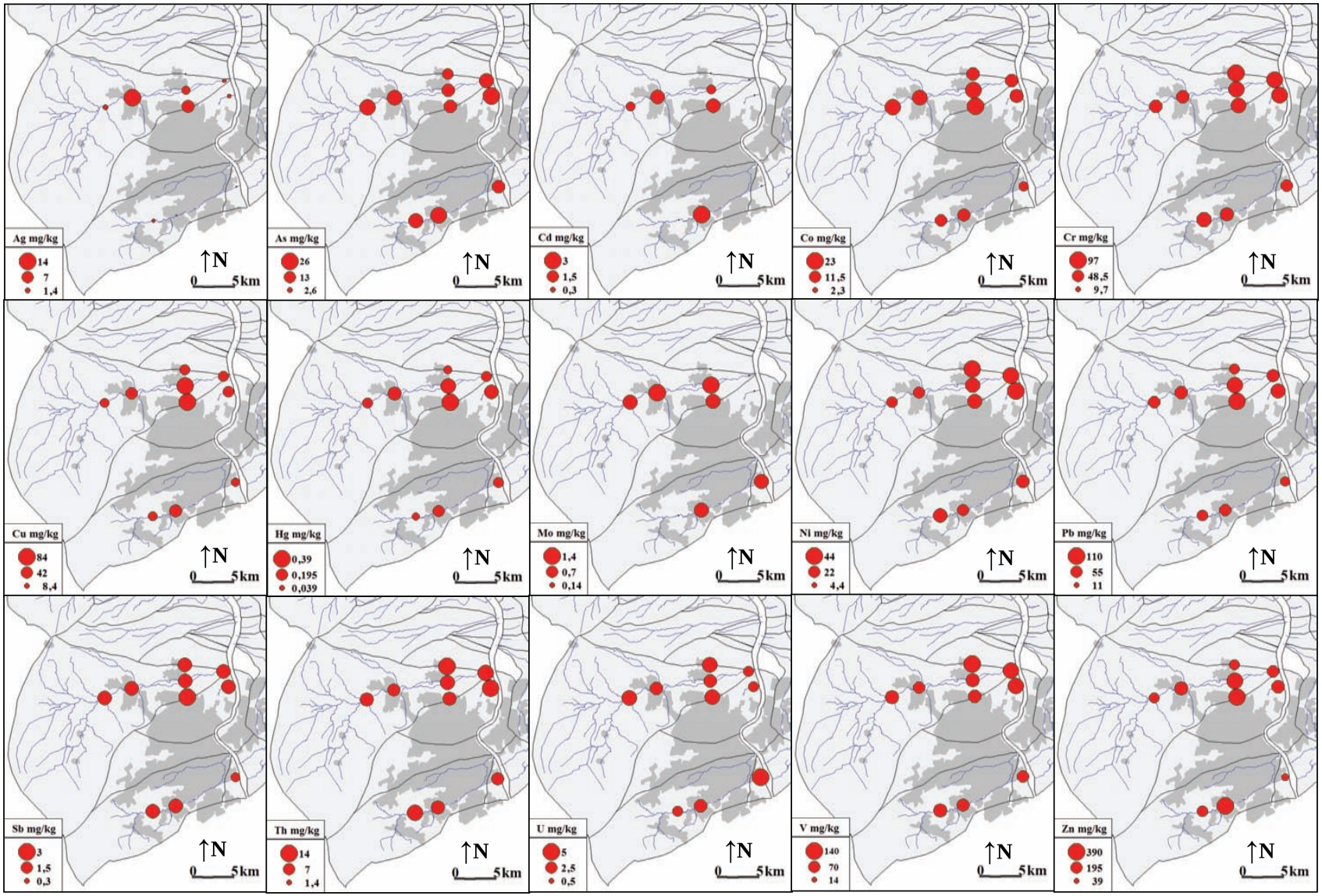


Figure IV- 20 : Evolution spatiale des concentrations en ETM en mg/kg dans les sédiments de l'Eau Bourde et de la Jalle de Blanquefort en février 2010.

Les concentrations en ETM mesurées sur la **Jalle de Blanquefort** sont comprises dans la gamme de variation des concentrations mesurées sur les bassins versants intra-estuariens pour As, Cr, Cu, Ni, Sb, Th, V et Zn (Tableau IV- 7). Les concentrations maximales en **Ag** (JB2=13,6 mg/kg), **Cd** (JB5=2,26 mg/kg), **Co** (JB5=23,4 mg/kg), **Pb** (JB5=106 mg/kg) et **U** (JB1=4,46 mg/kg) sont supérieures aux concentrations maximales mesurées sur les bassins intra-estuariens.

Afin de garder une bonne lisibilité, les figurés correspondant aux stations JB3, JB4 et JB5 ont été éloignés du cours d'eau (Figure IV- 20). La concentration la plus importante en Ag est mesurée pour la station JB2 en aval de la ville de Saint-Médard-en-Jalles. Les autres ETM présentent des concentrations maximales pour la station JB5 située au niveau de Blanquefort (Figure IV- 20).

Dans le paragraphe suivant, l'analyse des concentrations en ETM via l'estimation de facteurs d'enrichissement va nous permettre de supprimer l'artefact dû à la granulométrie des échantillons afin de discuter des niveaux de contamination en ETM et de l'origine des ETM sur les deux bassins.

V.3. Facteurs d'enrichissement et origine des anomalies

Les facteurs d'enrichissements en ETM ont été calculés de la même manière que pour les bassins intra-estuariens (Tableau IV- 7). L'ensemble des éléments analysés à l'exception de As, Ni et V présentent sur une ou plusieurs stations des facteurs d'enrichissement mineurs (>1,5, Tableau IV- 7). Des enrichissements modérés à sévères sont observés pour Ag, Cd, Cu, Mo, Pb et Zn, notamment au niveau des points EB2 sur l'Eau Bourde et JB2, JB4 et JB5 sur la Jalle de Blanquefort (Figure IV- 21). Nous pouvons noter l'absence d'enrichissement notable en Sb (FE<3) alors que cet élément apparaît très lié au groupe des traceurs urbains (cf paragraphe III.5). En revanche, des enrichissements en Mo sont observés sur l'ensemble de la Jalle de Blanquefort ainsi qu'au niveau des stations aval de l'Eau Bourde (EB2 et EB3). Ces résultats peuvent être rapprochés des contributions anthropiques détectées au niveau des bassins versants urbains (paragraphe III.6) et des observations réalisées par Masson (communication personnelle). Cet auteur a émis l'hypothèse d'une source anthropique de Mo dissous au niveau de l'agglomération bordelaise équivalente à 45-90 % du flux de Mo dissous annuel de la Garonne. Les enrichissements retrouvés au niveau des sédiments de fond de la

Jalle de Blanquefort et de l'Eau Bourde semblent valider l'hypothèse d'une source importante de Mo au niveau de la ville de Bordeaux.

Au niveau de la Jalle de Blanquefort, l'enrichissement en Ag est sévère (FE>60, station JB2, Figure IV- 21). Le tributaire correspondant à la station JB5 est le plus impacté (FE>30). Ainsi, Ag présente des concentrations maximales ~40 fois supérieures aux concentrations moyennes observées sur l'ensemble des bassins intra-estuariens et sur les sédiments de l'estuaire. De plus, les concentrations mesurées en février 2009 lors de la première campagne de terrain au niveau des points JB6 et JB7 étaient respectivement de 4,90 mg/kg et 12,8 mg/kg ce qui pourrait suggérer une contamination chronique du cours d'eau. Les concentrations plus faibles mesurées en février 2010 seraient alors reliées à une dilution des particules due à la pluviométrie importante avant et pendant la période d'échantillonnage.

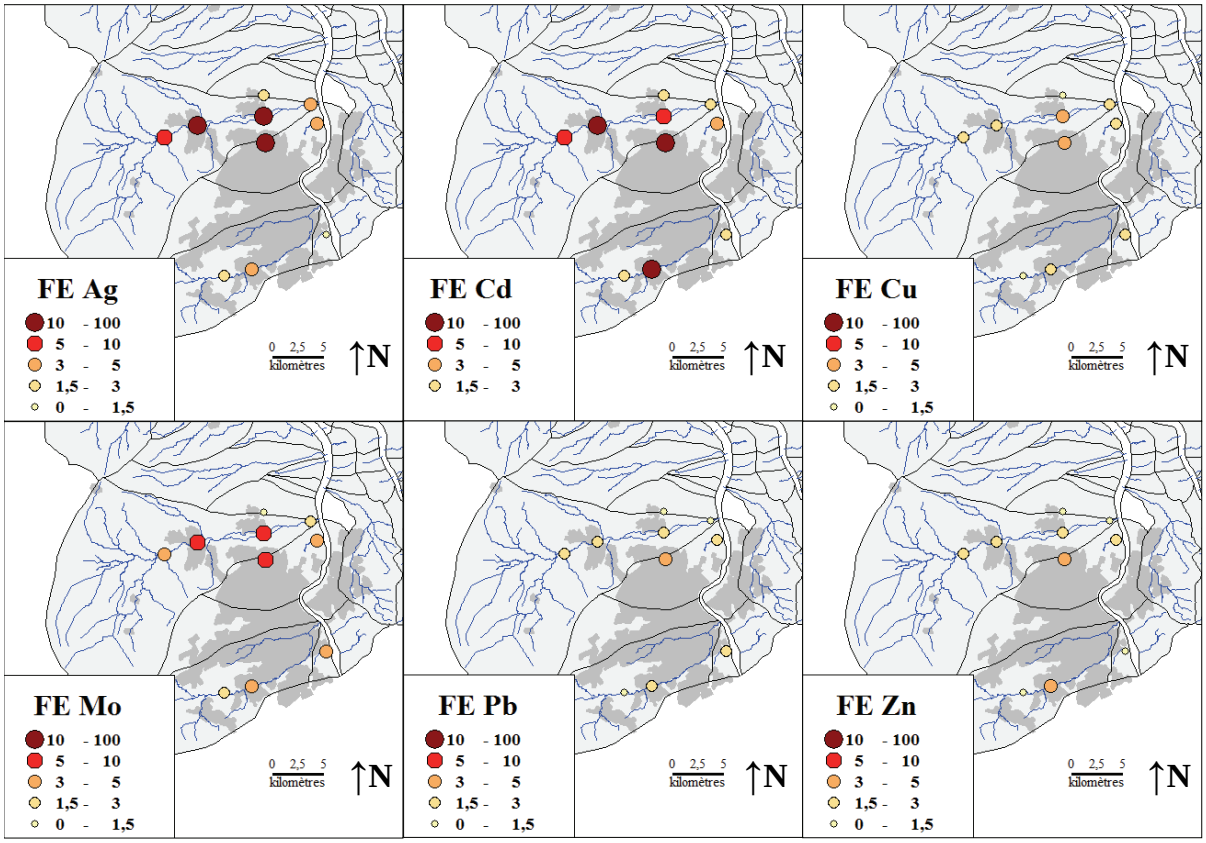


Figure IV- 21 : Facteurs d'enrichissement en Ag, Cd, Cu, Mo, Pb et Zn mesurés dans les sédiments de l'Eau Bourde et de la Jalle de Blanquefort en février 2010. Pour des raisons de lisibilité, la position des figurés correspondant aux stations JB3, JB4 et JB5 a été modifiée.

Au niveau le plus aval, proche de la confluence avec la Garonne (stations JB6 et JB7), des enrichissements sont encore notés en Ag, Cd et Hg. Il apparaît donc que la contamination observée su niveau du bassin versant de la Jalle de Blanquefort est issue de l'amont du bassin (13 km en amont de la Garonne) dans la zone de Saint-Médard-en-Jalles (Figure IV- 19).

Une cartographie des sources de contamination potentielles basée sur les informations issues de la base de données BASIAS sur les sols et sites pollués de France (BRGM) nous a permis de détecter les sources potentielles pouvant expliquer les enrichissements observés en ETM (Figure IV- 22). Sur cette carte sont reportées l'ensemble des points d'activités potentiellement émettrices d'ETM.

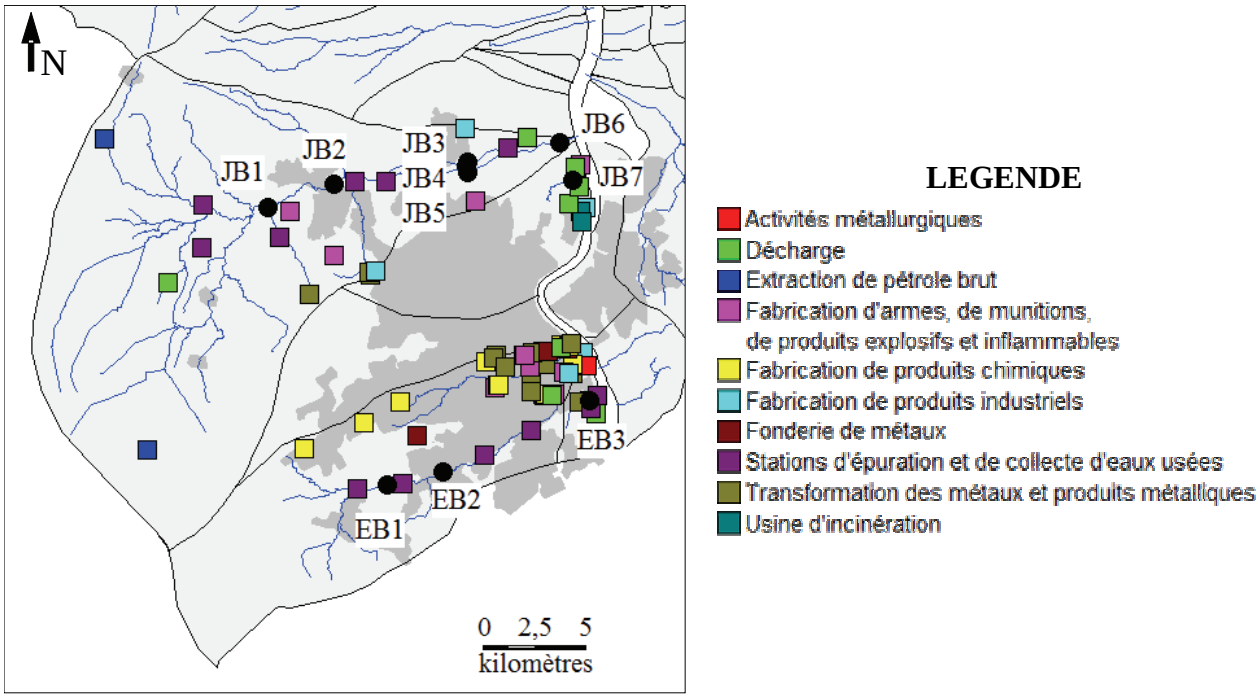


Figure IV- 22 : Localisation des principales activités potentiellement émettrices des ETM au niveau de l'Eau Bourde et de la Jalle de Blanquefort (données BASIAS, BRGM et Lyonnaise des Eaux, 2010).

Il apparaît que l'Eau Bourde et la Jalle de Blanquefort sont jallonées de stations collectrices des eaux usées qui, en cas de fortes précipitations lorsque le niveau de surverse est atteint, sont susceptibles de rejeter les eaux collectées directement dans le cours d'eau (Figure IV- 22). Cette source potentielle de contamination peut être à l'origine d'apports anthropiques en ETM. Elle ne peut cependant pas expliquer l'évolution des concentrations en

Ag mesurées sur la Jalle de Blanquefort (i.e. forte décroissance vers l'aval du bassin). Cette évolution spatiale suggère une source en Ag en aval du point de prélèvement JB1. Cette source pourrait provenir du site de la SNPE, l'ancienne Poudrerie Nationale. Bien que peu d'informations soient disponibles sur les activités menées sur ce site, la SNPE pourrait avoir massivement utilisé un composé de Ag dans la fabrication de munitions : le fulminate d'argent, connu pour ses propriétés explosives. A la vue des résultats obtenus par l'analyse des ETM dans les sédiments à une année d'intervalle, il serait intéressant de valider cette hypothèse par une analyse des sols de cet ancien site industriel.

Pour conclure, nous pouvons noter que les éléments décrits comme des traceurs des activités urbaines (Horowitz, 2009) présentent des enrichissements modérés à sévères sur les cours d'eau péri-urbains, Ag, Cd, Cu, Mo, Pb et Zn. La contamination observée pourrait être reliée au système de stockage des eaux usées dans des stations collectrices intermédiaires avant la station de retraitement. Les concentrations importantes mesurées pour Ag suggèrent l'existence d'une source de contamination chronique de la Jalle de Blanquefort en amont du bassin versant. Le site de l'ancienne poudrerie nationale pourrait être à l'origine de cette contamination. Nous pouvons noter que les apports des ETM (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb et Zn) depuis ce site vers les eaux de surface et les eaux de nappe font l'objet d'un suivi par le Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire (MEEDDAT, base de données BASOL). Bien que la qualité chimique de l'eau sur la Jalle de Blanquefort soit considérée comme bonne, il apparaît des valeurs médiocres au niveau de la qualité biologique du cours d'eau (SAGE Estuaire, 2010). Cette observation, reliée en première approximation à une probable mauvaise qualité de l'habitat (SAGE Estuaire, 2010), pourrait également découler des concentrations fortes en Ag retrouvées dans les sédiments. Il semblerait intéressant d'après nos résultats, d'intégrer Ag à la liste des polluants surveillés et de réaliser des travaux complémentaires afin i) d'identifier précisément la source de Ag sur ce bassin, ii) de documenter la variabilité temporelle des concentrations en Ag sur ce cours d'eau et iii) de limiter les apports en Ag au système aquatique en mettant en place un système de rémédiation du site pollué.

VI. Conclusion

Cette première étude de la contamination en ETM des bassins versants affluents de l'estuaire de la Gironde est basée sur l'analyse des sédiments de fond collectés à l'exutoire des bassins. Ce compartiment, choisi pour sa capacité d'intégration des flux de contaminants issus du bassin versant, a permis de réaliser la première base de données de la contamination en ETM sur les bassins affluents de l'estuaire. L'analyse des relations entre les anomalies géochimiques et la typologie des bassins indique l'influence majeure des activités urbaines et industrielles et de la viticulture sur les enrichissements en ETM. Cette approche nous a permis de mettre en évidence des groupes d'éléments distincts pouvant être associés à des processus naturels d'érosion des sols et des éléments apportés majoritairement par les activités anthropiques.

Au niveau de la zone d'étude, nous pouvons distinguer les éléments présentant une variabilité spatiale faible, à savoir As, Co, Cr, Ni, Th, U et V, qui sont majoritairement issus des processus d'altération des particules silicatées de sols. Ces éléments présentent des concentrations comparables aux concentrations retrouvées dans les sédiments des cours d'eau régionaux. Les éléments présentant une variabilité spatiale plus importante, i.e. Ag, Cd, Cu et Sb ont pu être reliés à des enrichissements anthropiques liés à l'agglomération bordelaise ou aux activités viticoles.

L'analyse des relations entre les concentrations mesurées et la typologie des bassins indique :

- Une majorité de bassins versants à dominante agricole présentant des enrichissements en ETM nuls ou faibles.
- Un impact de la viticulture sur les concentrations en cuivre au niveau des bassins versant du Sud-Blayais. A l'inverse, les bassins versants viticoles situés en rive gauche ne présente pas de contamination notable en Cu. Cette différence est essentiellement liée au relief moins marqué qu'en rive droite entraînant une érosion et un transport de matériel plus faible sur ces bassins versants (aléa à l'érosion faible). Il apparaît donc que les zones de marais en rive gauche de l'estuaire piègent le cuivre issu des terres agricoles et limitent son transfert vers l'estuaire. Le devenir de Cu et, plus généralement, le fonctionnement de ses bassins versant sera étudié dans le chapitre suivant.
- Un impact important de l'agglomération bordelaise sur la qualité des cours d'eau avec des concentrations fortes en Ag, Cd, Cu, Hg, Sb et Zn.

L’estimation de l’impact sur les organismes vivant du cocktail des 8 métaux prioritaires distingue 10/57 bassins versants présentant une probabilité d’occurrence de toxicité pouvant atteindre 45%. Cette observation semble être appuyée par la campagne de prélèvement réalisée au niveau des cours d’eau péri-urbains qui a révélé une contamination importante en Ag. Cet élément serait à plus de 90% d’origine anthropique au niveau de la Jalle de Blanquefort. La pression de pollution engendrée par les eaux usées de l’agglomération bordelaise sur les eaux de la Garonne et de l’estuaire de la Gironde fera l’objet d’une étude spécifique dans le cadre du projet Etiage (2010-2013). Cette Etude Intégrée de l’effet des Apports amont et locaux sur le fonctionnement de la Garonne Estuarienne visera à documenter l’état écologique des eaux de la Garonne au niveau de la Communauté Urbaine de Bordeaux et à identifier et quantifier les impacts des rejets des effluents urbains sur cette masse d’eau (Universités de Bordeaux 1 et 4, CNRS, Cemagref, CUB, Agence de l’Eau Adour-Garonne, Adera et Lyonnaise des Eaux).

Dans le chapitre suivant, la mise en place d’un suivi mensuel des concentrations en ETM dissous et particulaires sur deux bassins versants ciblés permettra de compléter les connaissances et la compréhension des mécanismes de transfert des ETM des bassins versants vers les systèmes aquatiques.

CHAPITRE V :

GEOCHIMIE DES EAUX

DE BASSINS VERSANTS AFFLUENTS

DE L'ESTUAIRE

A OCCUPATIONS DES SOLS CONTRASTEES

Chapitre V : Géochimie des eaux de bassins versants affluents de l'estuaire à occupation des sols contrastée

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, l'impact des sources de pollutions urbaine et viticole sur la qualité des sédiments de fond des cours d'eau a été démontré. Le but de ce chapitre est de documenter le **statut de deux bassins versants affluents de l'estuaire** au regard des pollutions chimiques métalliques basé sur une **analyse de l'évolution spatiale et temporelle des concentrations en ETM** de leurs cours d'eau principaux. Ces travaux s'intéresseront à deux bassins ruraux faisant partie du Plan d'Aménagement et de Gestion Durable (PAGD) de l'estuaire de la Gironde (SAGE « Estuaire de la Gironde et Milieux associés »). Pour ces bassins, l'objectif d'atteinte d'un bon état écologique des masses d'eau est attendu pour 2015 (Scénarii du SAGE Estuaire, SMIDDEST, Avril 2009). Il est cependant établi qu'un manque important d'informations existe au niveau de ces affluents de l'estuaire et notamment en terme de pollution chimique (détermination et quantification des substances dangereuses pertinentes ; PAGD, SAGE Estuaire, Juin 2010).

L'analyse des concentrations en ETM sur les chenaux drainant deux bassins versants affluents de l'estuaire nous permettra de **décrire la réactivité des ETM dans** ces milieux naturels caractérisés par **des gradients géochimiques forts** (salinité, potentiel d'oxydo-réduction, turbidité, oxygénation) et **les mécanismes influant la spéciation des ETM** en solution.

II. Intérêts stratégiques et description des deux bassins médocains

Les bassins versants faisant l'objet de cette étude sont **le bassin de la Calupeyre** près de Saint-Seurin-de-Cadourne et **le bassin du Gua** près de Saint-Vivien-en-Médoc (Figure V- 1, A). Ces bassins ont été sélectionnés car ils font partie des bassins versants prioritaires du SAGE « Estuaire de la Gironde et milieux associés ». En effet, ils correspondent à des secteurs pour lesquels le niveau des **enjeux environnementaux** a été qualifié d'élevé en raison de la **présence de migrateurs** (anguilles, lamproies), **de peuplements piscicoles d'eau douce** (brochets) et de **zones humides**. De plus, le niveau des pressions anthropiques est considéré comme faible ; l'atteinte d'un bon état écologique est prévue pour 2015 (SAGE Estuaire, 2010). Une première description de l'état chimique de ces cours d'eau au regard des micropolluants minéraux (i.e. ETM) a été réalisée par l'étude des variations temporelles des concentrations métalliques dissoutes et particulaires exportées hors de ces bassins versants affluents de l'estuaire. Un suivi mensuel sur une année (février 2008-janvier 2009) des concentrations mesurées à l'exutoire de ces bassins et une campagne d'analyse des concentrations en ETM dissous et particulaires sur les chenaux principaux de l'amont du bassin jusqu'à leur exutoire (juin 2008) ont permis de documenter les variations spatiales des concentrations en ETM sur ces deux bassins versants.

II.1. Présentation de la zone d'étude

Les bassins versants de la Calupeyre et du Gua présentent des superficies respectives de 51 km² et 258 km² (Figure V- 1, A). Ils sont caractérisés par des densités de population faibles avec 36 hab/km² pour le bassin versant de la Calupeyre et 24 hab/km² pour celui du Gua (INSEE, 2006).

.

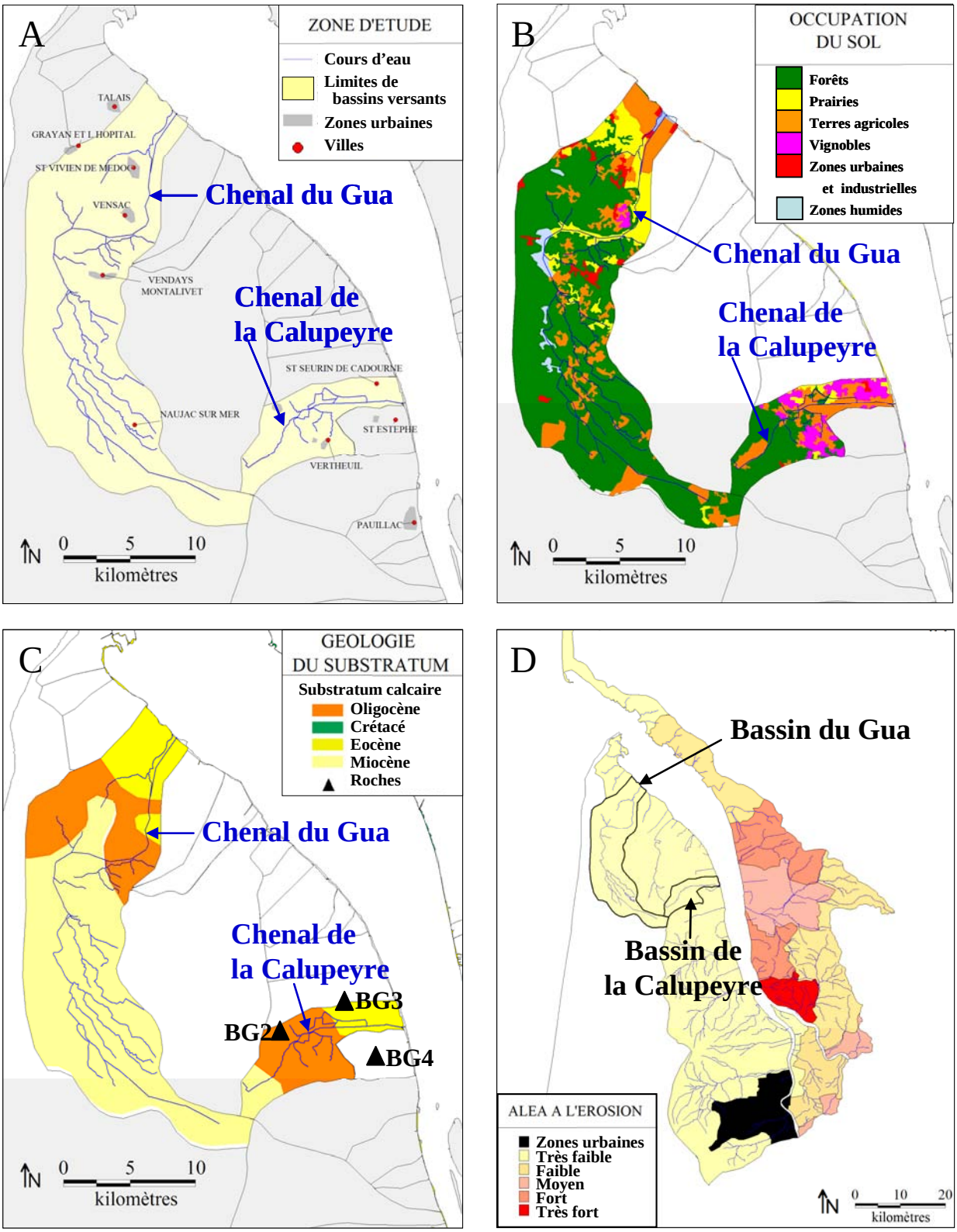


Figure V- 1 : Présentation de la zone d'étude. A : Localisation des bassins versants, B : Occupation des sols (modifiée d'après CorineLandCover 2000), C : Nature du substratum (L. Londeix, communication personnelle) et localisation des prélèvements de roches, D : Aléas à l'érosion (GISSOL, INRA).

A partir de la carte d'occupation des sols, nous avons défini les superficies occupées par les forêts, les zones urbaines et industrielles, les terres agricoles, les prairies et les zones humides (Figure V- 1, B). Situés en rive gauche de l'estuaire, les deux bassins versants étudiés sont caractéristiques de la zone des marais du Médoc. Ils recoupent des zones humides d'intérêt écologique : le Marais de Reysson pour le bassin versant de la Calupeyre et le Marais de la Perge pour le bassin versant du Gua (Zones Natura 2000, SAGE Estuaire 2007). La forêt est essentiellement répartie à l'amont des bassins (Figure V- 1, B). Nous pouvons remarquer que la surface sous-forêt est majoritaire pour les deux bassins avec, cependant, une contribution plus importante pour le bassin du Gua (71%) contre 43% pour le bassin de la Calupeyre. Vers l'aval, les activités agricoles sont plus développées avec principalement la céréaliculture notamment au niveau des zones de marais (Figure V- 1, B). **Le bassin de la Calupeyre est caractérisé par une forte implantation de vignes avec 21% de sa surface totale,** à l'inverse du bassin du Gua (0,4%, Figure V- 2). Ces bassins versants sont relativement peu urbanisés avec 1 à 2% de surfaces urbaines et industrielles. Comme cela a été déterminé dans le chapitre précédent, les deux bassins versants sont situés en zone d'aléa à l'érosion très faible (Aléa de 1, Figure IV- 1).

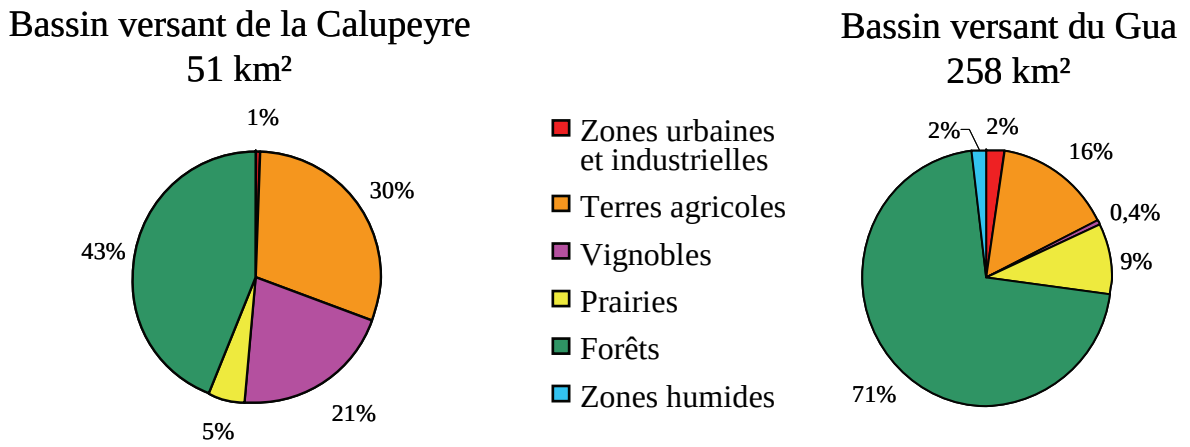


Figure V- 2 : Occupation des sols des bassins versants de la Calupeyre et du Gua (d'après CorineLandCover, 2000).

Le bassin de la Calupeyre draine majoritairement des calcaires de l'Oligocène alors que le bassin du Gua est principalement développé sur les calcaires du Miocène (67% de sa superficie, Figure V- 3).

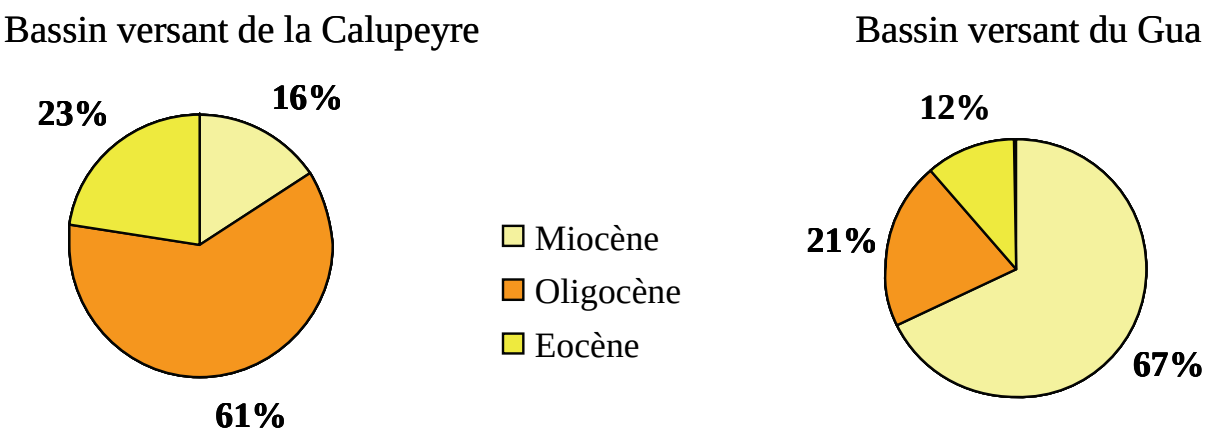


Figure V- 3 : Géologie du substratum des bassins versants de la Calupeyre et du Gua (données L. Londeix).

L'évolution des paramètres climatiques pour la période février 2008-janvier 2009 montre une température moyenne annuelle au niveau du bassin versant de la Calupeyre de 12,7°C. La pluviométrie moyenne au niveau de la station météorologique de Pauillac est de 963 mm (Météo France, Tableau V- 1). Pour le bassin du Gua, la température moyenne annuelle est de 12,2°C et la pluviométrie de 948 mm au niveau de la station météorologique de Vendays-Montalivet. Les températures moyennes journalières les plus fortes sont mesurées durant les mois de juillet et août 2008 avec des valeurs moyennes de 18,7°C pour le bassin du Gua et de 19,6°C pour le bassin de la Calupeyre (Figure V- 4). Les températures moyennes journalières les plus faibles ont été relevées en janvier 2009, elles ont atteint -3,3°C pour les deux bassins (Figure V- 4).

Tableau V- 1: Caractéristiques des variables climatiques affectant les bassins versants du suivi (Calupeyre : station de Pauillac et Gua : station de Vendays-Montalivet, données MétéoFrance)

	BV Calupeyre		**BV Gua**	
	Min-Max	Moyenne	Min-Max	Moyenne
Températures (°C)	-3,3 - 24,6	12,7	-3,3 - 22,8	12,2
	Min-Max	Total mm par an	Min-Max	Total mm par an
Pluviométrie (mm)	0 - 32,3	963	0 - 36,4	948

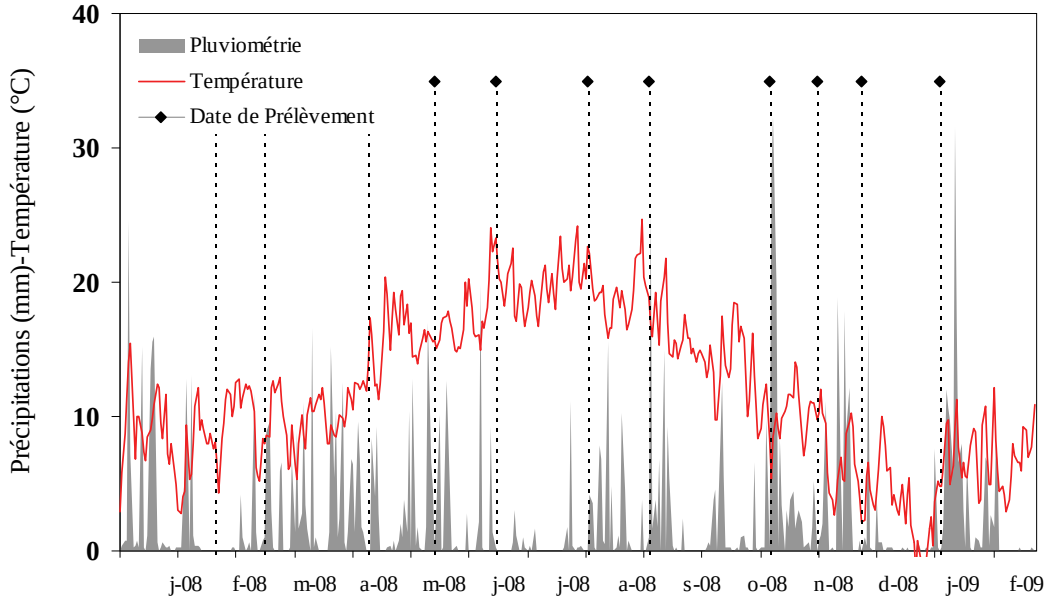


Figure V- 4 : Evolution des précipitations (mm), de la température moyenne journalière (°C) et dates de prélèvement au niveau de la station de Pauillac entre janvier 2008 et février 2009 (Données Météo France).

Comme cela a été présenté précédemment (Figure IV- 2), les bassins versants intra-estuariens sont soumis à l'influence des eaux salées de l'estuaire pendant la période de flot (marée montante). Afin de limiter l'intrusion des eaux salines d'une part et de garantir un niveau d'eau suffisant dans la zone de marais d'autre part, les 2 bassins étudiés sont pourvus de portes et d'écluses à fonctionnement semi-automatique. La différence de niveau d'eau de part et d'autre des portes entraîne leur fermeture pendant le flot et leur ouverture pendant le jusant (Figure V- 5).

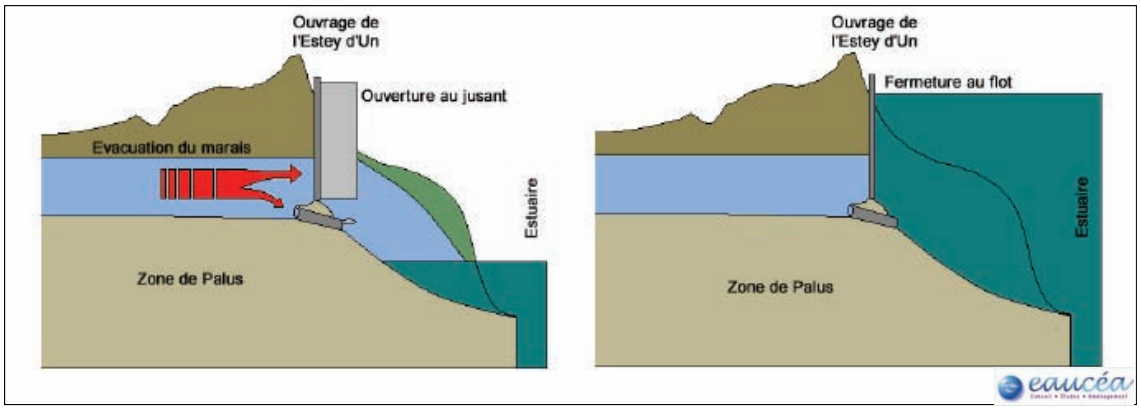


Figure V- 5: Schématisation du fonctionnement de l'ouvrage permettant la régulation du niveau d'eau dans le marais de Reysson, station C8 sur le bassin versant de la Calupeyre (d'après données Eaucéa, 2009).

Ce fonctionnement particulier entraîne une évacuation des eaux du bassin versant en masse sur une période relativement courte. Ainsi, les flux d'eau annuels exportés hors des bassins en aval des zones de marais sont difficilement quantifiables de part i) la capacité du marais à stocker temporairement un volume d'eau très important, ii) la connection entre les nappes de surface et le marais et iii) l'absence de données quant aux volumes utilisés par l'homme notamment pour l'irrigation des surfaces céréalières. De plus, les niveaux d'eau sont artificiellement entretenus durant l'année en fonction des exigences du bassin versant amont : maintien des niveaux d'eau dans les canaux pour l'élevage et l'irrigation, diminution des niveaux pour permettre les interventions agricoles sur les parcelles (semis/récolte), réalisation de chasse d'eau pour dévaser les esteys (zones situées les plus en aval) et remplissage des mares de tonnes (zones de chasse).

II.2. Stratégie d'échantillonnage

Deux campagnes d'échantillonnages ont été réalisées sur les bassins étudiés afin de déterminer **l'évolution temporelle des concentrations en ETM** à l'exutoire des bassins versants médocains et **l'évolution spatiale des concentrations en ETM** sur les profils longitudinaux des cours d'eau principaux des deux bassins étudiés (Figure V- 6 et Figure V-7).

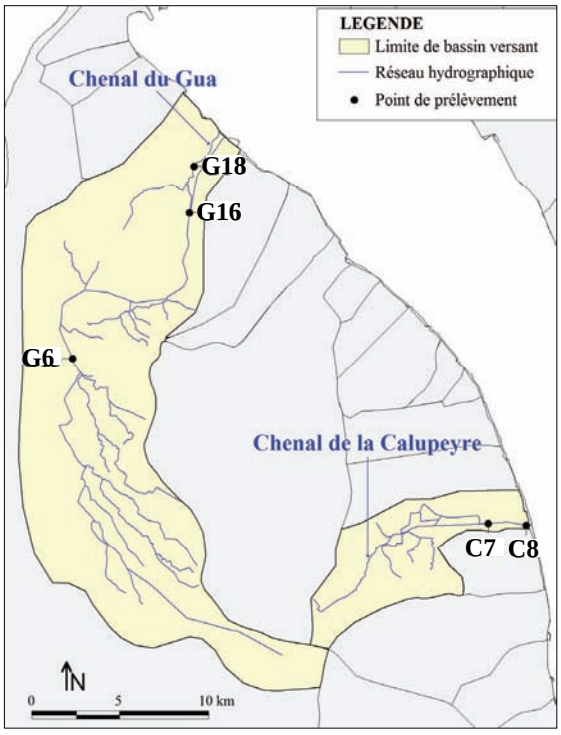


Figure V- 6 : Localisation des stations du suivi mensuel.

Un **suivi mensuel** des concentrations en ETM dans les phases dissoutes et particulaires a été mis en place entre **février 2008 et janvier 2009**. Des prélèvements d'eau et de matières en suspension ont été réalisés mensuellement sur les stations C7 et C8 pour la Calupeyre et G6, G16 et G18 pour le Gua (Figure V- 6). Les stations notées C8 et G18 sont les stations correspondant à l'exutoire des bassins versants étudiés (Figure V- 6). Ces stations, situées les plus en aval, sont soumises à une influence non négligeable de l'estuaire de la Gironde. En période d'étiage, les matières en suspension et les masses d'eau analysées au niveau de ces stations correspondent à un mélange des eaux douces issues de l'amont des bassins versants et d'eau et de particules estuariennes. La station G6, située en amont du marais de la Perge sur le bassin du Gua, fait également partie des stations échantillonnées une fois par mois. Elle permet d'étudier les apports en ETM de la tête du bassin avant l'entrée dans la zone de marais permanent (Figure V- 6). Du fait de l'influence du cycle de marée estuarien sur l'hydrodynamisme des chenaux, l'ensemble des prélèvements a été réalisé durant le jusant afin d'échantillonner l'eau et les particules issues du bassin versant et de s'affranchir de toute influence de l'estuaire. Les concentrations en carbone organique dissous et particulaire et en matières en suspension ont été déterminées. Les concentrations en ETM (Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Mo, Pb, Sb, Th, U, V, Zn) dissous (<0,2 µm) et particulaires (matières en suspension) ont été analysées selon les protocoles définis au Chapitre II.

Une **campagne spécifique**, réalisée en **juin 2008**, a permis de caractériser le comportement des ETM dissous et particulaires le long des chenaux (Figure V- 7). Des prélèvements d'eau, de matières en suspension ont été réalisés le long de **profils amont-aval** sur les chenaux principaux des bassins versants du suivi. Pour le **bassin de la Calupeyre**, **8 sites** ont été prélevés sur le chenal principal (Figure V- 7). Pour le **bassin du Gua**, **10 sites** ont été prélevés sur le chenal principal, **4 sites sur les affluents** et **4 sites** au niveau des cours d'eau de la **tête du bassin** (Figure V- 7). Les concentrations en ETM dissous ont été mesurées directement par ICP-MS dans les solutions filtrées à 0,2 µm et acidifiées. Les concentrations particulaires ont été analysées par ICP-MS après une étape de digestion tri-acide des MES. Des analyses complémentaires de carbone organique et inorganique dissous, de carbone organique particulaire, de chlorophylle a et de l'alcalinité des solutions ont été réalisées ainsi qu'une analyse des espèces dissoutes As(III) et As(V) (Chapitre II).

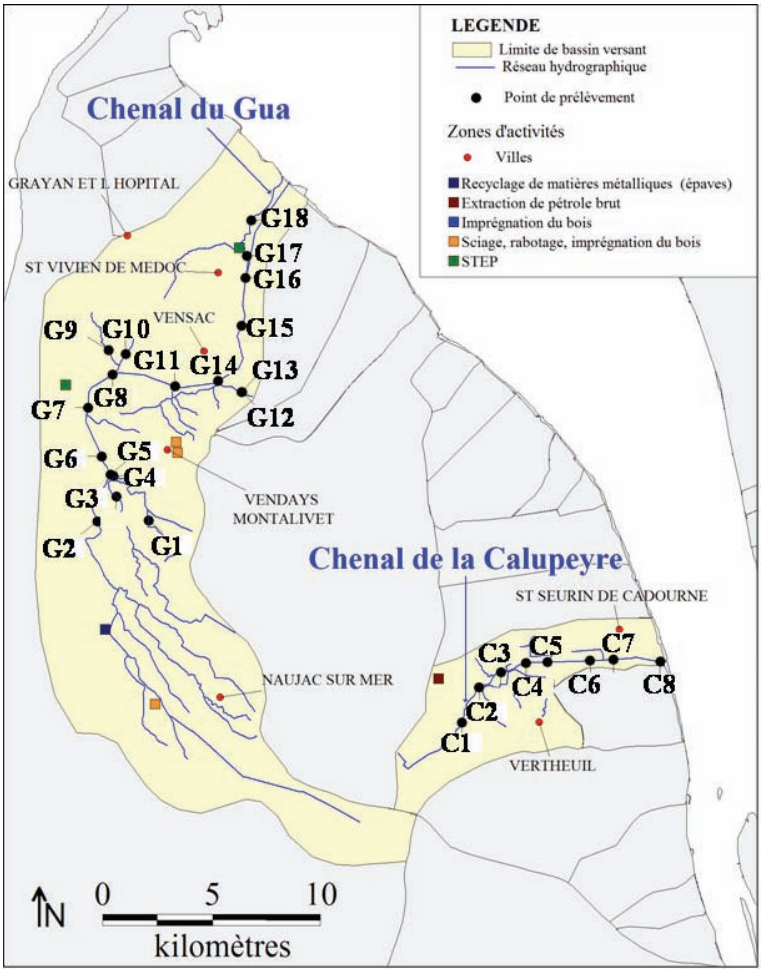


Figure V- 7 : Localisation des sites de prélèvements (ronds noirs), des principales villes (ronds rouges) et des activités potentiellement émettrices d'ETM (carrés, données BASIAS).Variation temporelle de la qualité des eaux des bassins médocains

III. Composition géochimique des eaux

Les **valeurs moyennes des paramètres physico-chimiques** mesurés au niveau de stations C7 et G16 montrent que (Tableau V- 2) :

- Le **pH moyen** des eaux du bassin versant de la Calupeyre (pH=7,87) est supérieur au pH moyen mesuré sur le bassin versant du Gua (pH=7,15) ; ceci peut être relié à la nature des sols plus calcaires au niveau du bassin de la Calupeyre, ce qui entraîne une capacité tampon des eaux plus forte. Le pH moyen des 3 stations échantillonnées mensuellement sur le Gua présente une augmentation de l'amont vers l'aval du chenal (Tableau V- 2).

- Comme cela a été évoqué précédemment, lors des périodes d'étiage, des valeurs de **salinité** supérieures à 0 ont pu être mesurées. Les valeurs les plus fortes enregistrées sont de 8,8 pour la Calupeyre et 25,4 pour le Gua. Cette différence s'explique par la situation

géographique des bassins. Le bassin du Gua est plus proche de l'embouchure de l'estuaire de la Gironde, il est donc soumis, temporairement, à des intrusions d'eau estuarienne de salinité plus forte (Figure V- 7, Tableau V- 2).

- le **potentiel d'oxydo-réduction** (Eh) est légèrement supérieur pour la Calupeyre ($Eh_{Calupeyre\ C7}$ =189 mV, $Eh_{Gua\ G16}$=169 mV)

- en revanche, **la conductivité** est supérieure sur le bassin du Gua ($C_{Calupeyre\ C7}$ =1,71 mS/cm, $C_{Gua\ G16}$=4 mS/cm). Elle est plus élevée en aval des bassins en lien avec les intrusions salines en période estivale.

- les **concentrations en MES** présentent une variabilité forte pour l'ensemble des stations. La turbidité des eaux est liée aux variations de débits et donc à la gestion des ouvrages sur les chenaux. Lors de l'ouverture des portes durant le jusant, le débit devient maximal sur une courte période entraînant une remise en suspension des vases accumulées à l'amont de l'ouvrage.

- L'oxygène dissous présente des gammes de concentrations comparables pour les deux bassins. Cependant, les concentrations mesurées au niveau de la Calupeyre sont légèrement supérieures ($O_{2\ Calupeyre}$ =8 mg/l, $O_{2\ Gua}$ =6,2 mg/l).

- Enfin, **le carbone organique dissous** présente des concentrations fortes pour les deux bassins avec une concentration moyenne annuelle en COD supérieure pour le Gua ($COD_{Calupeyre}$ =15,4 mg/l, COD_{Gua} =25,5 mg/l). Ces valeurs fortes peuvent être reliées à la présence de marais et de zones de tourbières sur les bassins versants entraînant des exports importants de COD (Freeman et al., 2001 ; Freeman et al., 2004). Les valeurs plus fortes mesurées au niveau du Gua pourraient être reliées à la présence d'un marais permanent, le Marais de la Perge, qui constituerait une zone de dégradation forte de la matière organique. Sur le bassin de la Calupeyre, la zone de marais est moins étendue et est temporairement asséchée pour permettre la mise en place et la récolte des cultures céréalières. Cette hypothèse semble être confirmée par les teneurs plus faibles en O_2 dissous mesurées au niveau du chenal du Gua (Tableau V- 2).

Tableau V- 2: Variabilité des paramètres physico-chimiques mesurés dans les eaux des chenaux échantillonnés mensuellement sur la période février 2008-janvier 2009 (n=11 pour chacune des stations).

Stations		**pH**	**Salinité**	**Eh** mV	**Cond.** mS/cm	**Teau** °C	**Tair** °C	**Patm** hPa	**MES** mg/l	**O_2** mg/l	**O_2** % sat	**COD** mg/l
C7	Min-Max	7,57 - 8,23	0 - 1,7	109 - 243	0,19 - 4,40	5,9 - 28,5	2,2 - 26	761 - 1028	14,9 - 80,0	5,5 - 11,9	63-116	9,70 - 21,4
	Moyenne	7,87	0,5	189	1,7	14,1	13,5		43	8	78	15,4
C8	Min-Max	7,52 - 8,55	0 - 8,8	118 - 260	0,32 - 14,1	5,9 - 27	3,2 - 26	769 - 1028	28,8 - 154	6,8 - 12,4	70-160	2,5 - 20,8
	Moyenne	7,9	2,3	193	4,8	14,5	14,3		86,9	9,1	91	11,2
G6	Min-Max	6,87 - 7,08	0	41 - 255	0,25 - 0,43	4,4 - 22,3	6,6 - 26	761 - 1028	5,51 - 47,9	7,2 - 11,3	78-95	19,9 - 26,1
	Moyenne	7,01		150	0,36	13,4	18,3		15,9	8,6	84	23,3
G16	Min-Max	6,94 - 7,38	0 - 11,3	92 - 220	0,30 - 18	4,5 - 22,7	6,3 - 26	760 - 1028	3,26 - 81,3	4,5 - 9,3	48-80	20,9 - 29,9
	Moyenne	7,15	2	169	4	13,4	15,14		36,2	6,2	62	25,5
G18	Min-Max	7,14 - 7,93	0 - 25,4	55 - 230	0,30 - 39,5	4,2 - 26	5,3 - 26	760 - 1028	4,13 - 81,2	4,7 - 10,2	43-82	13,8 - 31,4
	Moyenne	7,56	5,3	162	9,2	13,7	14,5		45,5	7,2	67	22,4

En ce qui concerne la **variabilité temporelle des paramètres physico-chimiques** (Figure V- 8), nous voyons que :

- les **valeurs de pH** sont stables tout au long de l'année pour les deux bassins versants (Figure V- 8).

- les **concentrations en O_2 dissous** sont maximales en janvier 2009 pour les deux bassins. Les taux de saturation en oxygène dissous les plus faibles sont mesurés en août pour la Calupeyre (63%) et en mai pour le Gua (48%).

- les **valeurs de salinité et de conductivité** sont plus élevées entre juin et novembre durant la période d'intrusion d'eau estuarienne en aval des chenaux.

- les **valeurs de potentiel d'oxydo-réduction** (Eh) sont variables au cours de l'année. Pour le chenal de la Calupeyre, 3 valeurs sont sensiblement plus faibles en mai 2008, novembre 2008 et janvier 2009. L'évolution des valeurs du potentiel d'oxydo-réduction semble très liée à la turbidité des eaux (MES). Pour le chenal du Gua, elles sont relativement stables entre janvier et septembre 2008, elles diminuent en novembre et en décembre puis elles réamorcent une augmentation en janvier 2009.

- les **concentrations en MES** sont très variables au cours de l'année. Elles reflètent à la fois les conditions hydrologiques observées sur les bassins et le fonctionnement des ouvrages de régulation des niveaux d'eau en aval des chenaux. Pour le chenal de la Calupeyre, la concentration en MES maximale est mesurée en octobre 2008 (~80 mg/l) et la plus faible en décembre 2008 (~15 mg/l). Pour le chenal du Gua, la valeur la plus forte est observée en mars 2008 (~80 mg/l) et la plus faible en janvier 2009 (~3 mg/l).

- la **température de l'air** relevée *in situ* lors des prélèvements suit l'évolution précédement décrite (Figure V- 5). La **température de l'eau** évolue de façon similaire atteignant des valeurs mesurées *in situ* de 22,7°C pour le chenal du Gua en juin 2008 et de 28,5°C pour le chenal de la Calupeyre en août 2008.

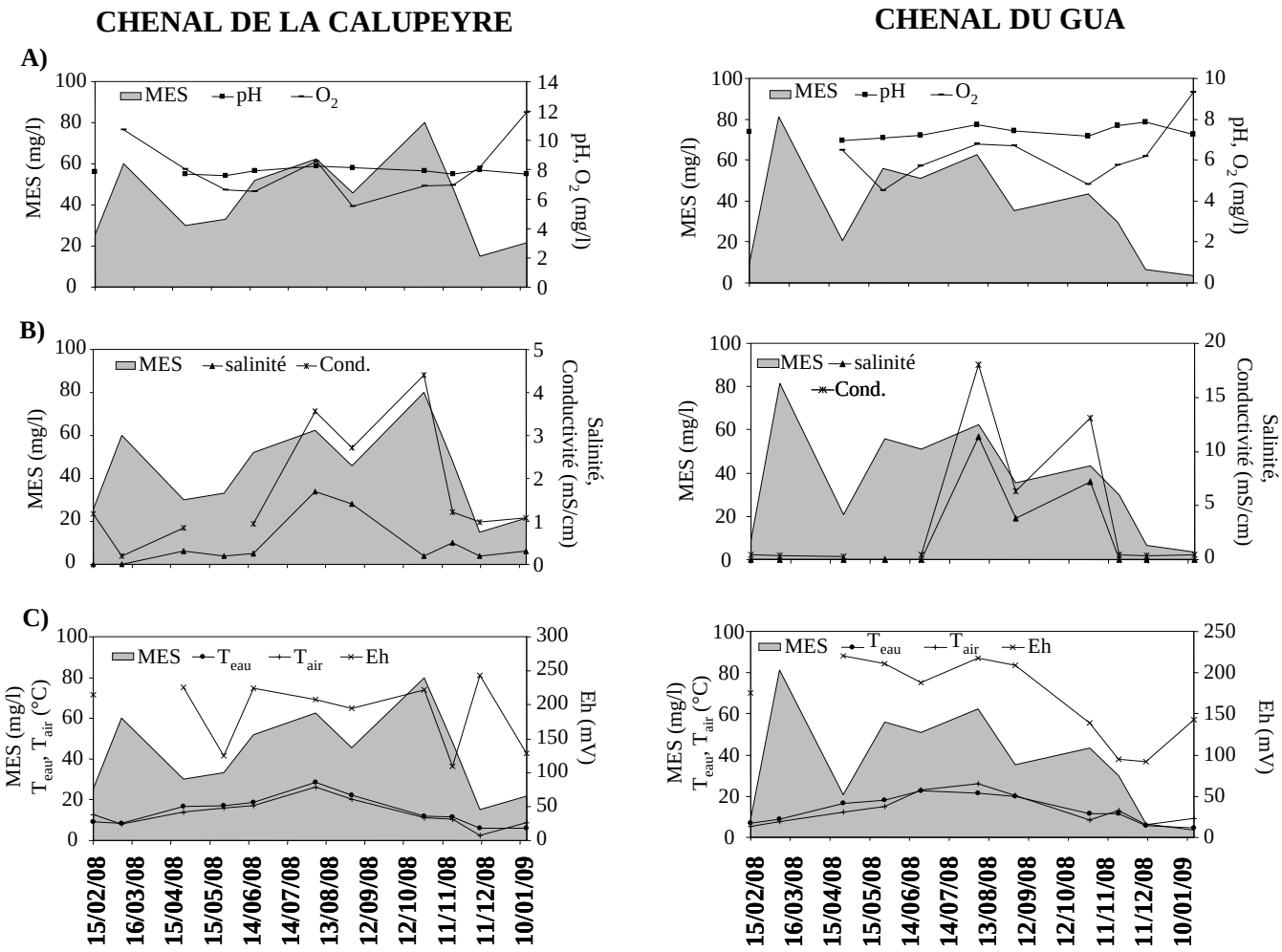


Figure V- 8 : Evolution des paramètres physico-chimiques sur le chenal de la Calupeyre (station C7) et sur le chenal du Gua (station G16) entre février 2008 et janvier 2009. A) pH et concentration en oxygène dissous en mg/l, B) Salinité et conductivité en mS/cm, C) Température de l'air et température de l'eau en °C et potentiel d'oxydo-réduction, Eh, en mV. Les concentrations en MES en mg/l sont reportées en grisé.

III.1. Concentrations en ETM

La comparaison des gammes des **concentrations en ETM dissous** observées sur un suivi mensuel d'une année met en évidence des groupes d'éléments distincts (Figure V- 9 , Tableau V- 3).

- L'argent, As, Cd, Co, Cr, Cu, V et Zn présentent des gammes de concentrations comparables à l'exutoire des 2 bassins médocains (stations C7 et G16, Tableau V- 3).

- Les concentrations moyennes en Mo, Ni, Sb et U sont plus fortes pour la Calupeyre (Figure V- 9).

- Inversement, Pb et Th présentent des concentrations moyennes supérieures pour le Gua (Figure V- 9).

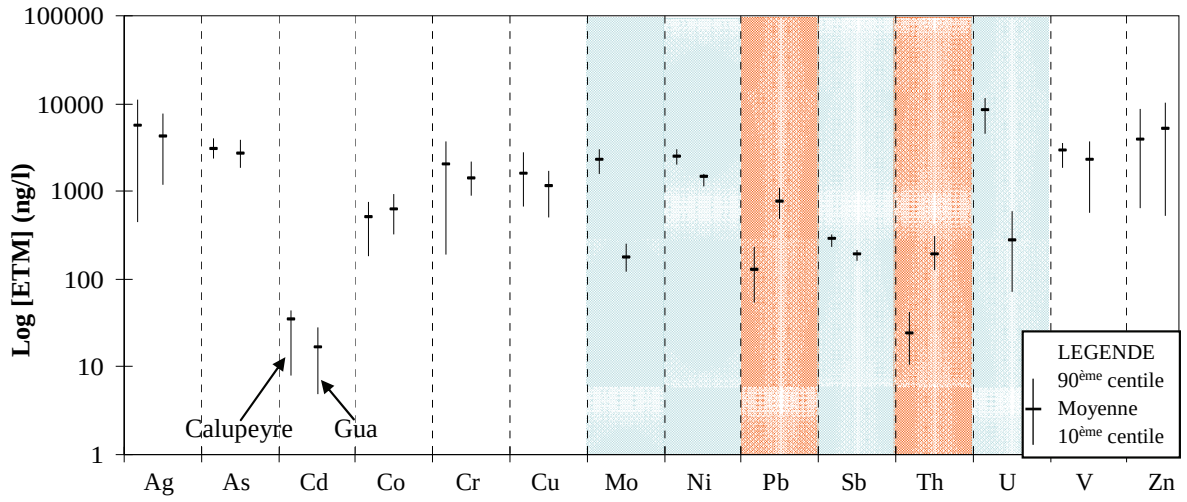


Figure V- 9 : Comparaison des gammes de concentrations en ETM dissous mesurées à l'exutoire de la Calupeyre (station C7) et à l'exutoire du Gua (station G16). Les éléments sur fond bleu présentent des concentrations plus fortes sur la Calupeyre. Les éléments sur fond rouge présentent des concentrations plus fortes sur le Gua.

De plus, il apparaît que les concentrations en Co, Th et Zn dissous sur la tête du bassin du Gua (G6) sont supérieures aux concentrations mesurées à l'exutoire du bassin (G16, Tableau V- 3). Ceci suggère une dilution probable des eaux issues de l'amont par les eaux du marais.

Tableau V- 3 : Synthèse des concentrations en ETM dissous (ng/l) sur la Calupeyre (C7-C8) et sur le Gua (G6-G16-G18) pour l'année 2008 (n=11 pour chacune des stations) et comparaisons avec des cours d'eau régionaux (a : Dabrin, 2009 ;b : Masson, 2007 ;c : N'Guessan, 2009 ; e : Lanceleur et al., sous presse) et avec la moyenne des rivières mondiales (Gaillardet et al., 2003).

		Ag ng/l	As ng/l	Cd ng/l	Co ng/l	Cr ng/l	Cu ng/l	Mo ng/l	Ni ng/l	Pb ng/l	Sb ng/l	Th ng/l	U ng/l	V ng/l	Zn ng/l
C7	**Min - Max**	<0,5 - 21,8	1760 - 4150	<3 - 200	160 - 760	150 - 4710	640-2940	1510 - 3010	1150 - 3740	51,0 - 250	210 - 370	<10 - 47,9	3960 - 12900	1880 - 6140	180 - 16100
	Moyenne	**7,1**	**3000**	**33,8**	**504**	**2030**	**1580**	**2250**	**2480**	**125**	**283**	**31,5**	**8460**	**2960**	**3870**
C8	**Min - Max**	<0,5 - 7,5	1810 - 4950	8,27 - 66,5	120 - 715	120-4870	1000-2800	570 - 3260	580 - 3630	22,5 - 241	168 - 319	<10 - 47,9	846 - 11700	1740 - 8340	175 - 2400
	Moyenne	**4,3**	**3190**	**27,1**	**424**	**1670**	**1880**	**2200**	**2030**	**128**	**258**	**24,4**	**6470**	**3940**	**1350**
G6	**Min - Max**	<0,5 - 10,0	1010 - 3020	6,81 - 41,9	484 - 1420	582 - 3210	513 - 1040	79,3 - 150	974 - 2280	<20 - 1520	106 - 214	78,1 - 381	46,0 - 175	2110 - 5610	1480 - 7860
	Moyenne	**4,3**	**2120**	**20,0**	**1000**	**1530**	**710**	**117**	**1360**	**324**	**146**	**222**	**90,0**	**3190**	**4130**
G16	**Min - Max**	<0,5 - 8,18	1290 - 4590	3,83 - 31,8	234 - 1140	880 - 2880	284 - 2090	115 - 370	1040 - 1810	<20 - 1215	150 - 220	114 - 329	63,8 - 1260	360 - 3910	410 - 14000
	Moyenne	**4,2**	**2710**	**16,5**	**610**	**1380**	**1140**	**180**	**1480**	**752**	**187**	**193**	**279**	**2310**	**5150**
G18	**Min - Max**	<0,5 - 9,19	1330 - 4370	10,3 - 90,4	94,1 - 1200	610 - 2920	610 - 2500	137 - 1150	671 - 2150	62,8 - 1400	156 - 235	89,3 - 301	70,4 - 5370	867 - 9670	1450 - 8970
	Moyenne	**4,5**	**2940**	**25,4**	**510**	**1330**	**1360**	**357**	**1380**	**653**	**201**	**171**	**1070**	**3290**	**3400**

		Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Th	U	V	Zn
Charente[a]	**Moyenne**	-	900	24	220	870	1210	200	1110	190	140	-	600	1190	2480
Seudre[a]	**Moyenne**	-	980	8	310	1250	670	90	920	190	140	-	600	1820	1630
Garonne[b]	**Moyenne**	1,9[e]	2160	36	137	675	1220	320	566	140	223	-	733	876	3650
Dordogne[b]	**Moyenne**	-	1080	31	87	416	1010	168	454	136	-	-	230	620	4220
Isle[b]	**Moyenne**	-	1410	60	941	560	1810	142	1920	359	-	-	917	1030	8120
Adour[b]	**Moyenne**	-	844	17	202	576	1020	253	815	129	-	-	309	1390	2710
Gaves[b]	**Moyenne**	-	1410	30	109	352	683	317	311	131	-	-	565	340	4180
Gascogne[c]	**Moyenne**	-	1030	10	230	300	790	-	620	40	-	-	-	-	4460
Moyenne mondiale[d]		-	620	80	148	700	1480	420	801	79	70	41	372	710	600

a : Dabrin, 2009; b : Masson, 2007; c : N'Guessan, 2009; d : Gaillardet et al., 2003; e : Lanceleur et al., sous presse

Si nous comparons les concentrations moyennes dissoutes des bassins médocains à d'autres cours d'eau régionaux de bassins agricoles (Charente, Garonne, Dordogne, Isle, Adour, Gaves et cours d'eau des Coteaux de Gascogne, Tableau V- 3), il en ressort que les concentrations en As, Co, Mo, Ni, U et V des bassins médocains sont supérieures. Bien que peu de données soient disponibles pour Th dissous, les valeurs mesurées au niveau du chenal du Gua apparaissent relativement fortes en comparaison aux valeurs mesurées sur la Calupeyre et à la moyenne mondiale (Tableau V- 3). **Notons que la concentration moyenne en U dissous sur la Calupeyre (8460 ng/l) est très supérieure aux concentrations relevées pour les cours d'eau régionaux (max : 917 ng/l pour l'Isle), ainsi que pour les rivières mondiales (**6,90-177 ng/l ; Windom et al., 2000 et 372 ng/l ; Gaillardet et al., 2003). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette concentration forte :

- Dans les rivières, U dissous provient majoritairement de la dissolution des roches carbonatées (Palmer et Edmond, 1993). Une analyse des concentrations en ETM dans les calcaires du substratum a été réalisée et les résultats sont présentés dans le chapitre précédent (Tableau IV- 5). Il apparaît que les calcaires du substratum présentent des concentrations en ETM de 5 à 200 fois plus faibles que les concentrations moyennes des sédiments de fond à l'exception de Cd et U qui présentent des concentrations du même ordre de grandeur. Ainsi, la concentration moyenne en U des calcaires est de 2,07 mg/kg avec des valeurs maximales mesurées pour les calcaires de l'Eocène (BG3, U=3,34 mg/kg et BG4, U=4,19 mg/kg, Figure V- 1). Au niveau du bassin versant de la Calupeyre, ces roches affleurent sous forme de buttes calcaires sur lesquelles sont développées les activités viticoles. La dissolution de ces roches par lessivage pourrait donc entraîner un enrichissement en U dissous des eaux drainant le bassin.

- Une seconde hypothèse impliquant un relargage de U dissous depuis les sédiments de fond du chenal peut être envisagée. Ce processus a été évoqué par Elbaz-Poulichet et al. (1997) pour expliquer les fortes concentrations en U dissous mesurées au niveau du Lac Balaton (Hongrie) : $U_{diss.}$=7140 ng/l (Elbaz-Poulichet et al., 1997). Selon ces auteurs, suivant les conditions d'oxydo-réduction du milieu, les sédiments de fond, riches en matière organique, agiraient comme un puits ou une source de U pour la colonne d'eau. Ainsi, dans des sédiments anoxiques ou suboxiques recouverts par des eaux oxiques, U est piégé dans les sédiments (Legeleux et al., 1994, Elbaz-Poulichet et al., 1997). Lorsque les conditions deviennent oxiques (e.g. forte remobilisation), les sédiments peuvent relarguer U vers la colonne d'eau (Elbaz-Poulichet et al., 1997). Des observations comparables ont été réalisées

au niveau des marais salés du Delaware (USA, Church et al., 1996). Ces auteurs ont mis en évidence des phénomènes de piégeage de U dus à la floculation des acides humiques et des oxydes de fer. Le bilan de masse réalisé indique que 2/3 de U extrait de l'eau de mer sont piégés dans les sédiments de surface et 1/3 est adsorbé sur les particules de la colonne d'eau et exporté hors du marais. Le relargage de U intervient durant la remobilisation des sédiments de surface lors de la marée (Church et al., 1996).

- Enfin, les anomalies en U observées pourraient provenir des activités agricoles sur le bassin versant. En effet, des enrichissements importants en U ont été reportés pour des sols soumis à des épandages d'engrais phosphatés dans lesquels U est retrouvé sous forme d'impuretés (Raven et Loeppert, 1997 ; McBride et Spiers, 2001). Uranium dérivé des engrais est retrouvé majoritairement associé à la matière organique du sol (Takeda et al., 2006 ; Yamaguchi et al., 2009). Les apports répétés d'engrais phosphatés au niveau des cultures céréalières dans la zone du marais pourrait donc entraîner un enrichissement des sols. Cet U, adsorbé sur la matière organique, serait transporté par érosion et ruissellement vers le chenal.

Dans le cas du bassin versant de la Calupeyre, les fortes concentrations en U dissous pourraient être dues à la combinaison des processus de dissolution des roches calcaires, d'apports anthhropiques via les épandages d'engrais sur les parcelles agricoles et de processus de relargage depuis les sédiments de surface dans les zones de marais.

Concernant les **concentrations moyennes en ETM particulaires**, nous remarquons des gammes de concentrations comparables pour l'ensemble des éléments sur les 2 chenaux (Figure V- 10, Tableau V- 4). Cependant, nous pouvons noter :

- des concentrations moyennes en Ag, As, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Pb et Zn particulaires supérieures pour le Gua (Figure V- 10).

- Inversement, Cu et U sont plus concentrés sur les matières en suspension de la Calupeyre (Figure V- 10).

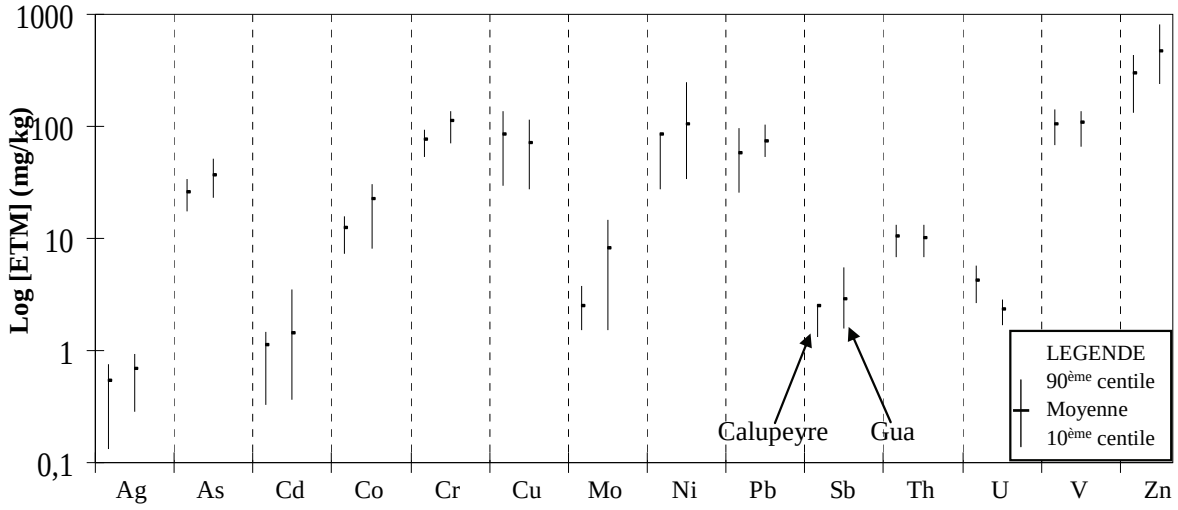


Figure V- 10 : Comparaison des gammes de concentrations en ETM particulaires mesurées à l'exutoire de la Calupeyre (station C7) et à l'exutoire du Gua (station G16).

A l'échelle régionale (Charente, Garonne, Dordogne, Isle, Adour, Gaves et cours d'eau des Coteaux de Gascogne, Tableau V- 4), les concentrations moyennes en ETM particulaires sont très variables et reflètent la nature des particules (e.g. sables, silts, argiles) et les sources naturelles ou anthropiques des ETM. Il est alors difficile de comparer les concentrations métalliques observées. Nous pouvons tout de même noter que les concentrations moyennes en ETM particulaires des bassins étudiés sont dans la gamme des concentrations moyennes des cours d'eau régionaux drainant des bassins à dominante agricole (Tableau V- 4).

Cependant, les concentrations en U particulaire au niveau du chenal de la Calupeyre (2,42-9,53 mg/kg) apparaissent plus importantes que les concentrations relevées au niveau des cours d'eau régionaux. La concentration maximale (9,53 mg/kg) est comparable à la concentration maximale relevée dans les sédiments riches en MO (COP ≈ 18%) du Lac Balaton (Upart.=~11 mg/kg, Elbaz-Poulichet et al., 1997). Cette observation est cohérente avec les hypothèses précédemment développées **d'un apport potentiel en U depuis les parcelles agricoles** via l'épandage d'engrais phosphatés (Takeda et al., 2004, 2006), et du **piégeage de U au niveau des particules et des sédiments de surface dans la zone de marais via des processus de floculation des acides humiques et/ou de réduction des oxydes de Fe dans la zone de marais** (Elbaz-Poulichet et al., 1997 ; Church et al., 1996).

Tableau V- 4 : Synthèse des concentrations en ETM particulaires (mg/kg) sur la Calupeyre (C7-C8) et sur le Gua (G6-G16-G18) pour l'année 2008 et comparaisons avec des cours d'eau régionaux (a : Dabrin, 2009 ; b : Masson, 2007 ; c : N'Guessan, 2009 ; e : Lanceleur et al., sous presse) et avec la moyenne des rivières mondiales (Viers et al., 2009).

		Ag mg/kg	As mg/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Mo mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Sb mg/kg	Th mg/kg	U mg/kg	V mg/kg	Zn mg/kg
C7	**Min - Max**	0,126 - 2,48	12,8 - 39,7	0,318 - 2,90	7,11 - 18,6	29,2 - 97,6	21,51 - 161	1,47 - 5,08	18,5 - 484	24,7 - 108	1,12 - 10,1	3,64 - 16,0	2,42 - 9,53	43,6 - 165	99,1 - 521
	Moyenne	**0,526**	**25,9**	**1,11**	**12,3**	**76,7**	**85,2**	**2,46**	**84,4**	**58,0**	**2,50**	**10,5**	**4,13**	**104**	**298**
C8	**Min - Max**	0,143 - 3,66	9,15 - 28,8	0,155 - 1,64	5,71 - 17,5	37,9 - 119	11,9 - 89,9	0,489 - 5,39	17,2 - 64,5	21,4 - 81,6	0,956 - 3,31	4,51 - 16,8	0,937 - 5,14	53,5 - 180	95,5 - 447
	Moyenne	**0,728**	**21,2**	**0,770**	**13,0**	**86,8**	**52,5**	**2,02**	**44,1**	**56,2**	**2,12**	**11,7**	**2,77**	**113**	**281**
G6	**Min - Max**	0,155 - 7,22	23,0 - 158	0,541 - 6,32	16,3 - 93,9	48,6 - 126	21,3 - 131	1,38 - 11,5	20,6 - 846	32,2 - 86,6	1,31 - 3,62	5,21 - 16,5	1,59 - 3,35	78,4 - 193	197 - 804
	Moyenne	**1,00**	**60,3**	**1,94**	**33,9**	**92,7**	**69,8**	**6,39**	**147**	**60,0**	**2,04**	**8,69**	**2,44**	**119**	**482**
G16	**Min - Max**	0,133 - 2,35	21,0 - 61,3	0,189 - 3,94	7,38 - 75,0	42,4 - 308	15,0 - 197	1,41 - 39,8	22,6 - 394	33,0 - 125	1,00 - 6,10	5,27 - 13,4	1,30 - 2,96	62,6 - 157	120 - 978
	Moyenne	**0,676**	**36,3**	**1,40**	**22,2**	**112**	**71,1**	**8,00**	**103**	**73,4**	**2,84**	**9,93**	**2,27**	**106**	**460**
G18	**Min - Max**	0,09 - 0,76	13,2 - 61,3	0,159 - 6,12	4,60 - 73,0	32,3 - 104	10,7 - 184	1,35 - 4,40	18,6 - 79,2	20,2 - 189	0,719 - 4,63	4,57 - 16,9	0,917 - 3,26	44,3 - 182	73,3 - 1500
	Moyenne	**0,44**	**33,7**	**1,29**	**22,8**	**85,2**	**60,0**	**2,37**	**50,9**	**74,0**	**2,43**	**11,5**	**2,54**	**120**	**429**

		Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Th	U	V	Zn
Charente[a]	**Moyenne**	0,92	11,1	4,89	8,16	123	109	6,95	84,9	107	2,51	-	1,64	43,5	634
Seudre[a]	**Moyenne**	0,4	13,5	4,03	5,6	59,1	84,8	4,56	54,8	74,1	2,17	-	1,54	33,6	563
Garonne[b]	**Moyenne**	0,99[e]	28	5,6	16	117	85	3,0	88	89	3,8	-	2,5	108	689
Dordogne[b]	**Moyenne**	1,23[e]	37	4,1	19	117	151	4,4	113	103	-	-	3,0	92	869
Isle[b]	**Moyenne**	0,69[e]	43	4,4	46	96	122	3,8	91	129	-	-	3,3	85	948
Adour[b]	**Moyenne**	-	22	2,5	21	141	101	9,2	117	80	-	-	2,5	126	527
Gaves[b]	**Moyenne**	-	29	4,4	23	207	185	17	232	180	-	-	2,4	115	1040
Gascogne[c]	**Moyenne**	-	15,14	0,3	14,43	52,98	18,86	-	28,2	24,9	-	-	-	-	81,7
Moyenne mondiale[d]		-	36,6	1,55	22,5	130	75,9	2,98	74,5	61,1	2,19	12,1	3,30	129	208

a : Dabrin, 2009; b : Masson, 2007 ; c :N'Guessan, 2009 ; d : Viers et al., 2009 ; e : Lanceleur et al., sous presse.

III.2. Partition des ETM sur les chenaux étudiés

Dans cette partie, les concentrations en ETM dissous et particulaires précédemment décrites ont été utilisées pour quantifier les échanges entre les phases dissoutes et particulaires (Tableau V- 3, Tableau V- 4). La répartition des ETM entre ces deux phases est une indication de leur comportement et de leur devenir dans les systèmes aquatiques (Honeyman et Santschi, 1988 ; Benoit, 1995). Exprimé en l/kg, le coefficient de partition, Kd, est défini comme le rapport entre la concentration particulaire (mg/kg) et la concentration dissoute (mg/l) de l'élément considéré.

$$Kd = \frac{[ETM]_{part.}}{[ETM]_{diss.}}$$

La représentation du Log(Kd) moyen pour chaque ETM permet de déterminer la séquence d'affinité entre ETM et particules (Figure V- 11). Pour chaque site, les moyennes des Kd ont été classées par ordre décroissant, représentant la diminution de l'affinité des ETM pour la phase particulaire.

C7 : Pb>Th>Ag>Zn>Cr>Cd>Cu>V>Co>Ni>As>Sb>Mo>U

C8 : Pb>Th>Ag>Zn>Cr>Co>V>Cd>Cu>Ni>Sb>As>Mo>U

G6 : Pb>Zn>Ag>Cu>Cd>Cr>Ni>Mo>Th>V>Co>U>As>Sb

G16 : Ag>Zn>Pb>Cr>Cd>V>Th>Cu>Ni>Mo>Co>Sb>As>U

G18 : Pb>Zn>Ag>Cu>Cd>Cr>Ni>Mo>Th>V>Co>U>As>Sb

Ces séquences diffèrent de celle définie pour la Garonne (Audry, 2003) :

Garonne : Th>Pb>Cr>V>Co>Ni>Zn>Cd>Cu>Mo>U

Les Kd les plus élevés correspondent aux éléments les plus lithophiles, e.g. Th, Pb (Négrel et Roy, 2002). Cette observation n'est pas vérifiée dans le cas de Th sur le bassin versant du Gua (G6, G16, G18, Figure V- 11). Les valeurs de Kd obtenues sont largement inférieures aux valeurs attendues pour un élément majoritairement associé à la phase particulaire (van Calsteren et Thomas, 2006). Ce résultat est lié aux fortes concentrations en Th dissous mesurées sur ce bassin ($Th_{diss.max\ G6}$ =381 ng/l).

Les Kd les plus faibles sont retrouvés pour les éléments As, Mo, Sb et U. Ces éléments sont décrits comme des éléments très mobiles, (As, Sb, Mo), à modérément mobile, (U ; Gaillardet et al., 2003). Au niveau du chenal de la Calupeyre, les valeurs de Kd de U sont très faibles dues aux fortes concentrations en U dissous ($U_{diss.maxC7}$ =12900 ng/l). La

contribution forte des fractions dissoutes des oxyanions aux concentrations totales mesurées dans la colonne d'eau pourrait être reliée à une réactivité interne des zones de marais, notamment via des processus d'oxydation/floculation des matières organiques en suspension et/ou de réduction des oxyhydroxydes de Fe, entrainant un relargage de ces éléments (Elbaz-Poulichet et al., 1997 ; Church et al., 1996, Figure V- 11).

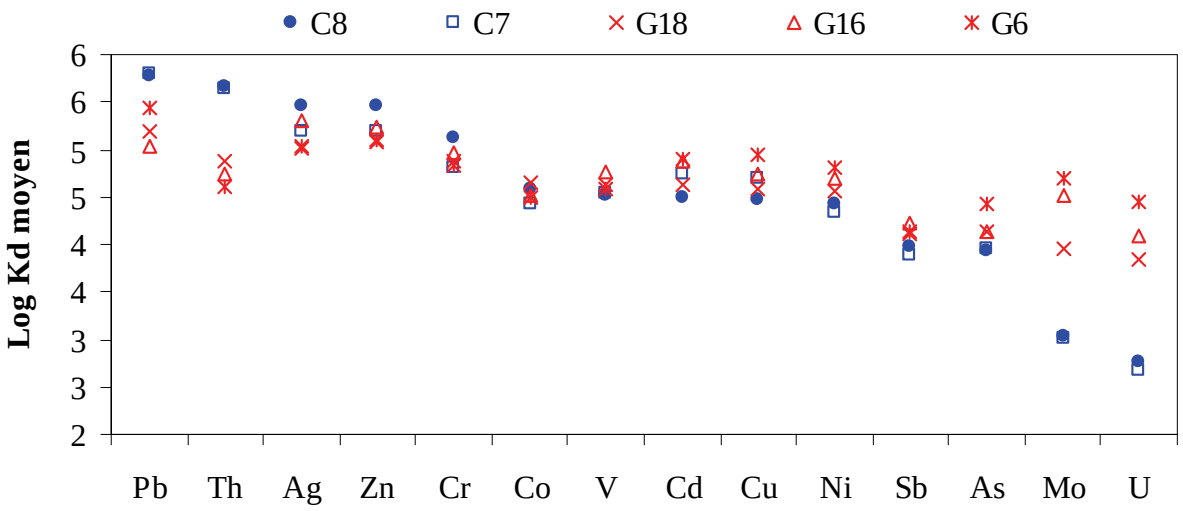


Figure V- 11 : Logarithmes décimaux des coefficients de partition (Kd) des ETM de la Calupeyre et du Gua.

Au niveau du chenal du Gua, nous pouvons observer une diminution des Kd moyens entre les stations G6 et G18 (Amont-Aval) pour As, Cu, Mo, Sb et U (Figure V- 11). Pour As, cette observation est reliée à une augmentation des concentrations dissoutes et une diminution des concentrations particulaires entre l'amont et l'aval du chenal (Tableau V- 3, Tableau V- 4). Pour Cu, Mo, Sb et U, des augmentations des concentrations dissoutes sont observées entre l'amont et l'aval du chenal (Tableau V- 3). Pour Co, Th et Zn, l'observation inverse est réalisée avec une diminution des valeurs de Kd de l'amont vers l'aval associée à des diminutions des concentrations dissoutes (Tableau V- 3).

Un phénomène de diminution des Kd avec l'augmentation de la concentration en particules a été rapporté pour de nombreux environnements aquatiques (Honeyman et Santschi, 1988 ; Benoit, 1995 ; Turner et Millward, 2002 ; Ciffroy et al., 2003). Ce phénomène appelé « particle concentration effect » est relié à une augmentation de la contribution de particules plus grossières peu réactives lors de forts débits et/ou à une

contribution plus forte de la phase dissoute via l'augmentation de colloïdes organiques (Benoit et Rozan, 1999 ; Turner et Millward, 2002). Ce phénomène a pu être mis en évidence au niveau du chenal du Gua pour Pb, Mo, Cd et dans une moindre mesure pour As et Cu (Figure V- 12).

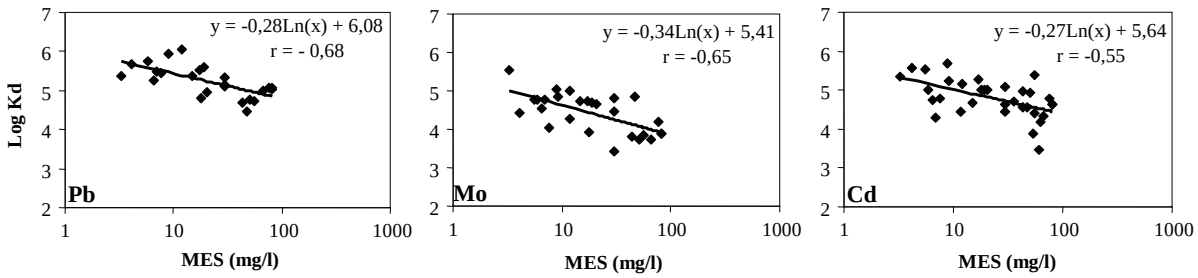


Figure V- 12 : Distribution du log (Kd) en fonction de la charge en particules (MES en mg/l) pour Pb, Mo et Cd sur le Gua.

Aucune relation entre partition des ETM et concentration des matières en suspension n'a pu être mise en évidence pour le chenal de la Calupeyre. Le PCE ne semble pas affecter la distribution en ETM entre dissous et particulaire mesurée au niveau de ce cours d'eau.

III.3. Variations temporelles des concentrations en ETM

III.3.1. Méthodologie : stratégie d'échantillonnage, analyses et normes de qualité environnementale

Les concentrations en ETM dissous et particulaires ont été mesurées mensuellement entre février 2008 et janvier 2009 sur les 5 stations présentées précédemment (Figure V- 6). La variabilité mensuelle des concentrations en ETM sur une échelle d'une année est représentée par bassin versant (Annexes I et II). Les concentrations en ETM sont comparées entre les stations et avec les normes de qualité des eaux définies par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable et les Agences de l'eau (Tableau I- 5, SEQ-Eau, version 2003). Nous rappellerons que les ETM sont classés dans la catégorie des micropolluants minéraux, la qualité des eaux est évaluée suivant les concentrations dans la fraction dissoute (eau filtrée) et la fraction particulaire (matières en suspension) pour As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn. Les concentrations en Hg n'ayant pas été analysées dans le cadre du suivi annuel, l'évaluation de la qualité de l'eau vis-à-vis des micropolluants minéraux a donc été réalisée pour 7 ETM. La légende correspondant aux normes de qualité des eaux est déterminée par rapport à la dureté

de l'eau. Pour cela, une analyse de l'alcalinité sur les 2 bassins a permis de déterminer les classes à utiliser : eau de dureté faible ($CaCO_3$<50 mg/l) pour le Gua et eau de dureté moyenne (50 mg/l<$CaCO_3$<200 mg/l) pour la Calupeyre. Les codes couleur correspondent à bleu : très bonne qualité, vert : bonne qualité, jaune : qualité passable, orange : mauvaise qualité (Figure V- 13). Les concentrations en ETM particulaires sont également comparées aux seuils d'occurrence d'une toxicité potentielle envers les organismes aquatiques (TEC, PEC, MacDonald et al., 2000). Les seuils de toxicité potentielle sont représentés en ligne pointillée (TEC : seuil en dessous duquel aucun effet néfaste n'est attendu) et en tirets (PEC : seuil au-dessus duquel des effets néfastes sont prévisibles), leur définition et les valeurs associées sont présentées dans le Chapitre II.

III.3.2. Evolution temporelle des concentrations dissoutes

Certains éléments présentent des profils de concentrations marqués par un effet saisonnier distinct. Ainsi, pour Co, Ni et U dissous au niveau du chenal de la Calupeyre, deux périodes peuvent être distinguées sur un cycle annuel. Des concentrations fortes sont observées entre novembre et mai alors que les plus faibles le sont entre juin et octobre (Figure V- 13). La diminution observée entre juin et octobre pour les 3 éléments décrits est plus importante au niveau de la station C8 située plus en aval sur le bassin (Figure V- 13). Elle peut être reliée à la période estivale d'intrusion de l'eau estuarienne dans la zone de marais, cette intrusion s'accompagne d'une augmentation de la salinité et de la conductivité (juin-octobre, Figure V- 8, B). La diminution des concentrations à l'aval des bassins peut être reliée à l'effet de dilution des eaux des chenaux par l'eau estuarienne. De plus, l'augmentation de la salinité entraîne des modifications importantes dans la partition des ETM par floculation de la matière organique dissoute (Sholkovitz, 1976 ; Sholkovitz et al., 1978 ; Turner et al., 1996 ; Point, 2004 ; Baalousha et al., 2006). Ce phénomène, « salting-out », entraîne une diminution des concentrations en ETM liés à la matière organique dissoute. Or, dans le cas des bassins étudiés, les eaux analysées sont fortement chargées en matière organique ($COD_{moyen\ Calupeyre}$=11,7±5,9 mg/l, n=13 ; $COD_{moyen\ Gua}$=26,5±4,8 mg/l, n=23). Nous pouvons donc supposer que **la floculation de la matière organique dissoute due à l'intrusion saline est à l'origine de la diminution importante des concentrations en Co, Ni et U dissous entre juin et octobre.**

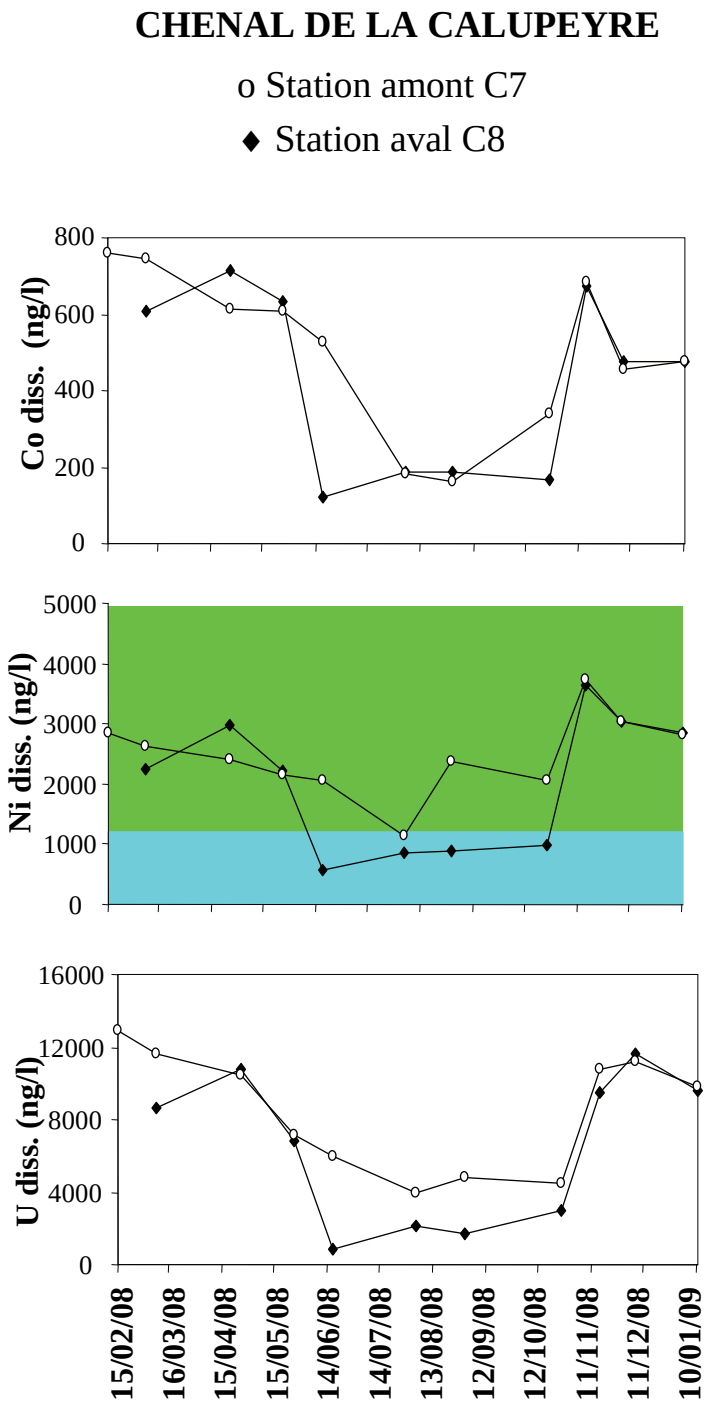


Figure V- 13 : Evolution des concentrations en Co, Ni et U dissous sur le chenal de la Calupeyre entre février2008 et janvier 2009. Les ronds blancs correspondent à la station C7 et les losanges noirs à la station C8. Les fonds colorés correspondent aux classes de qualité du SEQ-Eau, bleu : très bonne qualité, vert : bonne qualité, jaune : qualité passable, orange : mauvaise qualité (Paragraphe III.3).

Des profils comparables sont observés pour Cu dissous au niveau du chenal du Gua avec une diminution notable des concentrations entre juin et octobre (Figure V- 14). La floculation de la matière organique dissoute pourrait expliquer la forte diminution des concentrations observée pour les stations situées en aval du bassin (G16 et G18). Cependant,

au niveau de la station G6, en amont de la zone de marais riche en colloïdes organiques, As et Th dissous présentent des profils de concentrations comparables à Cu dissous (Figure V- 14). Un autre facteur de contrôle semble donc influencer l'évolution des concentrations observées.

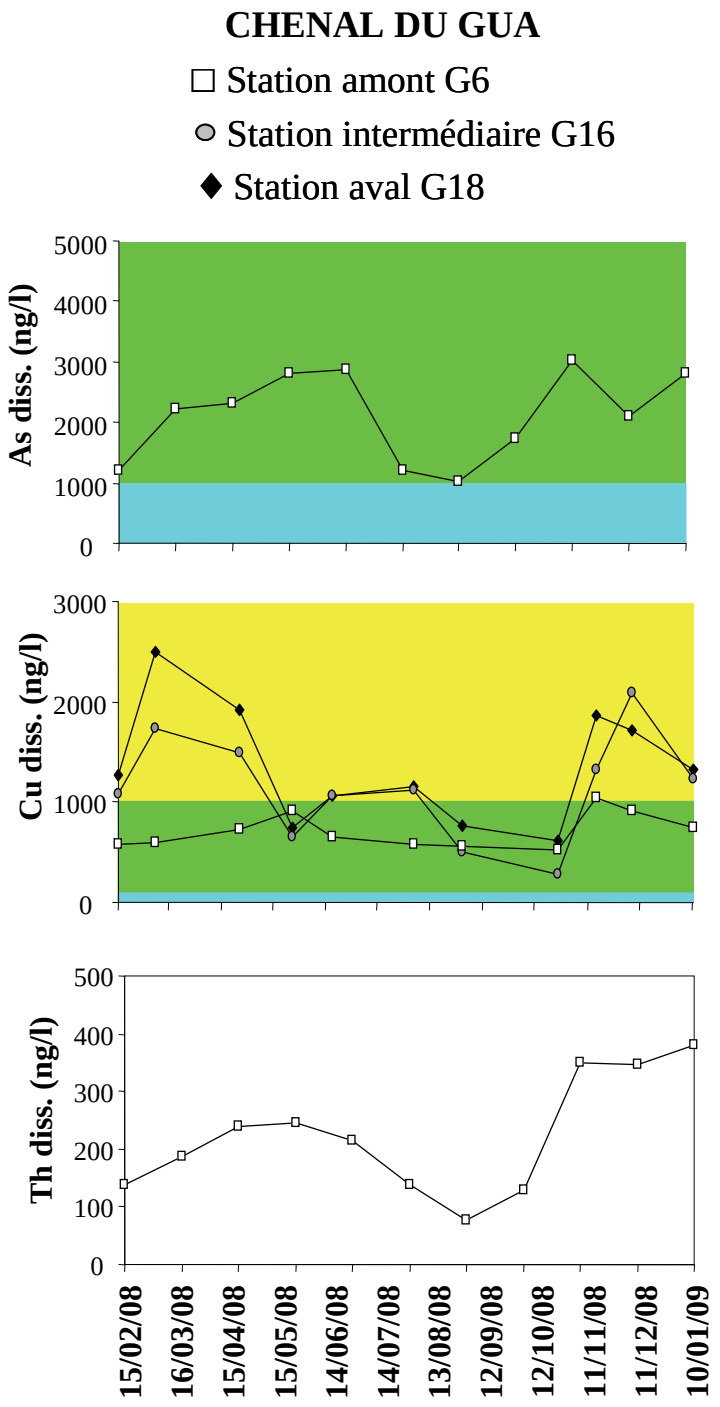


Figure V- 14 : Evolution des concentrations en As, Cu et Th dissous sur le chenal du Gua entre février2008 et janvier 2009. Les carrés blancs correspondent à la station G6, les ronds gris à la station G16 et les losanges noirs à la station G18. Les fonds colorés correspondent aux classes de qualité du SEQ-Eau, bleu : très bonne qualité, vert : bonne qualité, jaune : qualité passable, orange : mauvaise qualité (Paragraphe III.3).

Le thorium est décrit comme un élément peu soluble (Braun et al., 1993 ; Brookins, 1988 et Mitchell, 1976 dans Kipp et al., 2009). Pour cela, il peut être utilisé comme traceur des processus de lessivage des sols (Braun et al., 1993). Le profil de concentrations en Th dissous observé en amont de la zone de marais peut effectivement constituer le profil d'altération des substrats du bassin versant avec des concentrations plus faibles durant la période estivale et des concentrations plus importantes en période de précipitations fortes (Figure V- 14). Les concentrations en Th dissous au niveau du chenal de la Calupeyre étant généralement inférieures aux limites de détection, nous avons testé cette hypothèse en comparant le profil des concentrations en Th dissous du Gua avec le profil des concentrations en Th dissous mesurées à La Réole, à l'exutoire du bassin versant de la Garonne soumis à des conditions proches de températures et de précipitations (Figure V- 15).

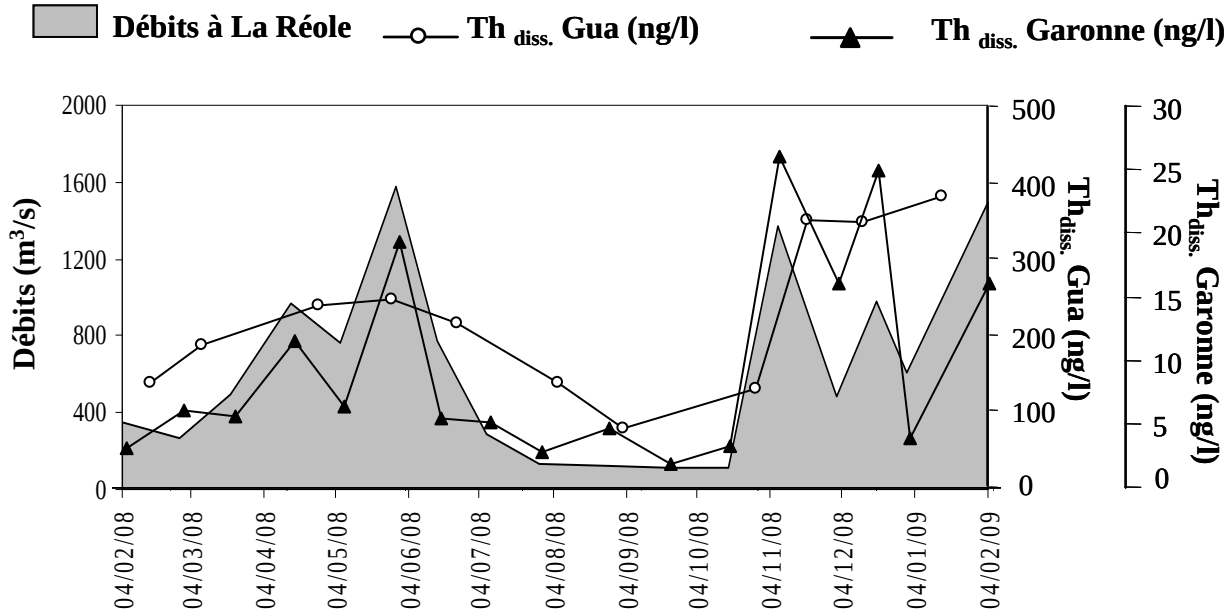


Figure V- 15 : Evolution des concentrations en Th dissous en ng/l à l'exutoire du bassin versant de la Garonne (La Réole, données non publiées) et à la station G6 du bassin versant amont du Gua et comparaison avec les débits de la Garonne en m^3/s mesurés à La Réole.

Il apparaît que les profils obtenus sur le Gua et à La Réole présentent des évolutions comparables. Cette évolution a donc été attribuée au profil d'altération des substrats du bassin versant et de transport de Th vers les systèmes aquatiques en lien avec la pluviométrie observée sur le bassin. Ainsi, entre novembre et mai, les concentrations en Th dissous sont plus fortes. Pendant la période estivale, les concentrations diminuent sous l'effet d'une diminution du ruissellement. Ces résultats sont cohérents avec la nature géogène de Th déterminée au Chapitre IV.IV.4.

L'évolution des concentrations en Th dissous du Gua est donc reliée à l'érosion et au transport de Th sur le bassin versant en lien avec l'hydrologie. Nous pouvons également noter, comme cela été souligné précédemment, les valeurs relativement fortes de Th dissous ($Th_{diss.\ max\ G6}$=381 ng/l). Cette valeur correspond à ~10 fois la concentration moyenne mesurée pour la Calupeyre et 15 fois celle mesurée pour la Garonne (Figure V- 15). Des concentrations moyennes fortes ont également été observées pour Pb dissous sur le Gua ($Pb_{diss.\ max\ G6}$=1520 ng/l). Ces valeurs pourraient être reliées à la charge importante en colloïdes organiques des eaux analysées (Tableau V- 2). En effet, comme cela a été observé par Dupré et al. (1996) sur le bassin du Congo, la contribution de la fraction dissoute de ces éléments augmente dans des eaux naturelles riches en matière organique (COP>10%, « Black Rivers », Figure V- 16, Dupré et al., 1996).

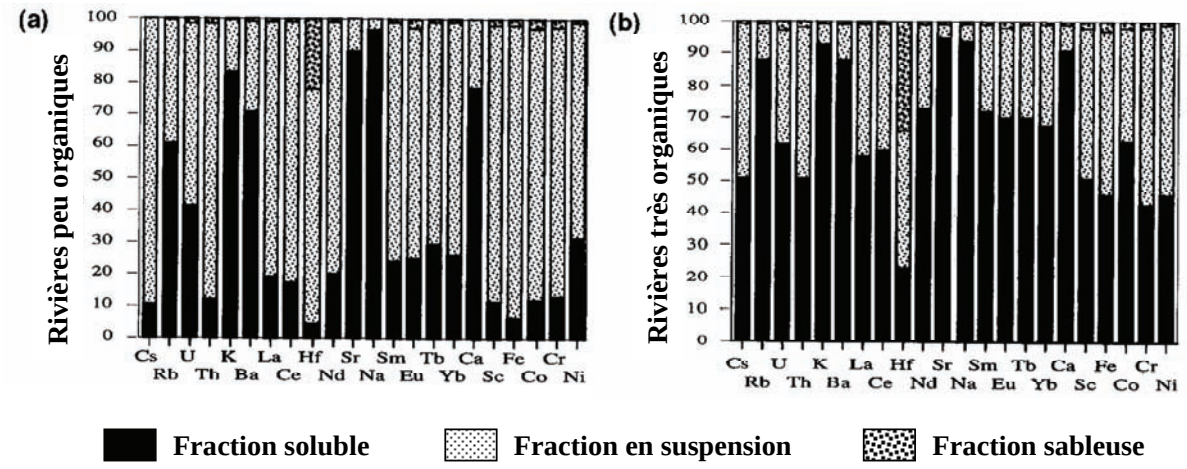


Figure V- 16 : Proportions des éléments transportés dans les fractions sableuses, dans les matières en suspension et sous forme dissoute <0,2 µm (fraction soluble) pour a) des rivières peu chargées en matière organique (Oubangui, Lobaye, Zaire, Kasai, Congo) et b) les rivières chargées en matière organique (i.e. « Black Rivers », Likouala et Sangha), d'après Dupré et al., 1996.

Selon ces auteurs, pour des rivières situées en milieu tropical, la contribution de la fraction dissoute d'éléments généralement insolubles comme Th peut passer de 10% à ~50% entre des eaux naturelles faiblement organiques (COP<6,78%) et des eaux fortement organiques (COP>10%, Dupré et al., 1996). Le passage dans la zone de marais permanent au niveau du chenal du Gua pourrait donc entraîner une augmentation de la concentration dissoute d'éléments peu solubles tels que Pb et Th (Figure V- 17). Les résultats obtenus lors de la campagne de juin 2008 nous ont permis de tester cette hypothèse (Figure V- 17).

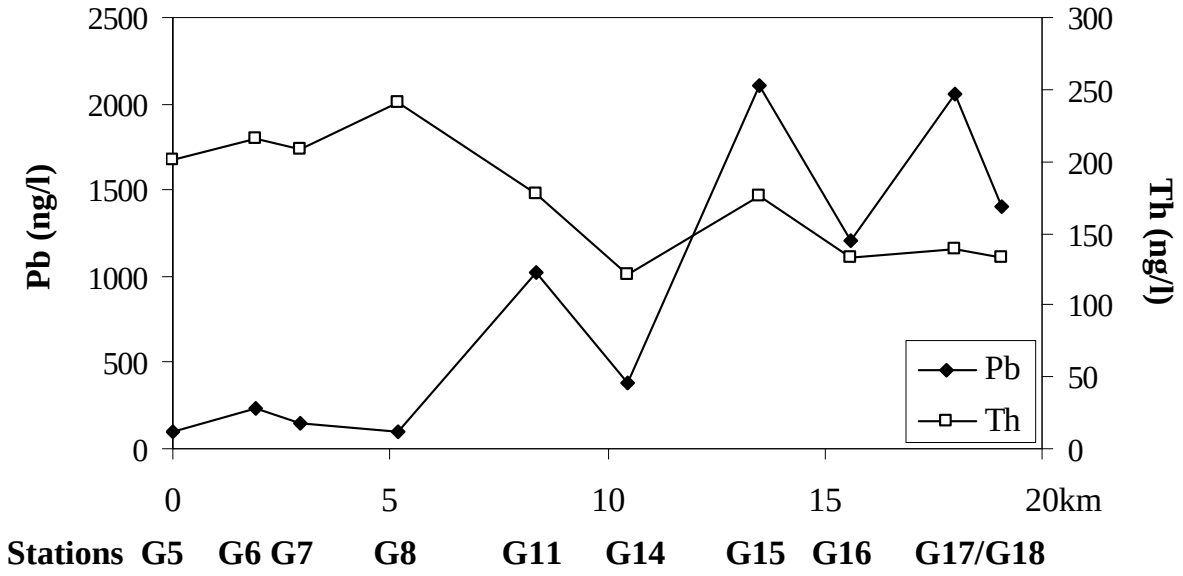


Figure V- 17 : Evolution des concentrations en Pb et en Th dissous en ng/l sur le profil réalisé en juin 2008 sur le chenal du Gua.

Les concentrations en Pb dissous mesurées présentent une augmentation entre l'amont et l'aval du Gua (Figure V- 17). La relation positive observée entre les concentrations en Pb dissous et les concentrations en COD semble valider l'hypothèse du rôle des colloïdes organiques dans l'augmentation des concentrations dissoutes en Pb dans la zone de marais (Figure V- 18, A). En revanche, aucune relation n'a pu être mise en évidence entre les concentrations en Pb dissous et les concentrations en COP (Figure V- 18, B).

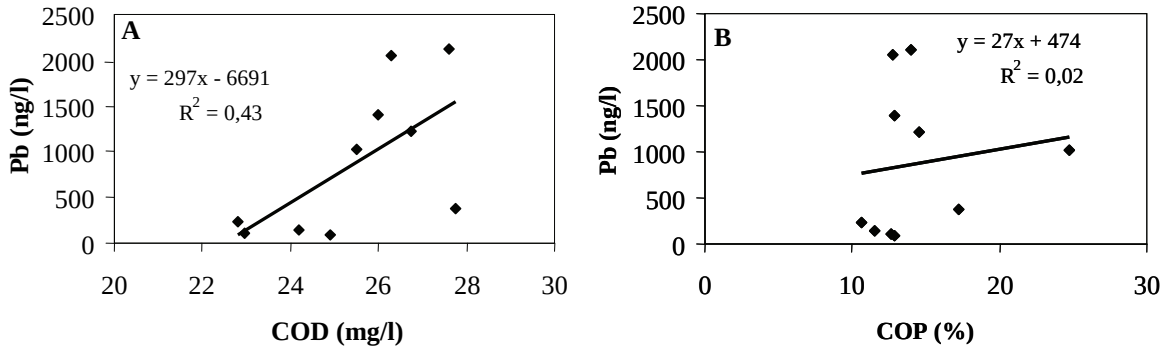


Figure V- 18 : Relation entre les concentrations en Pb dissous (ng/l) et A) les concentrations en COD (mg/l) et B) les concentrations en COP (%) lors du profil réalisé sur le chenal du Gua en juin 2008.

Pour Th, le profil des concentrations présente une diminution des concentrations dissoutes dans la zone de marais (Figure V- 17). Ces concentrations sont relativement importantes avec une moyenne de $Th_{diss.aval\ marais}$=146 ng/l. Cependant, les fortes concentrations mesurées en amont du marais et en amont du bassin versant, $Th_{diss\ amont\ marais}$=216 ng/l et

$Th_{diss.\ amont\ bassin}$=488 ng/l (station G3), suggèrent une source de Th dissous localisée en amont du bassin. Une éventuelle augmentation des concentrations en Th dissous due au rôle des colloïdes organiques serait donc masquée par les concentrations en Th dissous fortes mesurées à l'amont du bassin. Cette source potentielle n'a pas pu être identifiée à partir des données connues sur les activités industrielles et sur les sites pollués de ce bassin (Figure V-7). Des valeurs fortes de Th dissous ont également été mesurées sur les têtes de bassins situés au niveau de la zone urbaine de Bordeaux, suggérant une anomalie géochimique locale ou régionale (Zhao, communication personnelle).

Les éléments présentant des variations temporelles comparables au Th dissous, i.e. Co, Ni et U pour le chenal de la Calupeyre et As, Cu pour le chenal du Gua, seraient donc essentiellement issus des processus d'érosion et de lessivage des sols des bassins versants considérés. Cette hypothèse est étayée par l'analyse de l'évolution des concentrations en Cu dissous au niveau du chenal de la Calupeyre, bassin à dominante viticole (21% de la surface). Les variations de Cu dissous à l'exutoire de ce bassin apparaissent relativement bien corrélées à la pluviométrie cumulée à 7 jours (Figure V- 19).

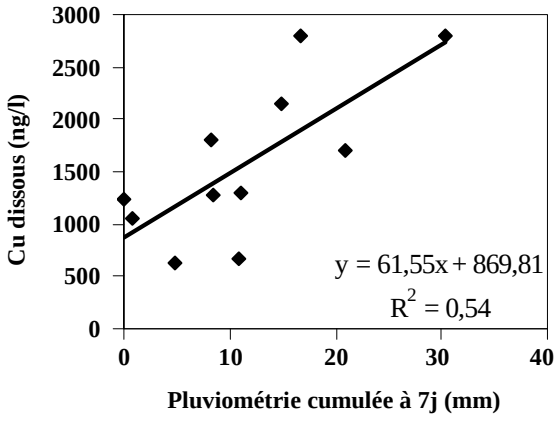


Figure V- 19 : Relations entre la pluviométrie cumulée à 7 jours (en mm) et les concentrations en Cu dissous (en ng/l) sur le chenal de la Calupeyre.

Cette observation suggère un apport direct de Cu vers le chenal par lessivage des sols viticoles du bassin versant lors d'épisodes pluvieux. En effet, lors d'évènements pluvieux, le transport des ETM du continent vers les fleuves est intensifié (Brown et Peake, 2006 ; Coynel et al., 2007). De plus, l'activité viticole est connue pour engendrer une contamination des sols en Cu via les épandages de produits phytosanitaires destinés à lutter contre les maladies de la vigne (Komárek et al., 2010). D'après la revue bibliographique réalisée par ces auteurs, il apparaît

que Cu entrant dans le sol est rapidement immobilisé par adsorption avec les particules du sol. Plusieurs études ont mis en évidence une affinité du Cu pour les phases porteuses du sol qui diminue dans l'ordre suivant : Matière Organique du sol>Oxy-hydroxydes de Fe et Al>Argiles (Bradl, 2004 ; Martínez-Villegas et Martínez, 2008). L'adsorption sur la matière organique du sol, et notamment sur les acides humiques et fulviques, semble être le mécanisme de rétention le plus important de Cu (Strawn et Baker, 2008, 2009). La complexation de Cu avec la matière organique dissoute de la solution de sol peut cependant fortement influencer sa mobilité dans le sol et son transport vers le milieu aquatique, spécialement pour des pH ~7,5 (Arias et al., 2006 ; Fernández-Calviño et al., 2008a ; Martínez-Villegas et Martínez, 2008). Ainsi, la formation de complexes organo-solubles entraîne, d'une part, une diminution de la disponibilité de Cu en solution pour les organismes vivants et, d'autre part, une augmentation de sa mobilité dans le sol (Martínez et Mac-Bride, 1999 ; Martínez et al., 2003).

Pour les autres ETM, aucun cycle saisonnier n'a été identifié et les profils observés ne peuvent pas être rapprochés des profils précédemment présentés (Annexe I). Au niveau de la Calupeyre, les deux stations du suivi sont soumises à une intrusion saline en période estivale, ne rendant pas possible l'analyse des ETM dissous non extractibles sur résine chélatante (solution salée : extraction de Cd, Co, Cu, Ni, V et U). Au niveau du Gua, des profils de concentrations relativement stables ont été observés pour Cd, Mo, Ni, Sb et V. Des concentrations ponctuelles fortes ont été mesurées pour Ag, Cd, Mo, U, V et Zn (Annexe I). Ces concentrations fortes n'ont pas pu être expliquées par un lessivage plus important dû à une augmentation des précipitations. Elles pourraient être liées à des pollutions ponctuelles localisées.

A partir des résultats obtenus, nous pouvons proposer un schéma de synthèse de l'évolution des concentrations en ETM dissous sur une période annuelle (Figure V- 20). Pour les éléments : Co, Ni et U pour la Calupeyre et As, Cu et Th pour le Gua, les deux bassins versants présentent des cycles saisonniers et des réponses comparables avec des concentrations maximales observées au printemps et à l'automne. Les concentrations faibles mesurées en période estivale ont pu être reliées à une diminution de l'apport en ETM depuis le bassin versant liée à la diminution des précipitations combinée à une floculation des

matières organiques dissoutes, phases porteuses potentielles des ETM, par augmentation de la salinité.

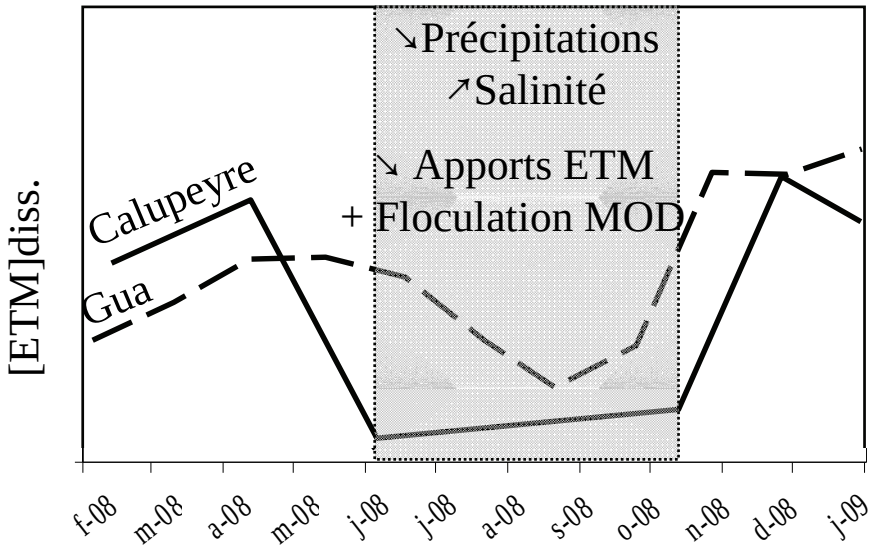


Figure V- 20 : Schéma synthétique d'évolution temporelle des concentrations dissoutes en ETM sur les bassins médocains.

III.3.3. Evolution temporelle des concentrations particulaires

Dans cette partie, l'évolution des concentrations en ETM particulaires est présentée pour les 5 stations du suivi (Figure V- 6). L'ensemble des résultats obtenus sont proposés en annexe II.

Au niveau du **chenal de la Calupeyre**, des variations saisonnières comparables des **concentrations particulaires** sont observées pour As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Th et V (Figure V- 21). Ces éléments présentent des concentrations minimales en janvier puis en août et septembre 2008.

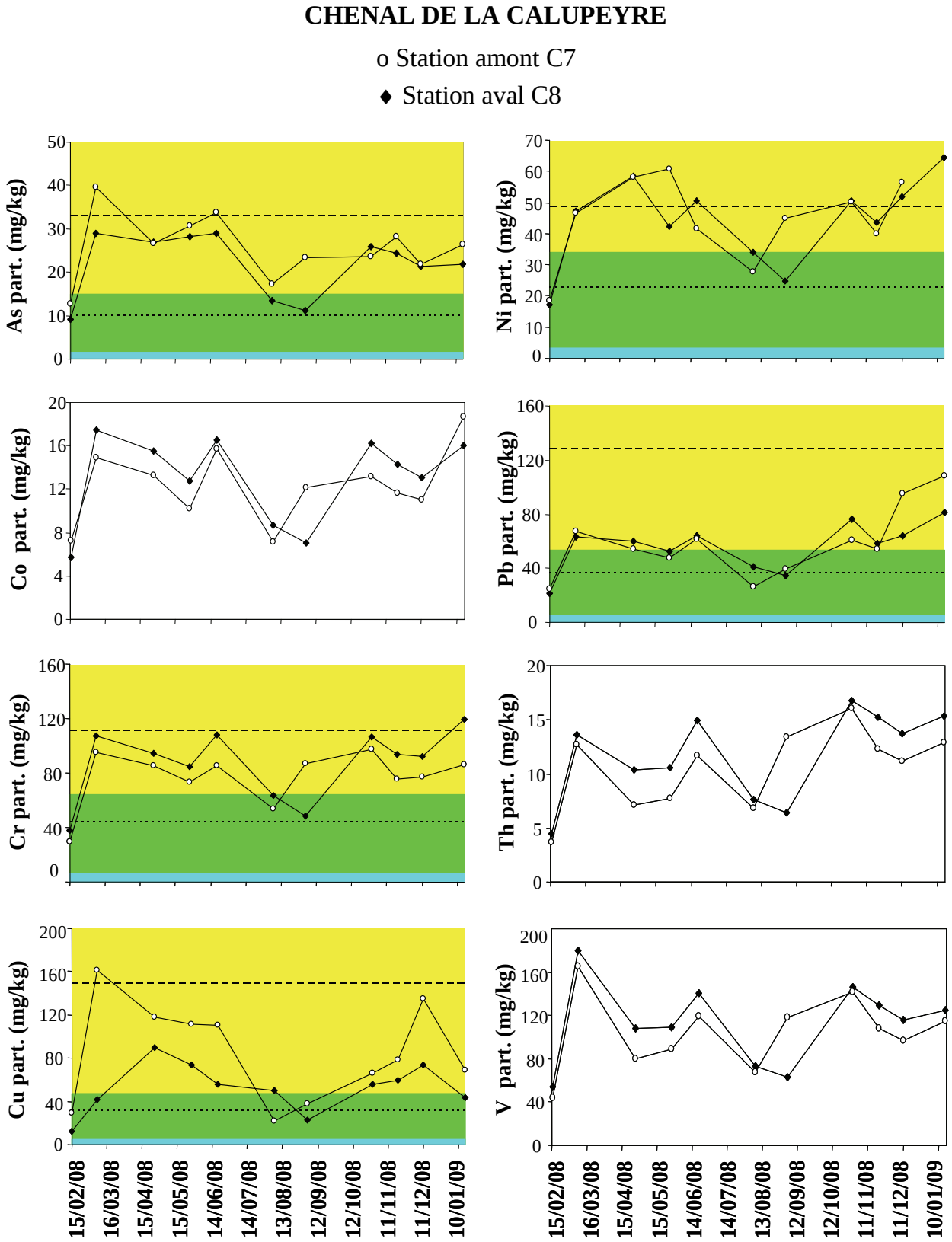


Figure V- 21 : Evolution des concentrations en As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Th et V particulaires sur le chenal de la Calupeyre entre février 2008 et janvier 2009. Les ronds blancs correspondent à la station C7 et les losanges noirs à la station C8. Les fonds colorés correspondent aux classes de qualité du SEQ-Eau, bleu : très bonne qualité, vert : bonne qualité, jaune : qualité passable, orange : mauvaise qualité.Les lignes pointillées correspondent aux seuils TEC et les tirets aux seuils PEC.

Pour les autres éléments, des concentrations fortes ponctuelles ont pu être mesurées notamment pour Ag, Cd et Mo particulaires (Figure V- 22). Les concentrations les plus fortes sont observées en avril 2008 pour Ag et sont retrouvées au niveau des 2 stations du suivi ($Ag_{part.\ C7}$=2,48 mg/kg , $Ag_{part.\ C8}$=3,66 mg/kg ; Figure V- 22). Pour Mo, des concentrations fortes sont également mesurées en avril pour les 2 stations du suivi ($Mo_{part.\ C7}$=5,01 mg/kg, $Mo_{part.\ C8}$=3,57 mg/kg), ainsi qu'en janvier 2009 pour la station la plus aval ($Mo_{part.\ C8}$=5,39 mg/kg). Dans le cas de Cd, le pic de concentration est atteint en mai ($Cd_{part.\ C7}$=2,90 mg/kg, $Cd_{part.\ C8}$=1,64 mg/kg, Figure V- 22).

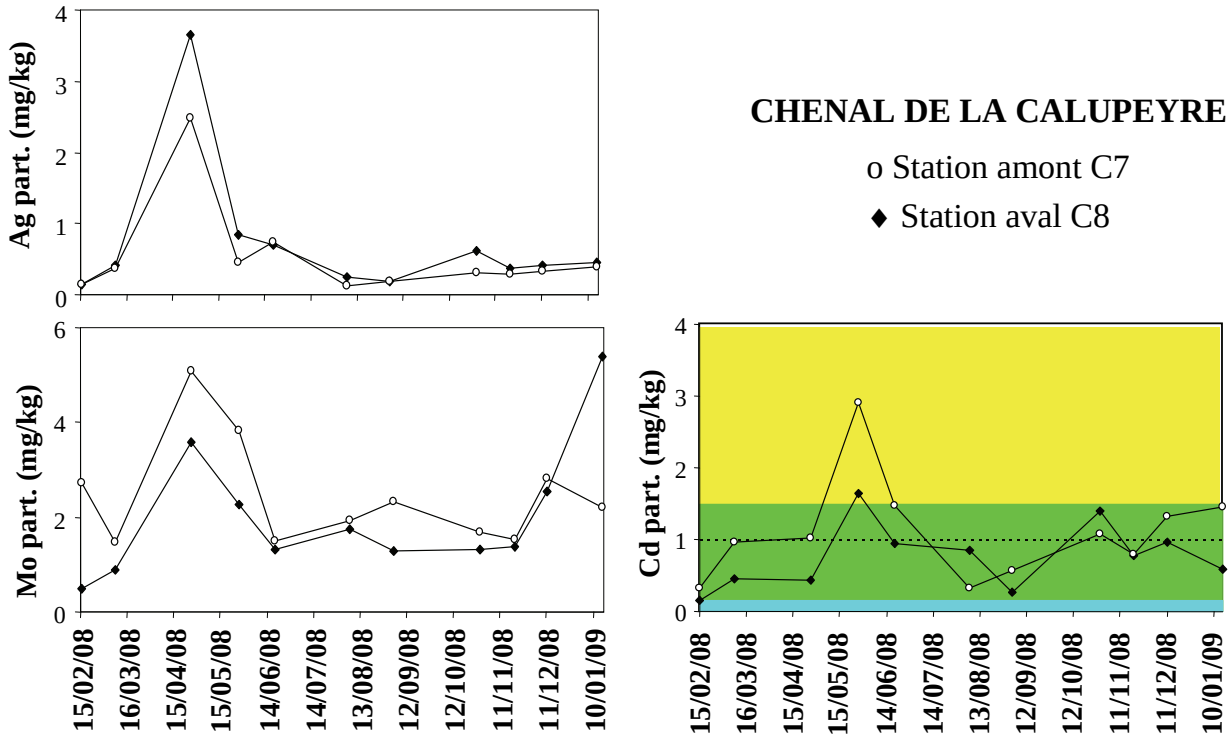


Figure V- 22 : Evolution des concentrations en Ag, Cd et Mo particulaires sur le chenal de la Calupeyre entre février 2008 et janvier 2009. Les ronds blancs correspondent à la station C7 et les losanges noirs à la station C8. Les fonds colorés correspondent aux classes de qualité du SEQ-Eau, bleu : très bonne qualité, vert : bonne qualité, jaune : qualité passable, orange : mauvaise qualité. Les lignes pointillées correspondent aux seuils TEC et les tirets aux seuils PEC (Paragraphe III.3).

Les maxima de concentrations en Ag particulaire correspondent aux maxima de concentrations en **Ag dissous** (Avril 2008, Annexes I et II). L'apport en Ag dans le milieu se fait donc ponctuellement, massivement et sous une forme pour laquelle Ag sera partiellement soluble. Ces observations pourraient être reliées à l'utilisation de l'iodure d'Ag pour lutter

contre la grêle (ANELFA, Lanceleur et al., sous presse). En effet, dans les zones de vergers et de vignobles, l'ensemencement des nuages par des particules de Ag permet de réduire l'impact des précipitations de grêle sur les cultures (Dessens et al., 2009). Le but de cette pratique est de diminuer l'énergie des grêlons lors de l'impact sur les plantations par une diminution de leur diamètre. Sur la superficie de la France métropolitaine, l'ensemencement des nuages protège ~66000 km² de cultures (Dessens et al., 2009). Environ 660 stations sont équipées de générateurs à AgI. Elles rejettent 740 kg de AgI entre avril et octobre soit, en moyenne, 0,005 kg Ag /km²/an (Dessens et al., 2009). Ramenés à la superficie des bassins étudiés, nous obtenons un rejet potentiel de 0,26 kg/an de Ag pour le bassin de la Calupeyre et 1,33 kg/an pour le bassin du Gua. Selon l'agence américaine d'étude des substances toxiques et des maladies (ATSDR), 30% de Ag rejeté dans l'atmosphère par ces générateurs atteint les rivières (US-Public Health Service, 1990). Dans le cas de la Calupeyre, l'apport de Ag serait donc de l'ordre de 0,08 kg/an soit 0,0016 kg/km²/an. Pour le Gua, l'apport serait de 0,40 kg/an, soit 0,0015 kg/km²/an. Selon Lanceleur et al. (sous presse), pour le bassin versant de la Gironde, l'apport direct maximal de Ag au système estuarien serait de l'ordre de 0,139 t/an soit 0,0017 kg/km²/an.

Les **anomalies ponctuelles mesurées pour Cd et Mo** pourraient également être reliées aux pratiques agricoles sur les bassins. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre précédent, **Cd** est présent à l'état d'impuretés dans les **engrais phosphatés** (Tableau IV- 6), la valeur forte mesurée en mai 2008 pourrait correspondre à un transfert de Cd depuis les parcelles agricoles préparées pour les semis. L'apport en **Mo** pourrait également provenir des parcelles agricoles, en effet, cet **oligo-élément est essentiel** pour une croissance optimale des plantes. Une carence en molybdène peut entraîner des diminutions du développement des feuilles et une réduction de la production du pollen chez le maïs alors que pour la vigne, elle engendrerait des altérations dans le développement des grains de raisins (Kaiser et al., 2005). Ces éléments peuvent donc être apportés dans le milieu aquatique par transfert depuis les parcelles agricoles, notamment au printemps, lors de la préparation des parcelles au semis et au début du développement des plants.

Une analyse des corrélations entre les concentrations particulaires nous a permis de distinguer différents groupes d'éléments (Tableau V- 5).

- les éléments essentiellement **issus des processus d'érosion du bassin versant**, **Co, Cr et V** présentent des corrélations fortes avec **Th**. Leurs concentrations seraient majoritairement **contrôlées par la taille des particules**. Dans une moindre mesure, **As, Pb et Zn** présentent également des corrélations positives avec Th, impliquant une influence de la granulométrie sur les concentrations de ces éléments.

Tableau V- 5 : Coefficients de corrélation (n=22, p<0,05 en gras) entre les concentrations en ETM particulaires mesurées sur le chenal de la Calupeyre.

	Ag	**As**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Mo**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**Th**	**U**	**V**	**Zn**
Ag	1,00													
As	0,22	1,00												
Cd	0,12	0,49	1,00											
Co	0,25	**0,66**	0,29	1,00										
Cr	0,27	**0,72**	0,33	**0,78**	1,00									
Cu	0,38	**0,77**	0,52	0,45	0,55	1,00								
Mo	**0,73**	-0,16	0,32	-0,18	-0,12	0,18	1,00							
Ni	-0,03	0,07	0,23	**0,65**	0,23	-0,05	-0,03	1,00						
Pb	0,06	0,37	0,37	**0,75**	0,57	0,53	-0,08	**0,69**	1,00					
Sb	-0,05	**0,70**	0,03	0,35	0,38	**0,63**	-0,28	-0,05	0,20	1,00				
Th	-0,22	0,47	0,09	**0,66**	**0,84**	0,22	-0,55	0,25	0,54	0,25	1,00			
U	0,18	-0,44	-0,03	-0,41	**-0,67**	-0,11	0,54	-0,10	-0,28	-0,16	**-0,75**	1,00		
V	-0,13	**0,74**	0,15	**0,70**	**0,86**	0,49	-0,52	0,14	0,47	**0,65**	**0,89**	**-0,66**	1,00	
Zn	0,22	0,52	0,46	**0,69**	**0,66**	0,58	-0,14	0,23	**0,71**	0,03	0,58	-0,44	0,50	1,00

- Les concentrations en Cu sont positivement corrélées aux concentrations en As et Sb. Comme cela a été présenté pour Cu dissous, les concentrations en Cu particulaire ont pu être rapprochées de la pluviométrie sur le bassin. Afin d'éliminer l'artefact dû à la granularité des particules, le rapport Cu/Th a été utilisé dans la régression linéaire (Figure V- 23). **Le lessivage des sols viticoles apparaît être le facteur contrôlant la variabilité des concentrations en Cu particulaire retrouvées au niveau du chenal de la Calupeyre.**

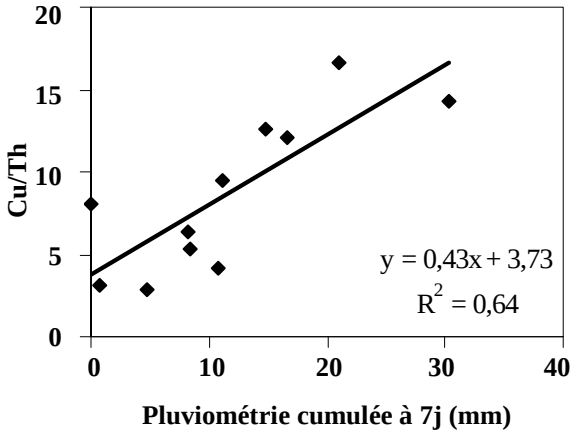


Figure V- 23 : Relations entre la pluviométrie cumulée à 7 jours (en mm) et le rapport Cu/Th particulaire sur le chenal de la Calupeyre.

- **Argent et Mo** présentent des concentrations plus fortes en début d'année avec un maximum observé pour le mois d'avril 2008 (Figure V- 22). Comme nous venons de le développer, un apport important en amont de la station C7, lié à une **pollution ponctuelle d'origine agricole,** peut être supposé. Du fait de la taille réduite du bassin versant, un apport localisé en ETM est rapidement décelable au niveau du chenal, l'effet de dilution des eaux et des particules étant limité.

- **Uranium** apparaît isolé des autres éléments avec des corrélations négatives observées avec Cr et Th, indiquant une influence mineure de la granularité des particules sur les concentrations mesurées (Tableau V- 5). Le profil de concentrations en U particulaire mesurées sur le chenal du Gua est marqué par une concentration relativement forte en janvier 2008 pour la station C7 (Figure V- 24).

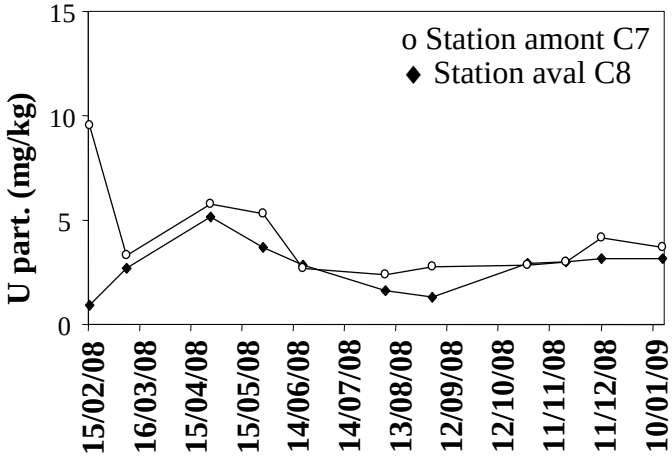


Figure V- 24 : Evolution des concentrations en U particulaire sur le chenal de la Calupeyre entre février 2008 et janvier 2009. Les ronds blancs correspondent à la station C7 et les losanges noirs à la station C8.

- Enfin, **Cd, Ni et Sb** ne présentent que peu ou pas de relation avec les autres ETM (Tableau V- 5).

Au niveau du **chenal du Gua**, l'analyse des corrélations nous a permis de distinguer 3 groupes d'éléments (Tableau V- 6).

- **Thorium, U et V** sont positivement corrélés (R^2>0,80), ces éléments sont majoritairement contrôlés par la **granularité des particules**.

- Un second groupe est constitué des éléments présentant des concentrations fortes en février 2008 et janvier 2009 (i.e. **Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb et Zn**, Figure V- 26 et Tableau V- 6). Ces éléments présentent des profils proches du profil de Th pour le reste de la période de suivi. L'influence de la granularité semble être le facteur de contrôle dominant les concentrations de ces éléments entre mars et novembre.

- **Arsenic et Sb** apparaissent fortement positivement corrélés entre eux. Le comportement comparable de ces oxyanions pourrait être majoritairement influencé par les variations des paramètres physico-chimiques (pH, oxydo-réduction), notamment via l'influence des eaux réduites dans la zone de marais. Cette hypothèse sera testée ultérieurement lors de l'analyse des résultats des campagnes ponctuelles de juin 2008.

- Enfin, **Ag** ne présente que peu de corrélations avec les autres ETM suggérant des apports ponctuels (Tableau V- 6).

Tableau V- 6 : Coefficients de correlation (n=33, p<0,05 en gras) entre les concentrations en ETM particulaires mesurées sur le chenal du Gua.

	Ag	**As**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Mo**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**Th**	**U**	**V**	**Zn**
Ag	1,00													
As	0,44	1,00												
Cd	0,09	0,09	1,00											
Co	0,34	0,37	0,59	1,00										
Cr	0,08	0,25	**0,73**	**0,91**	1,00									
Cu	0,38	0,32	0,50	**0,86**	**0,80**	1,00								
Mo	-0,01	0,19	**0,76**	**0,87**	**0,98**	**0,74**	1,00							
Ni	-0,01	0,12	**0,89**	**0,80**	**0,93**	**0,68**	**0,96**	1,00						
Pb	0,14	0,32	**0,62**	0,34	0,40	0,52	0,36	0,50	1,00					
Sb	0,19	**0,75**	0,44	0,56	0,57	0,50	0,50	0,45	0,57	1,00				
Th	0,39	0,21	-0,47	-0,04	-0,19	0,26	-0,36	-0,44	0,08	0,09	1,00			
U	0,45	0,21	-0,08	0,19	0,06	0,41	-0,11	-0,16	0,28	0,33	**0,85**	1,00		
V	0,45	0,58	-0,22	0,10	-0,05	0,25	-0,22	-0,28	0,31	0,58	**0,81**	**0,81**	1,00	
Zn	0,60	0,43	**0,66**	**0,82**	**0,72**	**0,90**	**0,66**	**0,69**	**0,68**	0,55	0,16	0,37	0,29	1,00

Deux tendances distinctes apparaissent dans l'évolution temporelle des **concentrations en ETM particulaires** (Figure V- 25).

- Une première tendance est observée pour **As, Sb, U et V** qui présentent des profils de concentrations relativement stables sur la période du suivi et comparables à **Th** (Figure V- 25). La variabilité temporelle observée pour ces éléments est donc majoritairement reliée à la **taille des particules**.

- Des profils de concentrations marqués par des concentrations fortes durant les mois de février 2008 et janvier 2009 sont associés à **Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Co et Mo**. Cette augmentation des concentrations particulaires est retrouvée en janvier 2009 au niveau des 3 stations du suivi pour Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn. Elle est de l'ordre de 2,6 (Pb) à 4,7 (Cd) fois les concentrations moyennes annuelles observées pour la station concernée (Figure V- 26). De plus, une diminution entre l'amont et l'aval du chenal (Amont : G6-G16-G18 : Aval) est observée pour Cd, Pb et Zn suggérant un apport de particules plus chargées en ETM en amont de la station G6. Bien que les concentrations en ETM particulaires soient relativement variables à l'échelle temporelle, les tendances comparables observées sur les 3 stations indiquent qu'un apport en ETM ponctuel sera ressenti sur l'ensemble du chenal. La taille limitée du bassin versant ne permet pas de dilution entre la station G6 et l'exutoire du bassin (station G18).

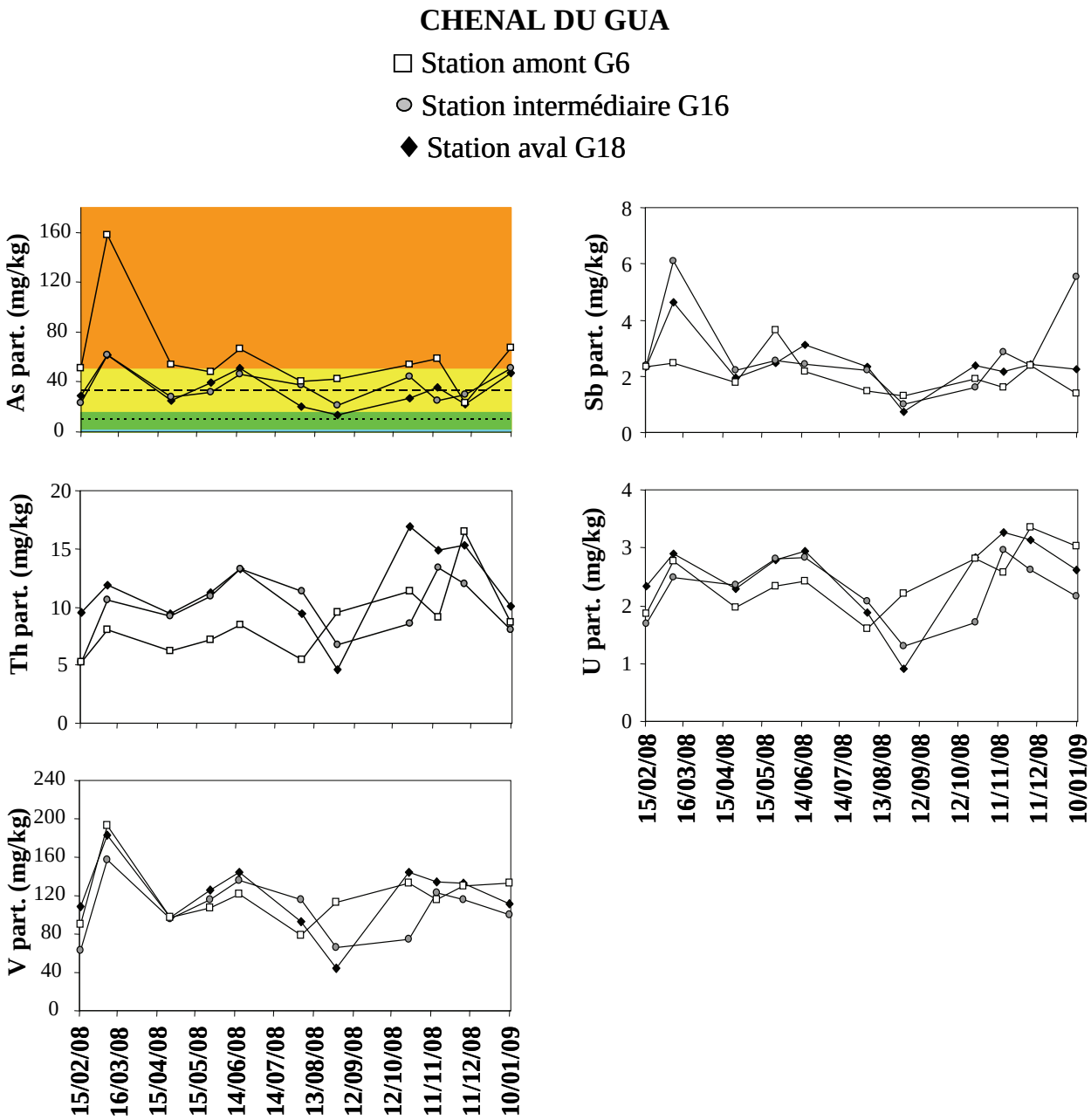


Figure V- 25 : Evolution des concentrations en As, Sb, Th, U et V particulaires sur le chenal du Gua entre février 2008 et janvier 2009. Les carrés blancs correspondent à la station G6, les ronds gris à la station G16 et les losanges noirs à la station G18. Les fonds colorés correspondent aux classes de qualité du SEQ-Eau, bleu : très bonne qualité, vert : bonne qualité, jaune : qualité passable, orange : mauvaise qualité. Les lignes pointillées correspondent aux seuils TEC et les tirets aux seuils PEC (Paragraphe III.3).

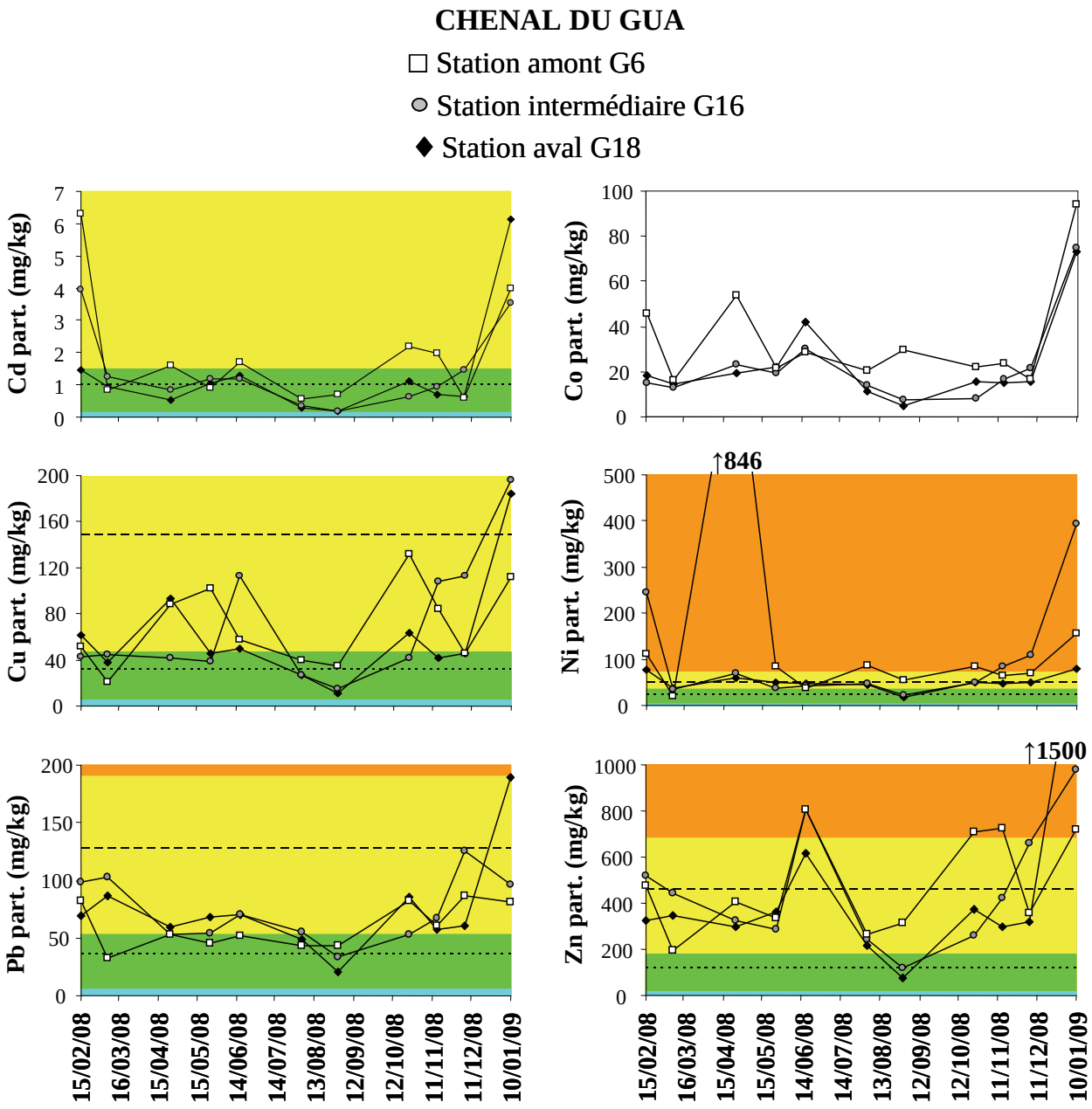


Figure V- 26 : Evolution des concentrations en Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn particulaires en mg/kg sur le chenal du Gua entre février 2008 et janvier 2009. Les carrés blancs correspondent à la station G6, les ronds gris à la station G16 et les losanges noirs à la station G18. Les fonds colorés correspondent aux classes de qualité du SEQ-Eau, bleu : très bonne qualité, vert : bonne qualité, jaune : qualité passable, orange : mauvaise qualité. Les lignes pointillées correspondent aux seuils TEC et les tirets aux seuils PEC (Paragraphe III.3).

A partir de ces observations, **deux profils type** de l'évolution des concentrations particulaires peuvent être déterminés (Figure V- 27) :

- les éléments présentant des concentrations particulaires majoritairement contrôlées par la granularité des particules et ne présentant pas d'augmentation des concentrations en hiver : **As, Sb, Th, U, V** (Groupe I)

- les éléments présentant des concentrations particulaires contrôlées par la granularité des particules entre mars et novembre 2008 et des concentrations ponctuelles fortes en février 2008 et janvier 2009, i.e. **Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb et Zn** (Groupe II).

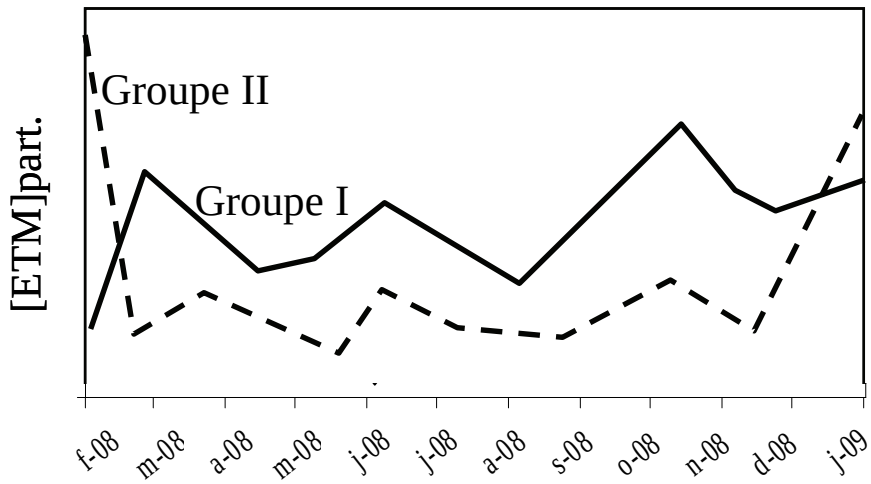


Figure V- 27 : Profils synthétiques pour le chenal du Gua des ETM particulaires d'origine lithogéniques (Groupe I) et des ETM potentiellement apportés dans le milieu (Groupe II).

En conclusion, l'évolution des concentrations particulaires observée à l'échelle annuelle sur les bassins versants du suivi apparaît majoritairement contrôlée par la granularité des particules échantillonnées (Figure V- 27). Certains éléments présentent des augmentations ponctuelles importantes de leurs concentrations dissoutes et/ou particulaires. Ces augmentations ont été reliées à des pollutions ponctuelles et/ou à des anomalies géochimiques en amont des chenaux. Elles concernent Ag et Mo pour le chenal de la Calupeyre et Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni et Zn au niveau du bassin versant du Gua. Enfin, des éléments semblent présenter des comportements particuliers inhérents à leurs propriétés et leur réactivité comme les oxyanions As et Sb.

III.3.4. Evaluation de la qualité des eaux

Chenal de la Calupeyre

Suivant les normes de qualité environnementale définies par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable et les Agences de l'eau (Tableau I- 5), les concentrations en ETM dissous sont situées à la limite entre des eaux de très bonne qualité (Pb) et des eaux de bonne qualité (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn). Les concentrations particulaires situent les eaux du chenal à la limite entre une bonne qualité (Cd) et une qualité passable (As, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn). Des valeurs fortes sont observées notamment en Cd ($Cd_{diss.C7}$=202 ng/l, $Cd_{part.C8}$=2,9 mg/kg, mai 2008), en Ag ($Ag_{diss.C7}$=21,8 ng/l, $Ag_{part.C8}$=3,66 mg/kg, avril 2008) et en Zn ($Zn_{diss.C7}$=16100 ng/l, mars 2008).

En ce qui concerne l'évaluation de la toxicité potentielle des ETM, sur l'ensemble des analyses réalisées sur le chenal de la Calupeyre, 80% des concentrations mesurées sont supérieures au seuil TEC correspondant, 8% sont supérieures au seuil PEC (n=22 ; Figure V-28). L'élément présentant le maximum de concentrations particulaires supérieures au PEC est Ni, avec 9 valeurs dépassant le seuil PEC (PEC=48,6 mg/kg).

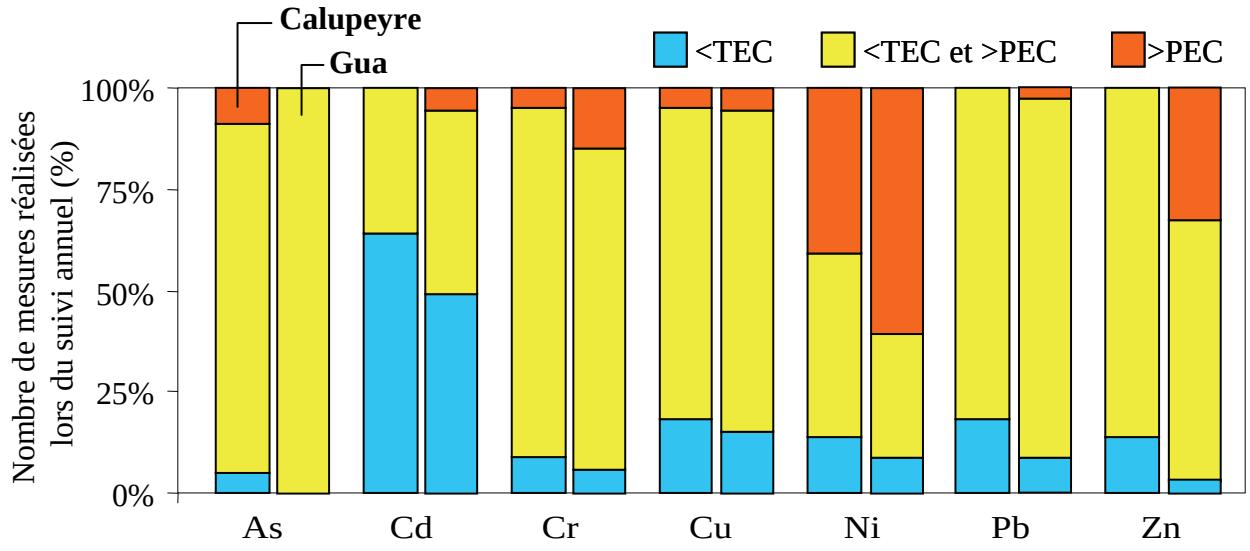


Figure V- 28 : Pourcentages des concentrations en ETM particulaires supérieures aux seuils TEC/PEC par élément pour le chenal de la Calupeyre (à gauche, n=22) et pour le chenal du Gua (à droite, n=33).

La qualité des eaux du chenal de la Calupeyre peut donc être considérée pour l'ensemble des ETM analysés comme passable avec un risque potentiel de toxicité pour les organismes aquatiques à déterminer par des analyses de spéciation, de disponibilité et d'écotoxicologie.

Chenal du Gua

Les seuils d'évaluation de la qualité des eaux sont plus faibles pour le chenal du Gua qui présente une eau moins calcaire (Tableau I- 5).

Les concentrations en ETM dissous correspondent à des eaux de qualité très bonne (Pb) à passable (Cu, Zn). Arsenic, Ni et Zn présentent des concentrations particulaires correspondant à des eaux de mauvaise qualité. Nous pouvons retrouver les pics des concentrations en Ag particulaire ($Ag_{part.G6}$=7,22 mg/kg) au mois d'avril 2008 comme cela a été observé au niveau du chenal de la Calupeyre.

Sur l'ensemble des analyses réalisées sur le chenal du Gua, 87% des concentrations mesurées sont supérieures au seuil TEC correspondant, 18% sont supérieures au seuil PEC (Figure V- 28). Les éléments présentant le maximum de concentrations particulaires supérieures au PEC sont Ni (20 valeurs supérieures à PEC=48,6 mg/kg) et Zn (11 valeurs supérieures à PEC=459 mg/kg). La qualité des eaux du chenal du Gua peut donc être considérée pour l'ensemble des ETM analysés comme passable à mauvaise avec un risque potentiel de toxicité pour les organismes aquatiques non négligeable notamment pour Ni et Zn.

En résumé, les conclusions obtenues à l'issue de cette étude constituent une **première évaluation** de l'état chimique de deux bassins versants, à dominante rurale, affluents de l'estuaire de la Gironde. Cette évaluation est basée sur une analyse de **l'évolution des concentrations en 15 ETM** dans l'**eau** et les **MES** sur une **période d'une année** à un pas de temps mensuel, couvrant différentes saisons et conditions hydrologiques.

Une comparaison des concentrations en ETM dissous et particulaires mesurées sur des cours d'eau régionaux nous a permis de souligner :

- des concentrations fortes en Ag, Mo, Ni, Sb, U et V dissous sur la Calupeyre
- des concentrations fortes en Pb, Th et Zn dissous sur le Gua
- à l'échelle régionale, les concentrations maximales en U dissous et particulaire sont mesurées pour le bassin de la Calupeyre.

L'évolution temporelle des concentrations en ETM est majoritairement dominée par l'hydrologie sur les bassins avec des concentrations maximales en période de précipitations importantes et des concentrations minimales en période de précipitations faibles pendant l'intrusion d'eau estuarienne salée à l'aval des bassins (juin-novembre). Les sources et la

réactivité, notamment au niveau des marais, de certains éléments (e.g. Pb, Th, U, Ag) ont fait l'objet d'une première description. Ponctuellement, des maximas de concentrations ont été mesurés qui sont probablement reliés à des apports anthropiques en ETM localisés sur les bassins (e.g. viticulture, céréaliculture, actions de lutte contre la grêle, ...). La comparaison des concentrations en ETM mesurées sur ces chenaux avec les seuils d'évaluation de la qualité des eaux développés par l'Agence de l'eau fait apparaître des eaux de relativement bonne qualité pour les ETM dissous. En revanche, pour les concentrations en ETM particulaires, la qualité est passable pour la Calupeyre (As, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) et passable à mauvaise pour le Gua (As, Ni et Zn). Enfin, le risque de toxicité potentielle des ETM envers les organismes aquatiques, évaluée par comparaison des concentrations particulaires mesurées avec les seuils TEC et PEC, est plus faible pour le chenal de la Calupeyre. En ce qui concerne les contaminants métalliques, le bassin versant de la Calupeyre présente donc des eaux de meilleure qualité que le bassin versant du Gua.

III.4. Flux en ETM exportés vers l'estuaire

III.4.1. Estimation des flux hydriques des bassins versants médocains

L'estimation des flux hydriques exportés vers l'estuaire par les bassins versants situés en zone de marais est relativement difficile à réaliser de part le fonctionnement fortement modifié par les activités anthropiques de ces systèmes (ChapitreV.II). Une première estimation des flux d'eau sur la période d'étude considérée (février 2008-janvier 2009) a cependant été réalisée.

Pour le chenal de la Calupeyre, il n'existe pas de station de mesure de débit en continu au niveau de l'exutoire du bassin. Cependant, les travaux du bureau d'études Eaucéa sur la période août 2008-janvier 2009 mettent en évidence des débits comparables entre le chenal de la Calupeyre en amont de la zone de marais et la Jalle de Ludon sur la commune du Pian-Médoc (EAUCEA, 2009). Nous avons donc estimé les flux d'eau sur le chenal de la Calupeyre en prenant comme référence les débits mesurés journalièrement sur la Jalle de Ludon (station de mesure en continu depuis 1976, BD HYDRO). Par cette méthode, le débit annuel reconstitué pour le chenal de la Calupeyre est de 0,16 m^3/s, avec une gamme de variation de 0,007 m^3/s (étiage, août 2008) à 2,2 m^3/s (épisode de crue du 24/01/09, Figure V-29).

Pour le chenal du Gua, aucune donnée de débit n'est disponible. Nous avons évalué un débit moyen journalier en rapportant le débit déterminé pour le chenal de la Calupeyre à la surface du bassin du Gua. Cette approximation a été réalisée en tenant compte du fait que la réponse du bassin versant de la Calupeyre en amont de la zone de marais correspond à celle d'un bassin versant de même superficie (Jalle de Ludon). Nous faisons donc l'hypothèse que le bassin versant du Gua est susceptible de présenter des caractéristiques hydrologiques similaires à celles de ces deux bassins versants proches géographiquement et soumis à des précipitations comparables sur la période étudiée (Tableau V- 1). Le débit annuel reconstitué pour le chenal du Gua est de 0,79 m^3/s, avec une gamme de variation de 0,035 m^3/s (étiage, août 2008) à 11,1 m^3/s (épisode de crue du 24/01/09, Figure V- 29).

Le report de l'évolution des débits reconstitués à partir des données de référence pour les bassins du suivi met en évidence des réponses rapides suites aux épisodes de précipitations à l'exception de la période estivale où les débits sont limités (juin-octobre, Figure V- 29). En effet, afin de garantir un niveau d'eau constant dans les marais, les ouvrages en aval des bassins restent fermés limitant ainsi au maximum la perte d'eau et l'intrusion d'eau estuarienne salée (Figure V- 5).

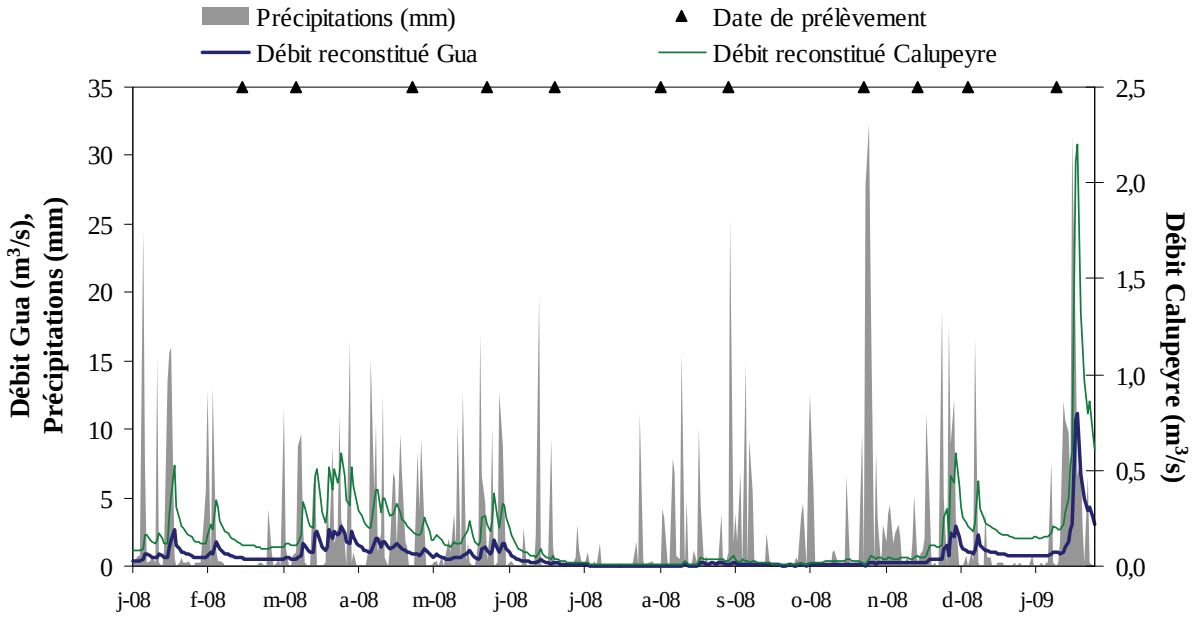


Figure V- 29 : Evolution des débits reconstitués pour le chenal de la Calupeyre et pour le chenal du Gua (m^3/s), des précipitations (mm, station de Pauillac Météo France) et dates des prélèvements entre février 2008 et janvier 2009.

III.4.2. Flux en ETM

A partir des débits reconstitués et du suivi mensuel réalisé sur les stations C7 et G16 des bassins, les flux annuels en ETM exportés hors des bassins de la Calupeyre et du Gua ont été estimés pour l'année 2008 (Figure V- 30). Le calcul des flux exportés a été limité aux éléments analysables en conditions salées (i.e. Cd, Co, Cu, Ni, U et V) et pour lesquels les concentrations dissoutes et particulaires sont renseignées durant la période estivale. Les flux annuels en ETM ont été calculés à partir des débits journaliers, des concentrations en MES mensuelles et des concentrations dissoutes et particulaires des ETM mensuelles. En considérant que les concentrations ponctuelles mensuelles en MES et en ETM sont représentatives des concentrations des 15 jours précédents et suivants le prélèvement, les flux particulaire et dissous ont été calculés comme suit :

$$F_{MES} = \sum Q_i . C_{MES}$$

avec F_{MES} : flux annuel de MES en t/an

Qi : débit journalier en m^3/s

C_{MES} : concentration ponctuelle en MES en mg/l. La concentration en MES est considérée comme représentative des concentrations des 15 jours précédents et suivants le prélèvement

Le flux particulaire en ETM se calcule alors par :

$$F_{Part.} = \sum F_{MES} . C_i$$

avec $F_{Part.}$: flux particulaire annuel en ETM en t/an

F_{MES} : flux annuel en MES en t/an

C_i : concentration de l'élément en mg/kg dans l'échantillon i, elle est considérée comme constante et représentative des concentrations des 15 jours précédents et suivants le prélèvement constante entre deux échantillonnages (Schäfer et al., 2002 ; Masson et al., 2006).

Le flux dissous annuel est calculé comme suit :

$$F_{Diss.} = Q_i . C_i$$

avec $F_{Diss.}$: le flux moyen annuel dissous en t/an

Q_i : le débit journalier en m^3/s correspondant à la mesure de C_i : concentration en ng/l de l'élément dans un échantillon i.

Le flux moyen annuel de l'élément correspond alors à la somme des flux dissous et particulaire. **Cette première estimation des flux totaux en ETM exportés par ces bassins**

versants se doit d'être considérée à titre indicatif du fait de la fréquence d'échantillonnage relativement faible (pas de temps mensuel) et de la taille réduite des bassins pouvant induire une sous-estimation importante des flux (Coynel et al., 2005).

La partition dissous/particulaire met en évidence une dominance des flux particulaires (~90%) pour l'ensemble des ETM à l'exception de U au niveau de la Calupeyre pour lequel le flux particulaire représente seulement 12% du flux total (Figure V- 30). Cette observation rejoint les résultats obtenus par Dabrin (2009) sur la Charente (contribution de la phase particulaire de U au flux total <10% en 2006 et 2007).

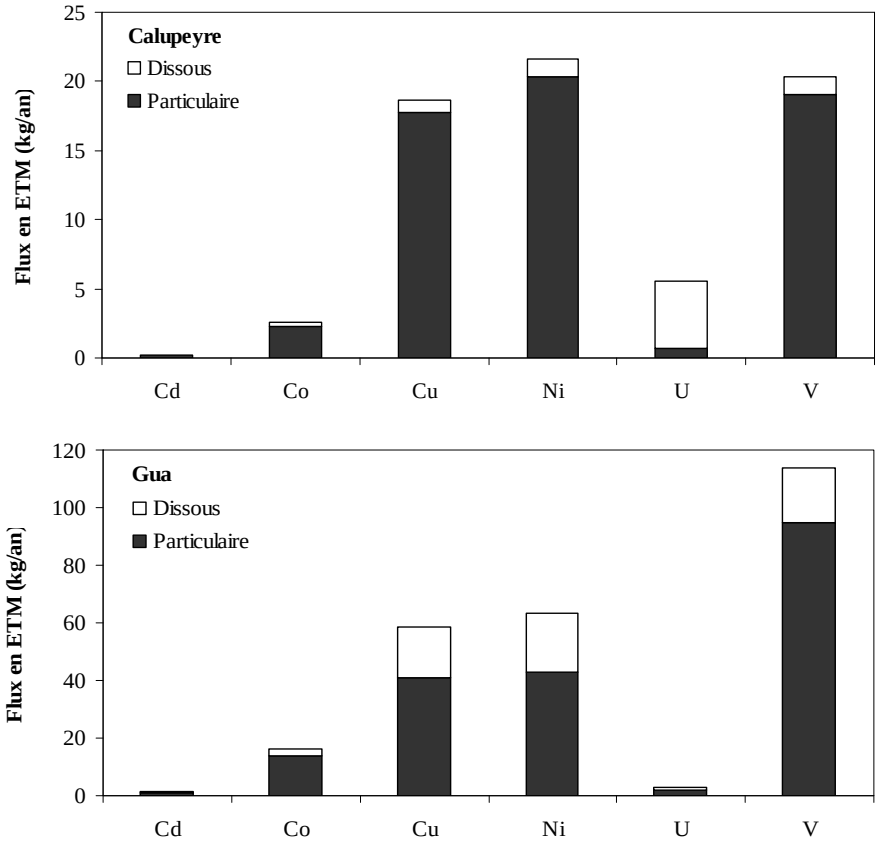


Figure V- 30 : Flux en ETM (kg/an) sur les bassins versants de la Calupeyre et du Gua pour l'année 2008.

Afin de comparer les flux en ETM de bassins versants de tailles différentes, nous avons déterminé les flux spécifiques, i.e. flux normalisés par la taille du bassin en km². Les flux spécifiques en Cd, Co et V sont comparables pour les deux bassins. En revanche, les flux

spécifiques en Cu et Ni sont 2 fois plus importants pour le bassin de la Calupeyre. Le flux spécifique de U est 12 fois plus important pour le bassin de la Calupeyre (Tableau V- 7).

Nous avons synthétisé les flux spécifiques en ETM de différents bassins régionaux (Seudre, Charente, Adour, Garonne) et nationaux (Seine). Les flux spécifiques en Cd des bassins étudiés sont comparables au flux spécifique en Cd du bassin de la Seudre. Ce cours d'eau draine un petit bassin versant de ~400 km² situé au sud du bassin de la Charente et caractérisé par une occupation des sols majoritairement tournée vers l'agriculture (Dabrin, 2009). Pour Co, les flux des bassins de la Calupeyre et du Gua sont 2 fois plus forts que le flux calculé pour la Seudre (Dabrin, 2009). Pour Cu, Ni, U et V, les flux spécifiques des bassins étudiés sont compris entre les flux du bassin versant de la Seudre et les flux calculés pour les bassins de la Charente, de l'Adour, de la Garonne et de la Seine (Tableau V- 7).

Tableau V- 7 : Comparaisons des flux spécifiques en ETM en kg/km²/an pour différents bassins versants régionaux (a : Dabrin, 2009 ; b : Point et al., 2007; c : données non publiées; d : Idlafikh et al., 1995).

	Année	BV (km²)	Cd	Co	Cu	Ni	U	V
Calupeyre	2008	51	0,004	0,050	0,366	0,425	0,109	0,398
Gua	2008	258	0,004	0,058	0,171	0,181	0,009	0,395
Seudre[a]	2006-2007	400	0,005	0,026	0,16	0,14	0,07	0,15
Charente[a]	2006-2007	10 000	0,054	0,167	1,37	1,64	0,20	0,87
Adour[b]	2001-2002	15 000	0,022	0,59	1,53	-	0,38	-
Garonne[c]	1999-2009	52 000	0,11	0,41	2,27	2,01	0,27	2,86
Seine[d]	1990-1992	65 000	0,03	0,11	1,47	-	-	-

Les deux bassins versants étudiés ne réflètent pas l'ensemble des typologies observées au niveau des bassins versants affluents de l'estuaire (Chapitre IV, Figure IV- 1). Cependant en considérant qu'ils correspondent à des bassins versants à dominante agricole, nous pouvons extrapoler les flux spécifiques obtenus à la surface correspondante aux bassins versants agricoles affluents de l'estuaire (i.e. exclusion des bassins versants de l'agglomération bordelaise). Pour une surface de 2200 km², les flux en ETM exportés vers l'estuaire par ces bassins versants agricoles sont de l'ordre de 8,8 kg/an pour Cd, 130 kg/an pour Co, 800 kg/an pour Cu, 940 kg/an pour Ni, 240 kg/an pour U et 880 kg/an pour V. Ces estimations (i.e. basées sur les flux spécifiques maximaux, Tableau V- 7) correspondent à moins de 2% des apports en ETM à l'estuaire par la Garonne pour l'année 2008 (données non publiées). En considérant, du fait d'une fréquence d'échantillonnage faible pour des bassins de faible superficie, que les flux estimés sont statistiquement sous-estimés d'au minimu 50% (Moatar et al., 2006), **les apports en ETM à l'estuaire de la Gironde par les bassins**

versants intra-estuariens agricoles restent inférieurs à 5% des apports par les tributaires majeurs. A l'échelle de l'estuaire, cette source de contamination reste donc négligeable.

Le suivi réalisé au niveau de 2 bassins versants affluents de l'estuaire a permis de caractériser la contamination en ETM sur ces systèmes encore peu étudiés. Il apparaît que les concentrations moyennes en ETM dissous mesurées sur la période février 2008-janvier 2009 sont supérieures aux concentrations relevées sur les cours d'eau régionaux, notamment pour As, Co, Mo, Ni, Th, U et V (Tableau III- 1). Les concentrations moyennes en ETM particulaires sont comparables aux concentrations des cours d'eau régionaux des bassins versants agricoles (Tableau III- 6). La majorité des éléments présentent des variations temporelles des concentrations contrôlées par la granularité des particules. Un seul élément, U, présente des concentrations relativement fortes au niveau du chenal de la Calupeyre, et largement supérieures aux concentrations moyennes régionales avec $U_{diss.\ MAX}$=12900 ng/l et $U_{part.\ MAX}$=9,53 mg/kg. Cette anomalie pourrait être associée aux concentrations fortes mesurées dans les roches carbonatées du substratum, aux apports anthropiques dus à l'utilisation d'engrais phosphatés et à un piégeage de U au niveau des MES et des sédiments de surface dans les marais.

La comparaison des concentrations en ETM mesurées sur ces chenaux avec les seuils d'évaluation de la qualité des eaux développés par l'Agence de l'Eau fait apparaître des eaux de relativement bonne qualité pour les ETM dissous. En revanche, pour les concentrations en ETM particulaires, la qualité est passable pour la Calupeyre (As, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) et passable à mauvaise pour le Gua (As, Ni et Zn). Ces résultats sont cohérents avec le nombre important de mesures supérieures aux seuils d'apparition d'une toxicité potentielle pour les organismes aquatiques : pour la Calupeyre et pour le Gua, respectivement 80% et 87% des concentrations particulaires sont supérieures au TEC, et 8% et 18% sont supérieures au PEC. Ces premiers résultats nous ont permis de caractériser le statut des 2 bassins versants étudiés au regard des seuils qualitatifs réglementaires pour les micropolluants minéraux. Cependant, il est admis que l'analyse des concentrations totales ne permet pas de renseigner sur le comportement et la réactivité (~toxicité potentielle) des ETM dans le milieu. La description du comportement particulier de certains éléments dans les zones de marais est développée dans le paragraphe suivant.

A partir de ces résultats et des analyses de typologies des bassins versants affluents de l'estuaire (Chap. IV), nous avons également pu réaliser une première estimation des flux en Cd, Co, Cu, Ni, U et V exportés depuis les bassins versants ruraux agricoles vers l'estuaire. La faible fréquence d'échantillonnage et la taille réduite des bassins entraînent une probable sous-estimation des flux. Cependant, en faisant l'hypothèse d'une sous-estimation de l'ordre de 50%, les flux en ETM issus des bassins versants ruraux resteraient inférieurs à 5% des flux apportés par la Garonne, tributaire majeur de l'estuaire, pour la même période indiquant un impact moindre des bassins versants agricoles affluents de l'estuaire au flux de Cd, Co, Cu, Ni, U et V dans l'estuaire de la Gironde.

IV. Evolution spatiale des concentrations en ETM sur les chenaux médocains

L'évolution spatiale des concentrations en ETM le long des chenaux principaux des bassins versants de la Calupeyre et du Gua a été appréhendée lors d'une campagne de prélèvements d'eau et de MES réalisée en juin 2008. Comme cela a été présenté précédemment, 8 sites ont été prélevés sur le chenal de la Calupeyre (18 juin 2008, Figure V-7). Pour le bassin du Gua, 10 sites ont été prélevés sur le chenal principal, 4 sites sur les affluents et 4 sites au niveau des cours d'eau de la tête du bassin (23-24 juin 2008, Figure V-7). L'analyse de l'évolution spatiale des concentrations en ETM permettra de mettre en évidence le comportement des ETM entre l'amont et l'aval des bassins versants et d'identifier des sources potentielles d'ETM au sein des bassins.

IV.1. Evolution des paramètres physico-chimiques sur le chenal de la Calupeyre en juin 2008

Les valeurs des paramètres physico-chimiques mesurés le long du chenal de la Calupeyre de l'amont vers l'aval (Figure V- 31, Annexe III) montrent :

- des **concentrations en MES** croissantes d'amont en aval (12-154 mg/l) avec des concentrations en MES très faibles en amont de la zone de marais (12±1 mg/l), puis une augmentation de la concentration en MES dans le marais (52±11 mg/l) et une valeur maximale pour la station située à l'exutoire du bassin (C8, 154 mg/l).

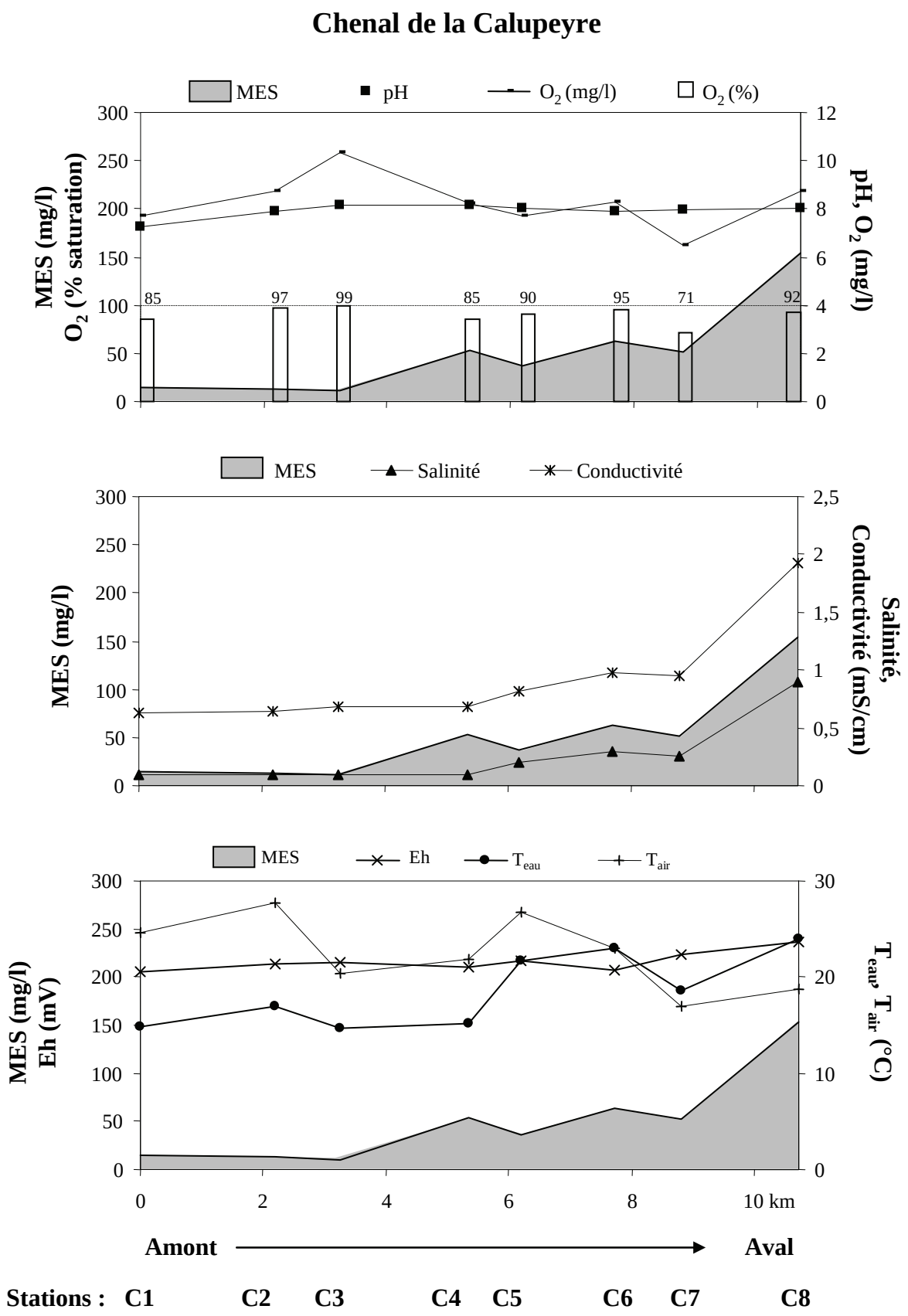


Figure V- 31 : Evolution des paramètres physico-chimiques sur le chenal de la Calupeyre lors de la campagne de juin 2008. Les concentrations en matières en suspension en mg/l sont représentées en grisé.

- un **pH** relativement constant avec une valeur moyenne de 7,93±0,28 comparable à la valeur moyenne obtenue durant le suivi annuel (7,87).

- les **concentrations en oxygène dissous** augmentent jusqu'à l'entrée du marais puis diminuent régulièrement jusqu'à la station C7, la concentration moyenne en oxygène dissous est de 8,2±1,0 mg/l.

- Les valeurs de **salinité et de conductivité** sont très faibles et constantes en amont du marais avec des valeurs moyennes respectives de 0,1 et 659 µS/cm. Elles amorcent une légère augmentation au niveau du marais (0,25 et 910 µS/cm). Enfin, les valeurs maximales sont obtenues pour la station C8 avec S=0,9 et une conductivité de 1,93 mS/cm.

- L**e potentiel d'oxydo-réduction** présente des variations relativement faibles avec une valeur moyenne de 215±10 mV au cours de la campagne.

- Enfin, les **températures** relevées lors de cette campagne étaient relativement élevées avec une température de l'air moyenne de 22,5±3,8°C et une température de l'eau de 18,6±3,8°C.

Ces paramètres nous permettent de caractériser 3 zones distinctes au niveau de ce bassin versant. La première regroupe les stations C1 à C3 situées en amont du marais sur la tête du bassin. Les eaux prélevées sur ces stations sont des eaux courantes, peu chargées en matières en suspension. A ce niveau, le fonctionnement du chenal est comparable à un cours d'eau claire avec un courant visible et une profondeur relativement faible (Figure V- 32, A). Au passage dans la zone de marais, stations C4 à C7, la couleur des eaux devient noire, la profondeur du chenal augmente et le courant n'est plus visible (Figure V- 32, B). Enfin, la dernière station, C8, apparaît clairement influencée par les eaux de l'estuaire avec une turbidité plus forte, une salinité et une conductivité maximales (Figure V- 32, C).



Figure V- 32 : Variations des caractéristiques du chenal de la Calupeyre entre la zone amont du marais (A), le marais (B) et la station située la plus en aval (C) et localisation des prélèvements.

IV.2. Evolution des concentrations en ETM sur le chenal de la Calupeyre en juin 2008

L'**analyse des concentrations en ETM dissous** met en évidence des groupes d'éléments présentant des comportements distincts (e.g. As, Cd, Ni, Figure V- 33, Annexe III) :

- A l'exception de la station située à l'exutoire (C8) pour laquelle une diminution notable est observée, **Cr et Ni** présentent des profils de concentrations **stables** avec des concentrations moyennes dissoutes respectives de 1090±96 ng/l et 2000±160 ng/l.

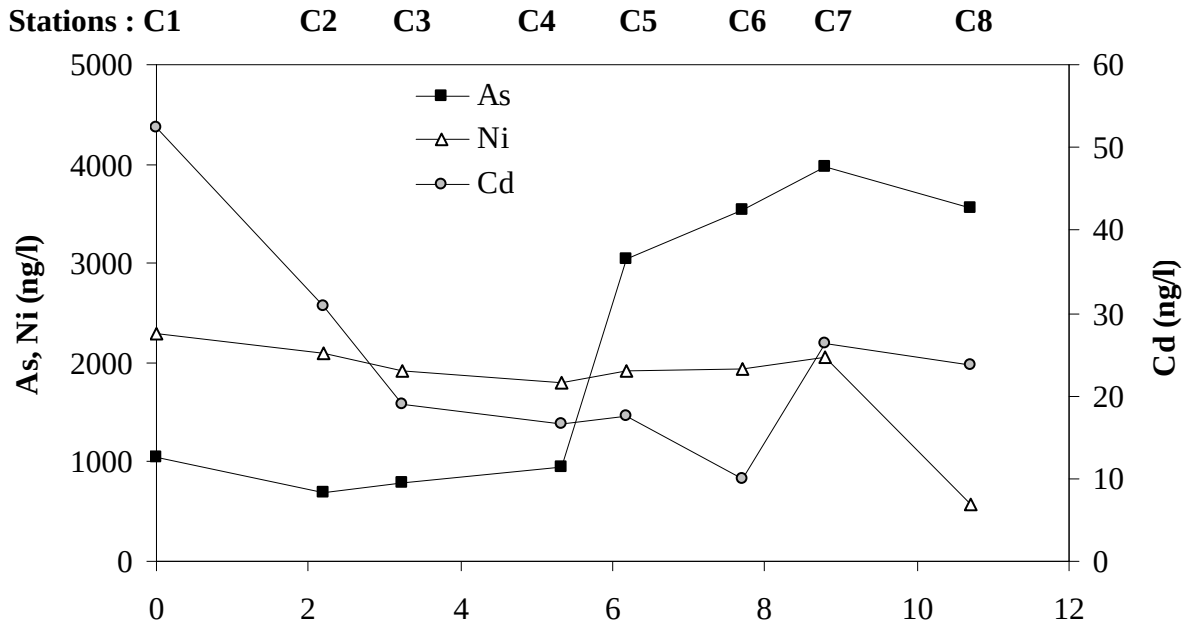


Figure V- 33 : Evolution des concentrations en As, Cd et Ni dissous (ng/l) sur le chenal de la Calupeyre en juin 2008. Les concentrations sont reportées en fonction de la distance en km depuis l'amont du bassin (station C1).

- Les concentrations en **Cd, Co, Cu et Zn** sont plus **importantes en amont du bassin** puis elles diminuent et se stabilisent dans la zone du marais. Ces profils de concentrations pourraient être expliqués par une dilution des eaux de l'amont (plus chargées en ETM dissous) par les eaux du marais et/ou par une adsorption des ETM sur les particules en suspension dans le marais. Pour Cd, nous observons une augmentation des concentrations dissoutes pour les deux stations les plus en aval. Cette augmentation est probablement associée à une désorption de Cd des particules sous l'effet d'une augmentation de la salinité (Comans et van Dijk, 1988 ; Turner, 1996). En effet, l'augmentation de Cd dissous est parallèle à une diminution des concentrations en Cd particulaire qui ne peut pas être expliquée par un facteur granulométrique (Figure V- 33). A partir de la diminution observée sur les particules, la quantité de Cd relargué vers la colonne d'eau a été estimée. En considérant une diminution de ~2,40 mg/kg de Cd entre l'amont du marais, station C4 et la station C7, la quantité de Cd dissous relargué est de 125 ng/l. Cette valeur, bien que supérieure à la quantité retrouvée dans la colonne d'eau, semble pouvoir expliquer les concentrations en Cd dissous retrouvées au niveau des stations de l'aval du bassin.

- Les oxyanions **As, Mo, Sb, U et V** présentent des concentrations maximales au niveau du marais (Figure V- 33). Ceci suppose une réactivité interne au marais induisant une augmentation des concentrations dissoutes pour ces éléments.

Une analyse des corrélations entre les concentrations en ETM dissous et les paramètres physico-chimiques des eaux nous indique :

- des corrélations positives entre **Co, Cr, Ni dissous et CID** (Tableau V- 8). Les concentrations de ces éléments pourraient être associés à la dissolution de complexes carbonatés. **Uranium** dissous apparaît également fortement positivement corrélé au carbone inorganique dissous (R>0,90), ce qui tend à valider l'hypothèse d'un apport en U dissous via l'altération des roches carbonatées du substratum.

Tableau V- 8 : Coefficients de corrélation (n=8, p<0,05 en gras) entre les concentrations en ETM dissous et les paramètres physico-chimiques des eaux du chenal de la Calupeyre en juin 2008.

	pH	salinité	O_2	Eh	Cond	T_{eau}	MES	CID	COD	Chlo-a
As	0,12	**0,62**	**-0,52**	**0,55**	**0,64**	**0,84**	**0,63**	0,03	0,42	**0,75**
Cd	**-0,85**	-0,16	-0,24	-0,16	-0,19	-0,45	-0,29	-0,35	-0,48	-0,39
Co	**-0,63**	**-0,84**	-0,34	**-0,80**	**-0,85**	**-0,56**	**-0,85**	**0,54**	0,22	0,00
Cr	-0,40	**-0,94**	-0,23	**-0,82**	**-0,94**	**-0,62**	**-0,92**	**0,76**	0,30	0,13
Cu	**-0,85**	0,06	**-0,73**	-0,09	0,05	0,08	0,02	-0,11	0,08	0,25
Mo	0,06	0,25	**-0,58**	0,23	0,28	**0,52**	0,31	0,41	**0,60**	**0,98**
Ni	-0,40	**-0,93**	-0,24	**-0,81**	**-0,93**	**-0,60**	**-0,93**	**0,75**	0,30	0,13
Pb	0,13	**0,90**	**0,59**	**0,71**	**0,89**	0,34	**0,85**	**-0,95**	**-0,63**	-0,50
Sb	-0,13	0,27	**-0,66**	0,23	0,29	0,47	0,30	0,32	**0,52**	**0,94**
U	0,08	-0,16	**-0,54**	-0,13	-0,14	0,33	-0,09	**0,77**	**0,77**	**0,94**
V	0,11	**0,97**	-0,19	**0,77**	**0,97**	**0,81**	**0,96**	**-0,56**	0,02	0,31
Zn	**-0,86**	-0,37	-0,44	-0,37	-0,40	-0,39	-0,45	-0,06	-0,20	-0,23

- des corrélations positives entre **As, Mo, Sb et U dissous et la chlorophylle-a** ainsi qu'entre **Mo, Sb et U dissous et le COD** (Tableau V- 8). Les concentrations de ces éléments seraient donc en partie contrôlées par la matière organique dissoute. L'exemple particulier du comportement de As est développé plus en détail dans le paragraphe suivant.

L'analyse des corrélations inter-élémentaires permet de distinguer les éléments correspondant au groupe des oxyanions : As, Mo, Sb, U et V, et les éléments associés au CID : Co, Cr et Ni (Tableau V- 9).

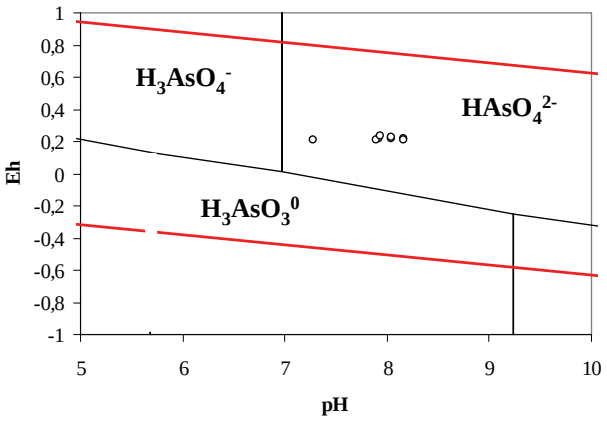
Tableau V- 9 : Coefficients de corrélation (n=8, p<0,05 en gras) entre les concentrations en ETM dissous des eaux du chenal de la Calupeyre en juin 2008.

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	U	V	Zn
As	1,00											
Cd	-0,36	1,00										
Co	-0,38	0,49	1,00									
Cr	-0,42	0,28	**0,92**	1,00								
Cu	0,32	0,69	0,46	0,19	1,00							
Mo	**0,84**	-0,34	-0,11	0,00	0,30	1,00						
Ni	-0,39	0,28	**0,93**	**1,00**	0,21	0,00	1,00					
Pb	-0,02	0,12	**-0,77**	**-0,84**	-0,15	-0,33	**-0,86**	1,00				
Sb	**0,83**	-0,14	-0,04	0,01	0,48	**0,98**	0,01	-0,28	1,00			
U	0,63	-0,42	0,22	0,36	0,18	**0,89**	0,37	**-0,71**	**0,82**	1,00		
V	0,60	0,03	-0,05	0,04	0,36	**0,77**	0,04	-0,17	**0,81**	0,60	1,00	
Zn	-0,23	**0,86**	**0,76**	0,48	**0,79**	-0,23	0,51	-0,27	-0,05	-0,15	0,01	1,00

Cas de As dissous dans la zone de marais du bassin de la Calupeyre

Dans les eaux naturelles, As présente un comportement unique par rapport aux autres ETM de part sa mobilité importante dans des conditions de pH neutre (6,5-8,5) et en conditions oxydantes ou réductrices (Smedley et Kinniburgh, 2002). Il est majoritairement retrouvé sous forme inorganique : arsénite (III) et arsénate (V) ; les formes organiques de As sont produites par l'activité biologique et sont retrouvées en faibles concentrations dans les milieux naturels (Smedley et Kinniburgh, 2002). Généralement, dans les eaux oxygénées à pH naturels, l'arsénate [As(V)] est prédominant sous la forme $H_2AsO_4^-$ ou $HAsO_4^{2-}$. En conditions réductrices, l'arsénite [As(III)], $H_3AsO_3^0$, constitue l'espèce dominante. La coexistence des espèces As(V) et As(III) en conditions oxydantes ou réductrices indique des cinétiques d'oxydation/réduction faibles des espèces en présence et/ou l'influence de processus biologiques contribuant au déséquilibre des espèces en solution (Howard et al., 1995 ; Hellweger et al., 2003 ; Haque et al., 2007). Le report des concentrations en As dissous dans un diagramme de Pourbaix indique qu'en conditions abiotiques dans le système As-O_2-H_2O, l'espèce majoritaire dans notre système serait $HAsO_4^{2-}$ (Figure V- 34, A). Cependant une analyse des espèces inorganiques de As a mis en évidence la présence de As(III) en solution (Figure V- 35) suggérant des processus de transformations biotiques des espèces de As (Figure V- 34, B).

A) Spéciation de As en solution en conditions abiotiques



B) Transformation des espèces de As par les algues lors de la substitution de PO_4 par As (V)

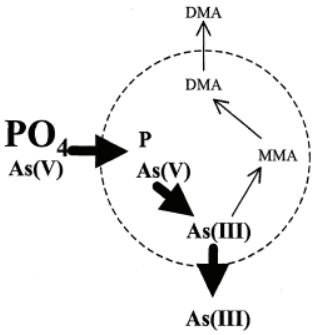


Figure V- 34 : A) Localisation des espèces de As dissoutes dans le diagramme Eh-pH des espèces aqueuses de As dans le système As-O_2-H_20 à 25°C et à une pression d'un bar en conditions abiotiques. B) Transformations des espèces de As dissous en conditions biotiques sans limitation de sels nutritifs (MMA : monométhylarsenic, DMA : diméthylarsenic, modifié de Hellweger et al., 2003).

L'augmentation des concentrations en As total dissous au niveau de la zone de marais est parallèle à l'augmentation des espèces de l'As inorganique III et V (Figure V- 35). Ces augmentations sont fortement corrélées à l'augmentation des concentrations en chlorophylle a et en carbone organique dissous (Figure V- 35). Il a été démontré que As se substitue aux phosphates et aux nitrates dans les cycles biochimiques (Howard et al., 1995 ; Hellweger et al., 2003). Durant les blooms phytoplanctoniques, les algues absorbent As (V) qui présente des caractéristiques chimiques proches des phosphates. L'As (V) est réduit en As (III), et méthylé en monométhylarsenic et diméthylarsenic puis excrété.

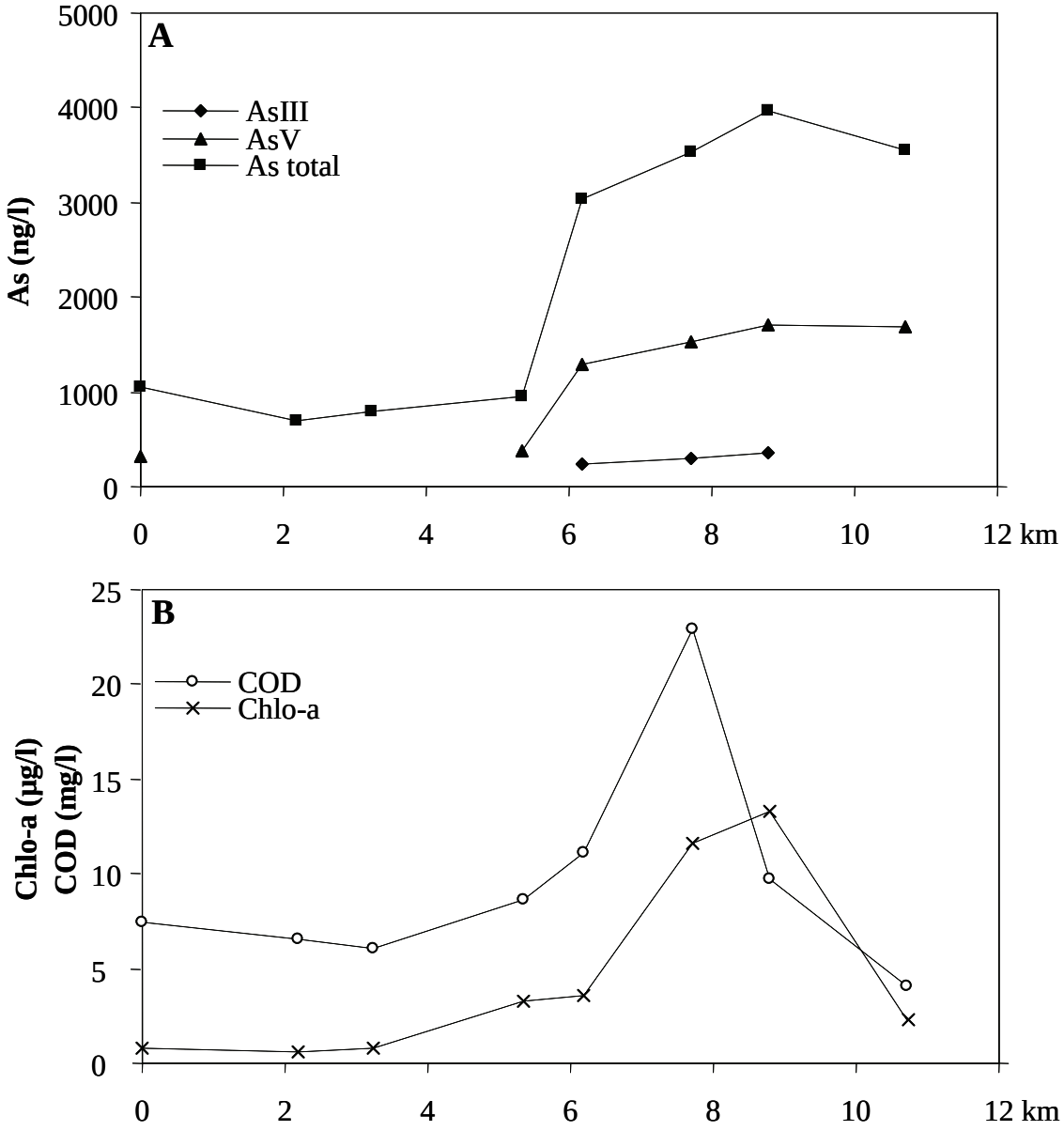


Figure V- 35 : A) Evolution des concentrations en ng/l en As dissous total, As inorganique (As III et As V), et B) Evolution des concentrations en chlorophylle a en µg/l et carbone organique dissous en mg/l sur le chenal de la Calupeyre en juin 2008.

Lors de la mission de juin 2008, les concentrations en chlorophylle a dans la zone de marais étaient importantes (>10 µg/l) suggérant une possible transformation de As(V) en As(III) et en As organique par le phytoplancton. L'influence d'un facteur biologique semble donc confirmée dans la spéciation des ETM des eaux du marais. Un second facteur de contrôle potentiel des concentrations et de la spéciation de As dissous est lié à la concentration en carbone organique dissous. D'après les travaux de Tongesayi et Smart (2006), en conditions abiotiques, les acides fulviques (masse moléculaire <1000Da) auraient

la capacité de réduire As(V) en As(III). De plus, selon ces auteurs, à pH 6 et en présence d'acides fulviques, As(III) serait plus stable que As(V). Ces résultats sont en adéquation avec les observations réalisées dans la zone de marais de la Calupeyre et tendent à mettre en évidence une réactivité interne particulière au marais entraînant en conditions oxydantes et/ou réductrices une réduction de As(V) en As(III) lié à des processus biotiques (phytoplancton) et/ou abiotiques (acides fulviques). Cette réduction entraîne une augmentation de la mobilité de As et de sa toxicité potentielle au niveau des zones de marais, As(III) présentant une toxicité supérieure à As(V) (Sharma et Sohn, 2009). Dans la même étude, Tongesayi et Smart (2006) rapportent des résultats concernant d'autres éléments tels que Fe et Cr. Fer serait réduit par les acides humiques en milieu aquatique (Fukushima et Tatsumi, 1999 ; Mladenov et al., 2010) et Cr (VI) serait réduit par les substances humiques du sol (Wittbrodt et Palmer, 1995). Les oxyanions présentant un comportement similaire à As, et pour lesquels l'influence des activités biologiques sur leur spéciation en milieu naturel n'a jamais été reportée, pourraient donc également être transformés et mobilisés dans la colonne d'eau au niveau du marais par des processus chimiques dus à la présence d'acides humiques et fulviques.

Evolution spatiale des concentrations en ETM particulaires sur le chenal de la Calupeyre

L'**analyse des concentrations en ETM particulaires** nous a permis de distinguer différents comportements. Le calcul des coefficients de corrélation met en évidence des corrélations positives fortes entre **Th, Cr, Pb, Sb et V** (R>0,80, Tableau V- 10).

Tableau V- 10 : Coefficients de corrélation (n=8, p<0,05 en gras) entre les concentrations en ETM particulaires mesurées sur le profil longitudinal du chenal de la Calupeyre en juin 2008.

	Ag	**As**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Mo**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**Th**	**U**	**V**	**Zn**	**COP**
Ag	**1,00**														
As	**0,81**	**1,00**													
Cd	0,24	0,00	**1,00**												
Co	**0,76**	0,71	0,50	**1,00**											
Cr	0,22	0,51	-0,44	0,47	**1,00**										
Cu	0,63	0,68	-0,05	0,62	0,56	**1,00**									
Mo	0,47	0,73	-0,22	0,43	0,60	0,73	**1,00**								
Ni	**0,76**	**0,89**	-0,16	0,73	0,75	0,74	**0,82**	**1,00**							
Pb	0,39	0,67	0,02	**0,77**	**0,87**	0,68	0,65	**0,78**	**1,00**						
Sb	-0,30	0,12	-0,51	0,02	0,72	-0,10	0,09	0,25	0,51	**1,00**					
Th	0,06	0,42	-0,50	0,35	**0,98**	0,46	0,50	0,64	**0,82**	**0,82**	**1,00**				
U	-0,48	-0,43	0,02	-0,60	-0,63	**-0,85**	-0,71	-0,70	-0,68	0,05	-0,50	**1,00**			
V	0,19	0,52	-0,44	0,46	**0,99**	0,55	0,56	0,72	**0,87**	0,76	**0,99**	-0,57	**1,00**		
Zn	0,68	0,60	0,29	**0,81**	0,48	**0,89**	0,66	0,72	0,71	-0,21	0,33	**-0,91**	0,44	**1,00**	
COP	0,14	-0,19	**0,77**	0,02	**-0,82**	-0,30	-0,25	-0,38	-0,51	**-0,81**	**-0,89**	0,26	**-0,85**	-0,03	**1,00**

Ces éléments sont donc majoritairement contrôlés par la granulométrie des particules et seraient issus des processus d'érosion et de transport des particules dans le bassin.

- Un second groupe relie **Ag, As, Co, Ni et Mo** qui présentent des corrélations positives entre eux mais qui sont peu ou pas corrélés aux éléments du premier groupe. Dans une moindre mesure, **Cu et Zn**, qui sont positivement corrélés entre eux, semblent pouvoir être associés à ce second groupe.

- Enfin, des éléments apparaissent isolés comme **Cd et U** qui sont majoritairement négativement corrélés à l'ensemble des autres éléments. Les processus de désorption de Cd dus à l'augmentation de la salinité en aval du bassin et les concentrations fortes en U associées à des phénomènes de piégeage au niveau des sédiments peuvent expliquer les comportements atypiques de ces deux éléments et par conséquent les faibles relations observées entre leurs concentrations et les concentrations des éléments majoritairement associés au lessivage des sols du bassin versant. De plus, il apparaît une corrélation positive forte entre les concentrations en Cd particulaire et les concentrations en carbone organique particulaire ($R>0,77$), corrélation qui n'est pas observée pour d'autres éléments (Tableau V-10). Cette observation peut impliquer une association préférentielle de Cd avec la matière organique en suspension dans la colonne d'eau impliquant une réactivité plus forte de Cd par rapport aux autres ETM dans les gradients d'oxydo-réduction et de salinité observés au niveau de ce chenal.

IV.3. Evolution des paramètres physico-chimiques sur le chenal du Gua en juin 2008

Les valeurs des paramètres physico-chimiques mesurés le long du chenal du Gua de l'amont vers l'aval (Figure V- 36, Annexe IV) montrent :

- des concentrations en **MES** variables avec une valeur moyenne de 46±18 mg/l et un maximum au niveau de la station G14 avec 85 mg/l.

- un **pH** relativement constant avec une valeur moyenne de 7,11 ±0,14 comparable à la valeur moyenne obtenue durant le suivi annuel (7,15 ; station G16).

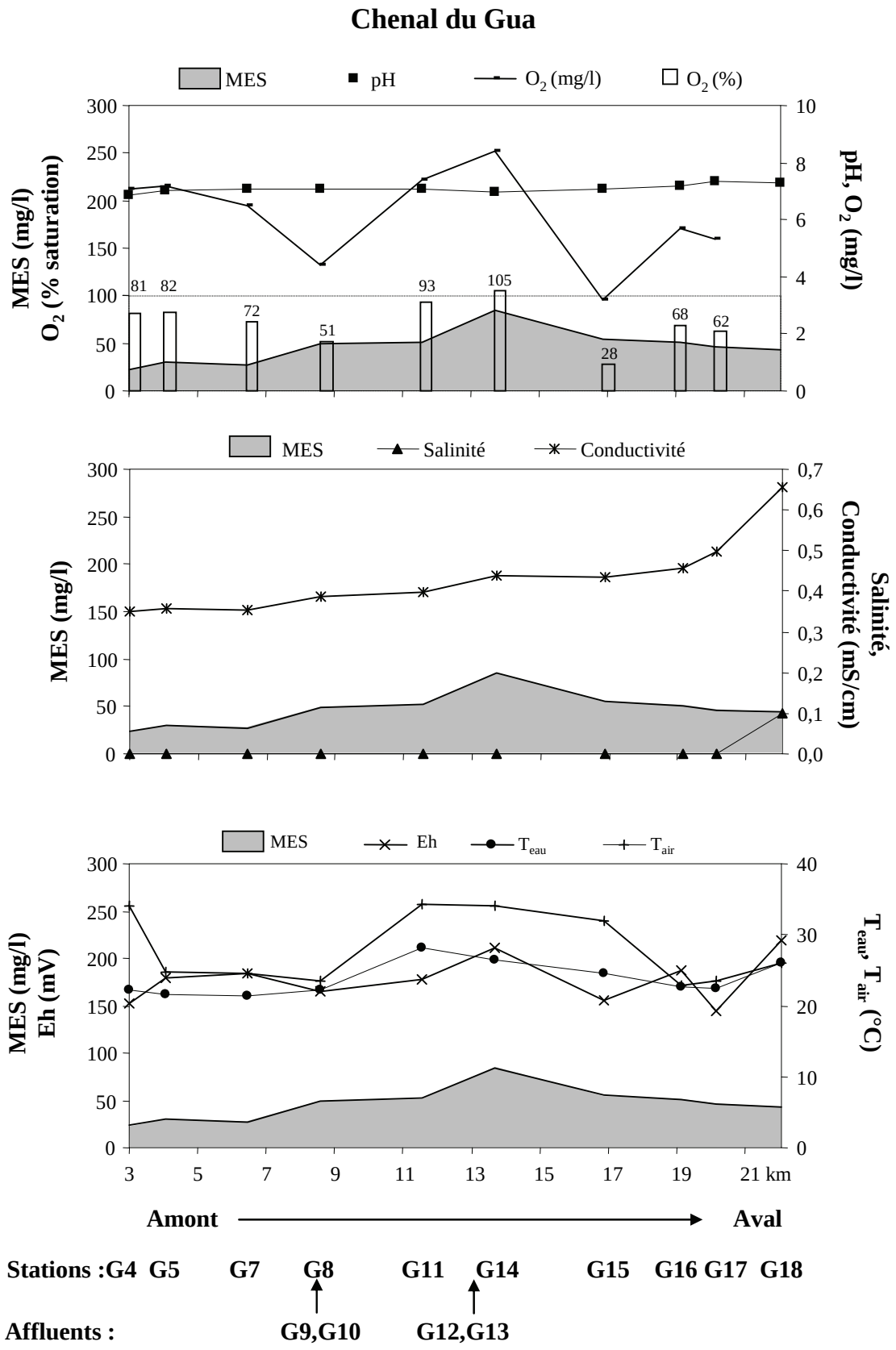


Figure V- 36 : Evolution des paramètres physico-chimiques sur le chenal du Gua lors de la campagne de juin 2008. Les concentrations en matières en suspension en mg/l sont représentées en grisé.

- les concentrations en **oxygène dissous** varient de 3,20 mg/l à 8,40 mg/l. Deux stations présentent des valeurs notablement plus faibles avec 4,40 mg/l pour la station G8 et 3,20 mg/l pour la station G15, ce qui correspond respectivement à des pourcentages de saturation en oxygène dissous de 51% et 28%.

- Les valeurs de **salinité** sont nulles jusqu'à la station G18 située le plus en aval (S=0,1). Les valeurs de **conductivité** augmentent légèrement d'amont en aval (350-499 µS/cm, stations G5-G16) ; la valeur moyenne est de 433±91 µS/cm avec un maximum observée pour la station G18 (654 µS/cm).

- Le **potentiel d'oxydo-réduction** présente des variations relativement faibles avec une valeur moyenne de 178±24 mV au cours de la campagne.

- Enfin, les **températures** relevées lors de cette campagne étaient relativement élevées avec une température moyenne de l'air de 27,9±5,0°C et une température de l'eau de 23,8±2,4°C.

Contrairement à ce qui a été observé pour le bassin de la Calupeyre, la variabilité des paramètres physico-chimiques sur le chenal du Gua ne nous permet pas de déterminer des zones présentant des caractéristiques distinctes. D'après les observations de terrain, nous pouvons cependant isoler une zone amont par rapport au marais permanent (stations G5 et G6 et les affluents G1 à G4, Figure V- 37, A). La zone de marais permanent s'étend de la station G7 à G11 (Figure V- 37, B). Entre G7 et G16, l'eau du chenal devient noire, elle est chargée en colloïdes organiques. Enfin, les 3 dernières stations correspondent à des stations où l'influence des eaux de l'estuaire de la Gironde a pu être mise en évidence lors du suivi temporel (stations G16 à G18, Figure V- 37, C). Lors de cette campagne, 8 affluents du Gua ont été échantillonnés, 4 en amont du chenal : stations G1 à G4 et 4 dans la zone de marais : stations G9, G10 et G12, G13 (Figure V- 7).



Figure V- 37 : Variations des caractéristiques du chenal du Gua entre la zone amont du marais (A), le marais (B) et la station située la plus en aval (C, Port de Saint-Vivien-de-Médoc) et localisation des prélèvements.

IV.4. Evolution des concentrations en ETM sur le chenal du Gua en juin 2008

Au niveau des **concentrations en ETM dissous**, certains éléments présentent une augmentation des concentrations vers l'aval du chenal dans la zone de marais permanent (G11, ~11 km de l'amont du bassin, Figure V- 38, Annexe IV). Les profils de **Mo, Ni, Sb et U** sont stables entre les stations G5 et G8, puis les concentrations augmentent régulièrement à partir de la zone de marais (e.g. Mo, Figure V- 38, Annexe IV). Avec des profils plus bruités, **As, Co, Cr, Pb et V** semblent présenter une tendance similaire : augmentation à partir de la station G11 (e.g. As, Figure V- 38, Annexe IV). Le profil de **Th dissous** présente des concentrations stables en amont de la station G8, $Th_{diss.\ amont\ G8}$ =216 ng/l. Entre G8 et G14, les concentrations en Th dissous diminuent puis elles se stabilisent autour d'une valeur moyenne de 140 ng/l pour les 5 dernières stations (Figure V- 38).

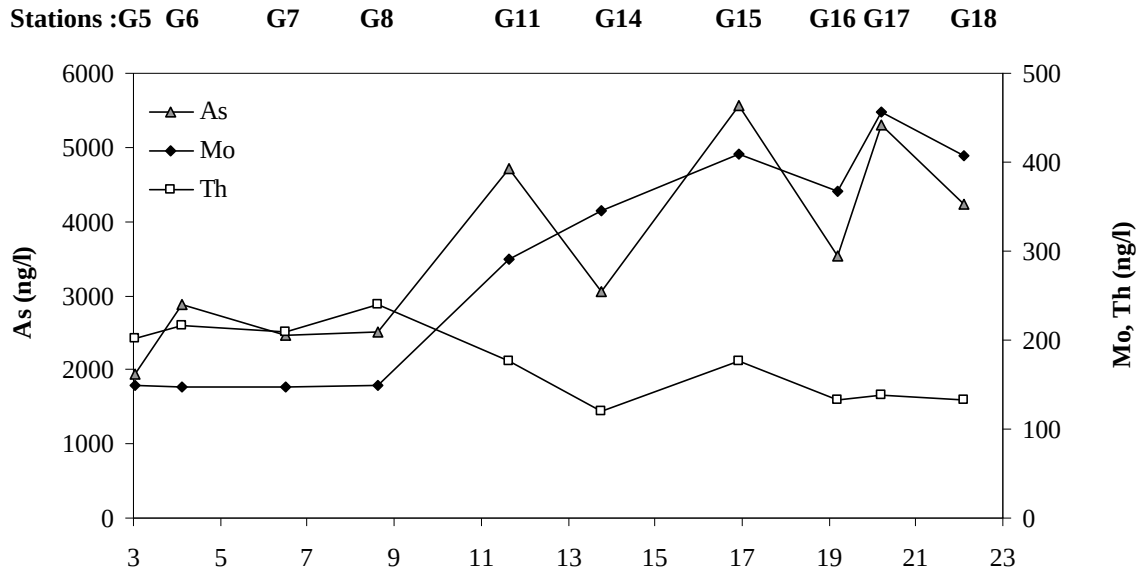


Figure V- 38 : Evolution des concentrations en As, Mo et Th dissous en ng/l sur le chenal du Gua en juin 2008. Les concentrations sont reportées en fonction de la distance en km.

L'analyse des corrélations entre les concentrations en ETM dissous et les paramètres physico-chimiques ne nous permet pas de distinguer des groupes d'éléments comme dans le cas du bassin de la Calupeyre (Tableau V- 11).

Tableau V- 11 : Coefficients de corrélation (n=10, p<0,05 en gras) entre les concentrations en ETM dissous et les paramètres physico-chimiques des eaux du chenal du Gua en juin 2008.

	pH	**salinité**	**O_2**	**Eh**	**Cond**	**T_{eau}**	**MES**	**CID**	**COD**	**Chlo-a**
Ag	0,33	**0,69**	-0,11	0,40	**0,66**	**0,61**	0,14	0,43	0,38	0,21
As	**0,59**	0,17	-0,45	-0,17	**0,53**	0,47	0,34	**0,81**	**0,64**	0,49
Cd	**0,63**	0,07	-0,20	-0,37	0,37	-0,39	-0,14	**0,58**	0,08	0,05
Co	-0,03	-0,32	-0,32	-0,26	0,03	**0,60**	**0,68**	0,47	**0,73**	**0,68**
Cr	-0,40	-0,26	-0,36	-0,07	-0,15	0,19	**0,51**	0,22	0,50	0,20
Cu	0,13	-0,01	0,22	0,20	0,07	**0,72**	0,21	0,06	0,18	**0,52**
Mo	**0,65**	0,33	-0,30	0,12	**0,76**	0,47	**0,55**	**0,94**	**0,84**	**0,64**
Ni	**0,50**	0,23	-0,51	-0,03	**0,63**	0,21	0,42	**0,95**	**0,78**	0,38
Pb	**0,65**	0,23	-0,56	-0,20	**0,61**	0,30	0,26	**0,91**	**0,65**	0,37
Sb	**0,53**	0,26	-0,25	0,09	**0,68**	**0,53**	**0,59**	**0,91**	**0,85**	**0,69**
Th	-0,46	-0,34	-0,20	-0,43	-0,70	-0,49	-0,59	-0,73	-0,74	-0,73
U	**0,64**	0,19	-0,55	-0,02	**0,64**	0,27	**0,54**	**0,98**	**0,86**	**0,51**
V	**0,74**	0,42	-0,55	-0,13	**0,67**	0,32	0,05	**0,77**	0,43	0,21
Zn	**0,51**	**0,50**	-0,24	0,32	**0,75**	0,04	0,40	**0,69**	**0,52**	0,26

Cependant, des corrélations positives fortes sont observées entre :

- CID et As, Cd, Mo, Ni, Pb, Sb, U, V et Zn
- COD et As, Co, Mo, Ni, Pb, Sb, U et Zn
- Chlorophylle-a et Co, Cu, Mo, Sb et U

L'analyse des corrélations inter-élémentaires ne permet pas de définir plus précisément des groupes d'éléments présentant des variations de concentrations comparables et/ou distinctes pouvant être rapprochées du comportement connu des ETM en milieu aquatique (e.g. groupe des oxyanions comme sur le chenal de la Calupeyre, Tableau V- 12).

Tableau V- 12 : Coefficients de corrélation (n=10, p<0,05 en gras) entre les concentrations en ETM dissous des eaux du chenal du Gua en juin 2008.

	Ag	**As**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Mo**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**Th**	**U**	**V**	**Zn**
Ag	1,00													
As	0,61	1,00												
Cd	-0,03	0,36	1,00											
Co	0,24	**0,68**	-0,14	1,00										
Cr	0,20	0,22	-0,29	0,61	1,00									
Cu	0,31	0,49	-0,26	0,50	-0,23	1,00								
Mo	0,56	**0,84**	0,47	0,55	0,18	0,25	1,00							
Ni	0,48	**0,75**	0,47	0,50	0,39	-0,06	**0,91**	1,00						
Pb	0,56	**0,95**	0,51	0,57	0,18	0,28	**0,90**	**0,89**	1,00					
Sb	0,56	**0,84**	0,39	**0,64**	0,26	0,30	**0,99**	**0,91**	**0,89**	1,00				
Th	-0,44	-0,49	-0,36	-0,32	-0,02	-0,19	**-0,85**	**-0,71**	-0,58	**-0,85**	1,00			
U	0,42	**0,82**	0,48	0,59	0,34	0,07	**0,94**	**0,95**	**0,90**	**0,92**	**-0,69**	1,00		
V	-0,07	-0,11	0,15	-0,37	-0,10	-0,12	-0,31	-0,23	-0,18	-0,32	0,31	-0,26	1,00	
Zn	0,26	0,28	0,57	0,00	0,14	-0,44	**0,64**	**0,68**	0,44	0,58	-0,62	**0,66**	-0,10	1,00

En revanche, l'analyse des espèces réduites de As permet de rapprocher le comportement de cet élément de celui mis en évidence sur le bassin de la Calupeyre. En effet, les concentrations en As(III) et As(V) augmentent à partir de la zone de marais (Figure V- 39). Les concentrations en As (III) sont corrélées positivement au COD (R^2=0,80, Figure V- 40, A) ainsi qu'aux concentrations en chlorophylle a (R^2=0,68, Figure V- 40, B).

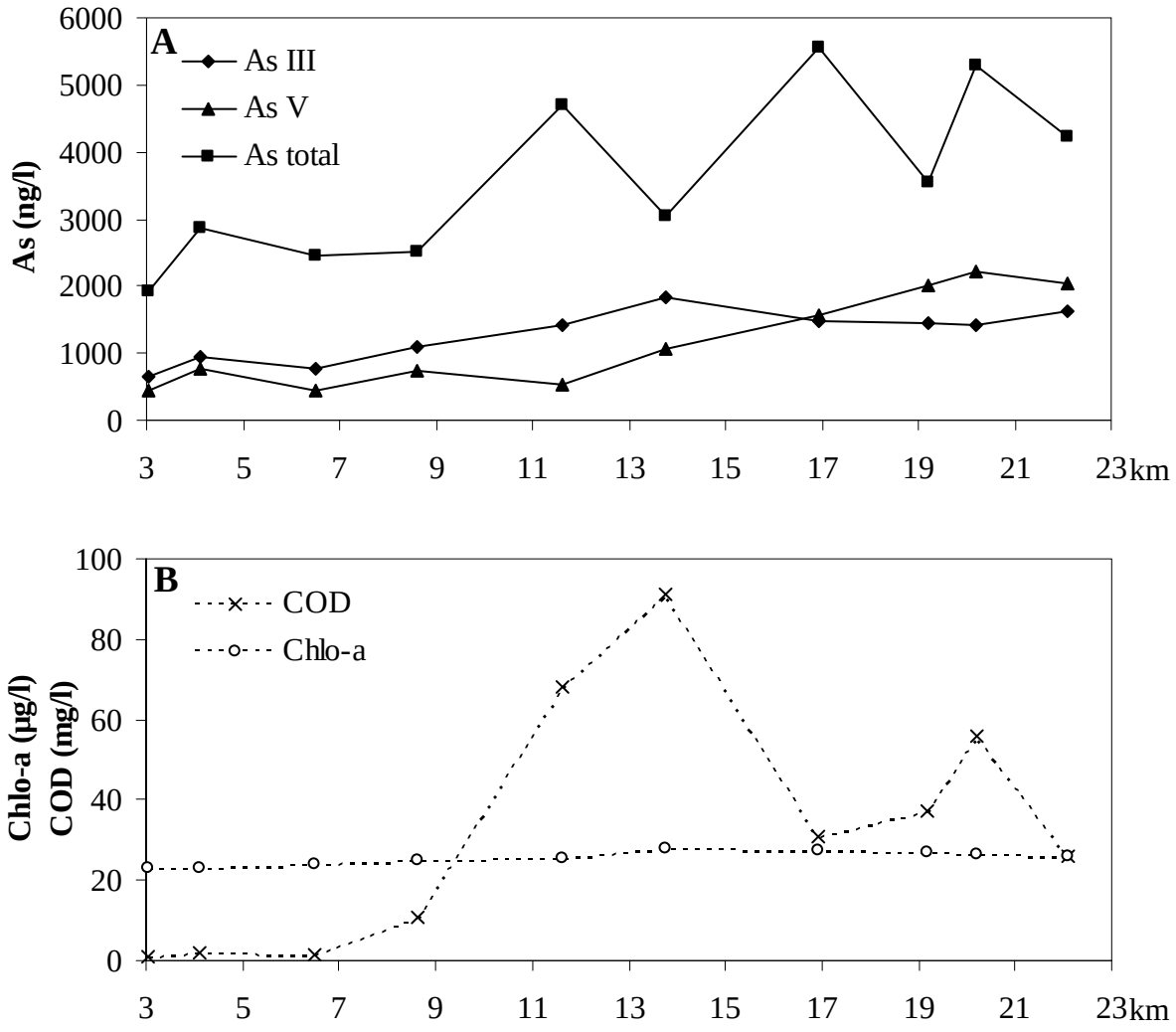


Figure V- 39 : A) Evolution des concentrations en ng/l en As dissous total et As dissous inorganique (AsIII et AsV), B) Evolution des concentrations en chlorophylle a en µg/l et en COD en mg/l sur le chenal du Gua en juin 2008.

Les processus mis en évidence au niveau du chenal de la Calupeyre semblent donc être retrouvés sur le chenal du Gua : les concentrations des oxyanions, notamment As, semblent influencées par la dégradation biologique des matières organiques dissoutes ainsi que par le transport des ETM sur les colloïdes organiques dans les solutions.

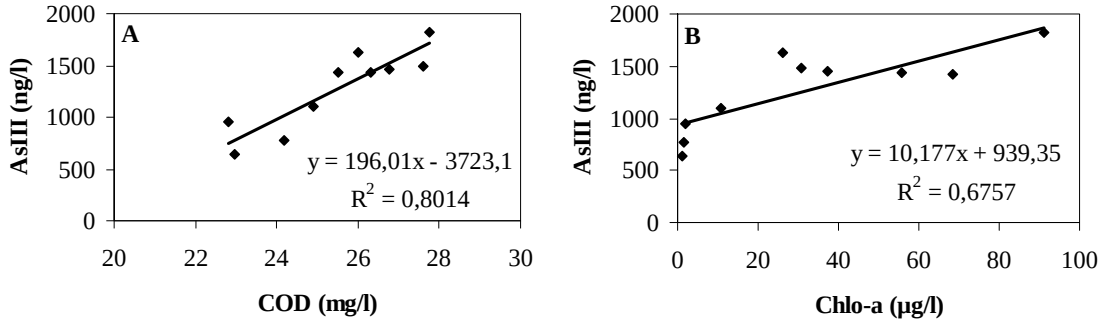


Figure V- 40 : Relation entre les concentrations en AsIII (ng/l) et A) les concentrations en COD (mg/l) et B) les concentrations en chlorophylle a (µg/l) mesurées sur le chenal du Gua en juin 2008.

Des évolutions de concentrations dissoutes comparables sont retrouvées pour Co, Cr, Mo, Ni, Pb, Sb, U, V et Zn. L'influence des colloïdes organiques (<0,2 µm) sur le transport des ETM dissous semble être le facteur de contrôle majeur des concentrations mesurées sur ce chenal. Cette hypothèse rejoint les observations réalisées sur plusieurs systèmes fluviaux caractérisés par des charges en MO dissoute importantes (Congo, Dupré et al., 1996 ; Cameroun, Viers et al., 1997 ; Russie, Pokrovsky et Schott, 2002). Ces auteurs ont mis en évidence l'influence des subtances humiques (SH) sur le transport des ETM dissous. De plus, il a été démontré expérimentalement que ces substances influenceraient également la réactivité des ETM en solution, notamment en agissant sur les nanoparticules de Fe (Pokrovsky et Schott, 2002 ; Pokrovsky et al., 2006 ; Pédrot et al., 2008 ; Baalousha, 2009). Ainsi, les SH issues de sols tourbeux agissent sur la mobilité des oxy-hydroxydes de Fe et des ETM associés en les rendant plus mobiles (Pédrot et al., 2008). En zone boréale, le transport d'éléments généralement décrits comme insolubles (e.g. Al, Th) est rendu possible par une coprécipitation des ETM avec les oxy-hydroxydes de Fe et Al stabilisés par la matière organique dissoute (Pokrovsky et al., 2006). L'influence des SH sur les processus de transport et la réactivité des colloïdes organiques et inorganiques (nanoparticules de Fe) en solution et des ETM qui y sont associés, comme décrit dans ces études, sont en accord avec les observations réalisées dans les zones de marais des systèmes étudiés. L'augmentation des concentrations dissoutes mesurées dans les zones de marais sur les 2 systèmes étudiés pourraient être dues à des processus de :

- désaggégation des colloïdes organiques et stabilisation des sub-aggrégats obtenus
- diminution de la formation d'oxy-hydroxydes de Fe
- réduction des oxy-hydroxydes de Fe associés aux SH (via activité bactérienne)
- séquestration de Fe sous forme de complexes Fe-SH stables.

En conclusion, 2 types majeurs de comportement sont observés au niveau des systèmes étudiés : les éléments pour lesquels les concentrations dissoutes diminuent entre l'amont et l'aval des bassins, ce qui est reliée à une dilution des eaux dans le marais, et les éléments pour lesquels les concentrations dissoutes augmentent entre l'amont et l'aval des bassins, ce qui est relié à un relargage des ETM dissous dans les zones de marais par dégradation de la matière organique en solution et/ou réduction des phases porteuses des ETM (e.g. oxydes de Fe) en présence d'acides humiques (Figure V- 41). Cette campagne ponctuelle nous a également permis de mettre en évidence l'existence de sources potentielles en Ag, Cd, Mo et U dissous pour le bassin de la Calupeyre et en As et Th dissous pour le bassin du Gua (Figure V- 41).

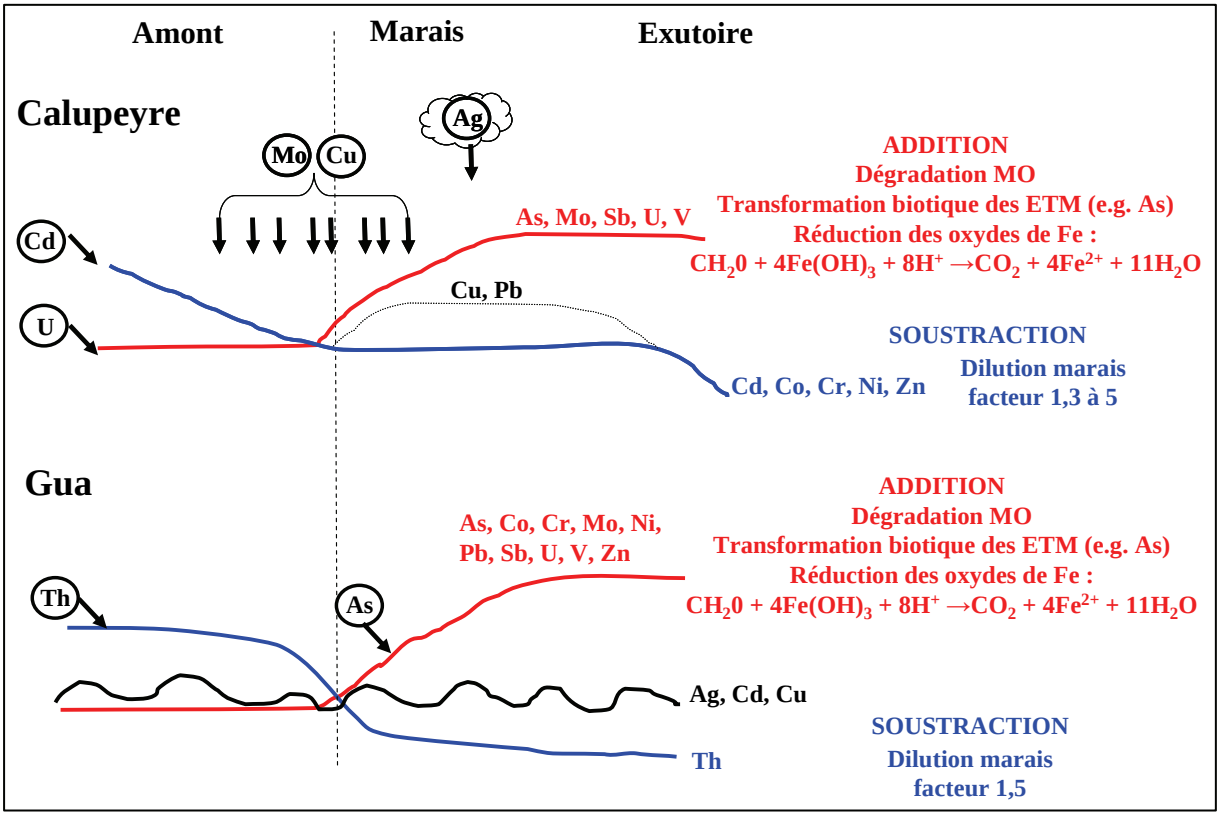


Figure V- 41 : Synthèse des comportements des ETM dissous sur les bassins versants de la Calupeyre et du Gua et localisation des apports ponctuels (O).

Au niveau des **concentrations en ETM particulaires**, Cr, Sb, Th, U et V sont positivement corrélés (Tableau V- 13). Comme cela a été evoqué précédemment, ces éléments sont donc majoritairement associés aux phases minérales en suspension, leurs concentrations sont contrôlées par l'altération et le transport des particules dans le bassin versant.

L'ensemble des autres éléments présente des concentrations variables au niveau du chenal. Aucune corrélation, ni comportement particulier n'ont pu être mis en évidence. Nous pouvons cependant noter les corrélations négatives entre les concentrations en As et les concentrations en Cr et Th (Tableau V- 13).

Tableau V- 13 : Coefficients de corrélation (n=18, p<0,05 en gras) entre les concentrations en ETM particulaires mesurées sur le profil longitudinal du chenal du Gua en juin 2008.

	Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Th	U	V	Zn
Ag	1,00													
As	-0,03	1,00												
Cd	-0,23	0,35	1,00											
Co	0,19	0,60	-0,18	1,00										
Cr	-0,02	**-0,68**	0,21	-0,38	1,00									
Cu	0,58	-0,56	0,06	-0,45	**0,65**	1,00								
Mo	-0,41	0,25	**0,74**	-0,21	0,35	0,04	1,00							
Ni	0,03	0,02	0,51	0,11	0,27	0,29	0,29	1,00						
Pb	0,22	0,20	0,15	0,03	-0,01	0,11	-0,10	-0,20	1,00					
Sb	-0,04	-0,34	0,09	0,18	**0,75**	0,39	0,22	0,38	-0,06	1,00				
Th	0,35	**-0,66**	-0,19	0,01	**0,78**	0,61	-0,17	0,15	-0,08	**0,76**	1,00			
U	0,11	-0,10	0,13	0,29	0,51	0,22	0,21	0,10	-0,30	**0,71**	**0,70**	1,00		
V	0,30	-0,22	-0,07	0,47	0,61	0,34	0,01	0,29	-0,04	**0,85**	**0,84**	**0,78**	1,00	
Zn	0,18	-0,08	0,45	-0,18	0,20	0,29	0,07	0,55	0,44	0,03	0,00	-0,39	-0,02	1,00

Cette observation est à relier aux concentrations relativement fortes en As au niveau de l'amont du bassin versant et jusqu'à la station G11 où elles atteignent 106 mg/kg, soit 3 fois la concentration moyenne mesuréee en aval du bassin. Un apport en As par les tributaires du chenal (G2) et par un des affluents échantillonné durant la campagne (G9) semble pouvoir expliquer le comportement atypique de cet élément. En effet, des concentrations relativement fortes en As dissous et particulaire ont été relevées au niveau du ruisseau de La Moulineyre (G9). La concentration en As dissous totale (mesurée par ICP-MS) atteint 9900 ng/l, As(III)=5680 ng/l et As(V)=3240 ng/l ; la concentration en As particulaire est de 150 mg/kg pour des particules relativement grossières (Th=4,4 mg/kg). Ces concentrations sont les plus importantes mesurées lors des profils et du suivi annuel pour les 2 bassins versants confondus. Il apparaît donc au niveau de cet affluent une source probable de contamination en As. De plus, des concentrations fortes ont également été mesurées au niveau du tributaire G17 avec une concentration en As particulaire de 96,0 mg/kg. Ces anomalies pourraient être reliées à des pollutions ponctuelles depuis des sites de traitement et d'imprégnation du bois (Figure V-7). En effet, la zone amont du bassin du Gua est dominée par des exploitation sylvicoles. Or, le bois subit des traitements de protection contre les attaques fongiques et d'insectes à base de sels et d'oxydes minéraux de Chrome, Cuivre et Arsenic (CCA, Lespagnol, 2003). Au niveau de sites industriels français d'imprégnation du bois par ces composés, les concentrations de

ces éléments dans les premiers centimètres du sol atteignent 2400 mg/kg pour Cr, 9800 mg/kg pour Cu et 3200 mg/kg pour As. Lespagnol (2003) met en évidence, lors d'expérimentation de lixiviation de sols contaminés aux CCA, des exports massifs pour As, importants pour Cu et toujours faibles pour Cr quelles que soient les conditions initiales (concentrations du sol, conditions de lixiviation). Dans l'hypothèse d'une contamination par un site d'imprégnation du bois, ces résultats pourraient expliquer les fortes concentrations retrouvées en As au niveau des affluents du Gua alors que Cr et Cu présentent des concentrations moins importantes.

V. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre constituent **le premier suivi temporel des concentrations en ETM à l'exutoire de 2 bassins versants définis comme des zones prioritaires du SAGE Estuaire.** Ces bassins versants sont caractéristiques des bassins affluents de l'estuaire et leurs cours d'eau constituent des zones d'intérêts prioritaires : axe migrateur, zones de frayères, nourrisseries pour des cortèges piscicoles spécifiques : lamproies, anguilles, brochets. Après avoir réalisé **un premier bilan quantitatif des concentrations en ETM dissous et particulaires** observées sur les bassins versants du Gua et de la Calupeyre, nous avons pu apporter des éléments de réponse quant au comportement et à la spéciation des ETM au sein de ces systèmes.

Nous avons mis en évidence une bonne qualité des eaux vis-à-vis des concentrations en ETM dissous et une qualité passable à mauvaise pour les concentrations en ETM particulaires. Les éléments présentant des concentrations élevées, et selon les indices de qualité définis par les Agences de l'Eau, potentiellement problématiques pour l'environnement, sont As, Ni et Zn pour les 2 bassins.

L'analyse de 15 ETM a permis de déterminer des éléments présentant des valeurs relativement fortes et/ou des comportements particuliers (e.g. Ag, As, Cu, Mo, Sb, U). La réactivité des ETM dans les zones de marais a été mise en évidence par le comportement des oxyanions (As, Co, Mo, Sb, U et V). Ces éléments subissent une réduction via des facteurs biotiques (**action du phytoplancton**) et des facteurs abiotiques (**action des acides humiques**), qui aboutit à **favoriser leur mobilité** et à **augmenter leur toxicité potentielle** (toxicité As(III)>toxicité As(V), Sharma et Song, 2005). Ces résultats sont en adéquation avec les classifications établissant **un état passable de ces masses d'eau**.

En conclusion, au vu des résultats obtenus dans cette étude, l'objectif d'atteinte pour 2015 d'un bon état chimique de ces 2 cours d'eau pour les ETM semble réalisable (qualité bonne à passable à l'état actuel). Certains éléments tels que Ag et U, ne faisant pas parti des éléments prioritaires au regard de la loi sur l'eau, présentent ponctuellement ou de façon chronique des concentrations fortes. Les activités anthropiques sur les bassins, viticulture/agriculture, peuvent fortement influencer les teneurs en ETM dans les systèmes aquatiques. Ainsi, pour le bassin de la Calupeyre, des sources de contaminations diffuses en Ag, Cu et U dues aux activités agricoles sont suspectées d'être à l'origine des anomalies ponctuelles ou chroniques (U) observées au niveau du chenal principal drainant le bassin. Pour le bassin du Gua, une source probable de contamination en As due aux activités de traitement et d'imprégnation du bois pourrait être à l'origine des fortes anomalies mesurées pour cet élément (affluent G11, ruisseau de la Moulineyre). Ainsi, pour ces bassins, les apports en ETM aux systèmes aquatiques se font de façon diffuse par ruissellement sur les surfaces agricoles, viticoles et/ou industrielles lors des évènements pluvieux. Une diminution de ces flux à court-terme (2015) semble donc difficilement envisageable. Une étude approfondie des conséquences écotoxicologiques de l'exposition des organismes vivants aux espèces réduites des ETM dans les zones de marais permettrait de statuer sur l'état biologique de ces systèmes, ainsi que sur la pertinence de l'utilisation des normes de qualité environnementales existantes au niveau national ou international (SEQ-Eau et TEC/PEC). Ceci permettrait d'établir une première grille des concentrations en ETM acceptables pour ces milieux qui pourrait être extrapolée à l'ensemble des bassins versants affluents de l'estuaire présentant des caractéristiques proches (occupation des sols, zones de marais, ...).

CHAPITRE VI :

LIXIVIATION DES ETM A PARTIR DE SOLS AGRICOLES

Chapitre VI : Lixiviation des ETM à partir de sols agricoles

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence les processus affectant les concentrations en ETM dans les chenaux drainant deux bassins versants agricoles. Nous avons pu déterminer une origine anthropique probable pour certains éléments : Ag, As, Cu, U. Dans ce chapitre, des expérimentations de désorption des ETM à partir de particules de sols agricoles seront réalisées afin de **décrire les processus de transfert des ETM des bassins versants vers les systèmes aquatiques**.

L'objectif de ces expérimentations sera de quantifier la part d'ETM potentiellement remobilisables depuis les sols agricoles dans des conditions de lixiviation se rapprochant des conditions environnementales observées sur le terrain (Figure VI- 1). Ainsi, dans une première partie, nous nous attacherons à quantifier la fraction d'ETM remobilisable dans des expériences de lixiviation simulant :

- **un lessivage des sols lors d'une intempérie**

- **le transport des particules** des sols **dans les chenaux** (simulation de vieillissement des particules).

Une troisième simulation vise à analyser le comportement des ETM liés aux particules du sol lors d'un scénario de **remise en eau des zones de marais** (e.g. inondation, dépoldérisation). En effet, dans l'hypothèse d'une augmentation de la fréquence d'évènements climatiques extrêmes dus au changement global à l'échelle planétaire, les communes incluses dans le périmètre du SAGE Estuaire seraient soumises à un risque d'inondation important (110 communes concernées, SAGE Estuaire). Cette dernière expérimentation visera donc à **simuler une inondation fluvio-estuarienne** affectant les sols agricoles du bassin de la Calupeyre.

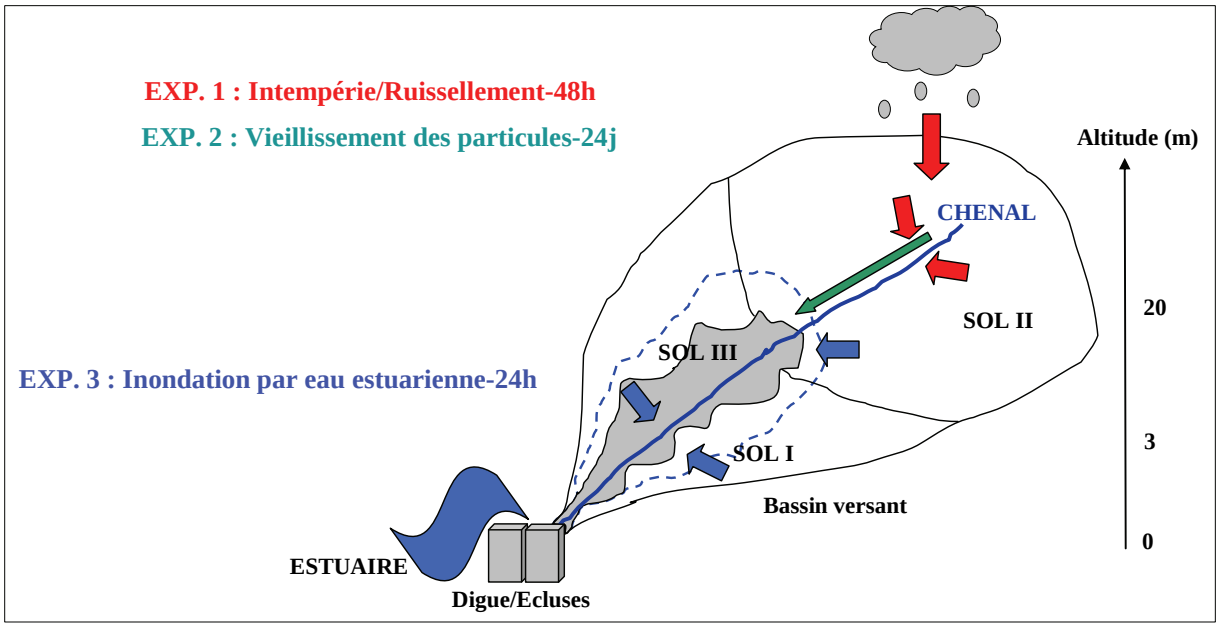


Figure VI- 1 : Schéma de synthèse des expérimentations réalisées sur les sols du bassin versant de la Calupeyre.

II. Composition chimique des sols agricoles étudiés

II.1. Prélèvement et conditionnement des échantillons

La zone d'étude choisie correspond à la zone du Marais de Reysson, zone humide localisée entre les communes de Saint-Estèphe et Saint-Seurin-de-Cadourne, sur le bassin versant de la Calupeyre. Trois échantillons de sols correspondant aux horizons de surface de sols agricoles ont été utilisés lors de ces expérimentations. Deux sols viticoles (Sol 1 et Sol 2) et un sol agricole (céréaliculture, Sol 3) ont été échantillonnés (Figure VI- 2). Sur chaque parcelle, 5 prélèvements de sol de surface (<10cm) ont été réalisés afin de reconstituer un sol composite. Une masse minimale de 1 kg de sol (poids frais) a été récupérée et stockée dans des poches en polypropylène jusqu'au laboratoire.

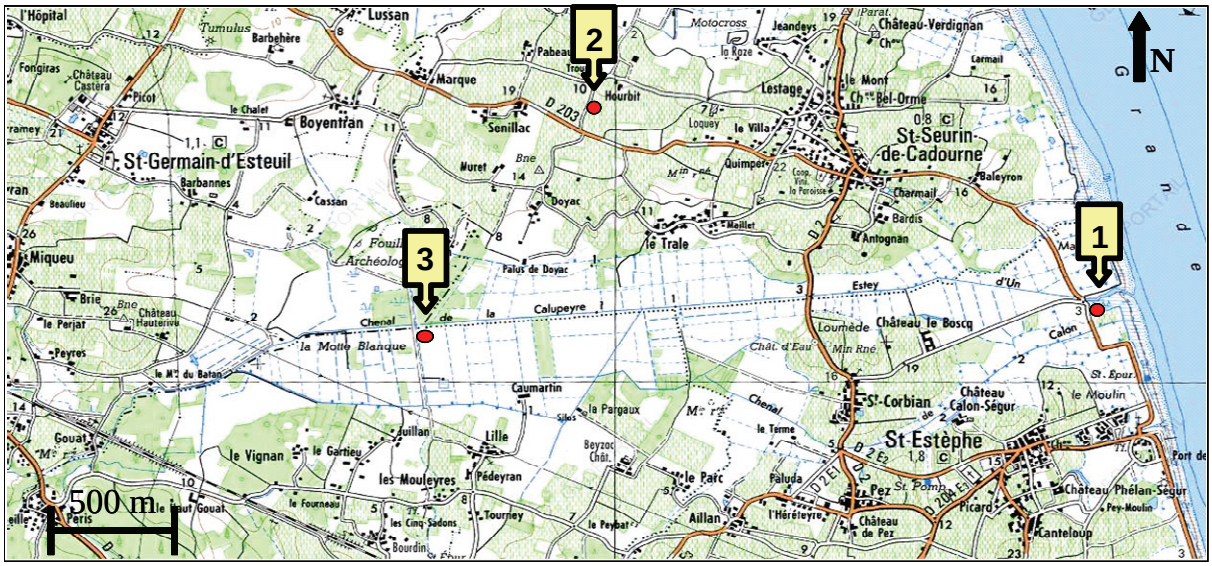


Figure VI- 2 : Localisation des parcelles correspondant aux sols échantillonnés (Fond de carte IGN).

Afin d'obtenir des résultats reproductibles, les analyses réalisées sur les échantillons de sol nécessitent des aliquotes parfaitement homogènes et représentatifs de la totalité de l'échantillon brut prélevé. Les 3 échantillons de sols ont donc subi des traitements similaires, adaptés du protocole décrit par Bur (2008) dans le cadre de l'analyse des sols du Réseau de Mesure de la Qualité des Sols.

- Homogénéisation de la totalité du sol composite récupéré
- Séchage à l'étuve à 50°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant
- Désagrégation des particules grossières à l'aide d'un mortier en agate
- Tamisage sur tamis en nylon de maillage 2 mm et récupération de la fraction « terre fine » utilisée lors des expérimentations de désorption
- Broyage des aliquotes destinées aux analyses des ETM totaux à l'aide d'un mortier en agate

A chaque étape du traitement, les fractions récupérées étaient homogénéisées et quartées afin de garantir une bonne représentativité par rapport à la fraction initiale. Les différentes aliquotes obtenues ont été stockées dans des poches en polypropylène doublées, fermées hermétiquement, et conservés à l'abri de la lumière.

Les sols analysés correspondent à 3 parcelles développées sur substrat et/ou sous culture différentes (Figure VI- 3, Données ADAR Nord-Médoc). Le Sol 1 correspond à un sol développé sur des argiles d'origine marine. Il est situé en bordure d'estuaire en aval de la dernière écluse à une altitude faible (alt=3 m), c'est un sol viticole. Le Sol 2 est développé sur

les buttes calcaires, et est situé sur des terrains plus secs à une altitude d'environ 20 m. Il est caractéristique des parcelles viticoles retrouvées dans cette zone du Médoc (Féral, 1970). Le Sol 3 correspond à une parcelle située dans la zone du marais (alt=0 m). C'est un sol organique composé de tourbes holocènes et il est utilisé pour des cultures céréalières (maïs).

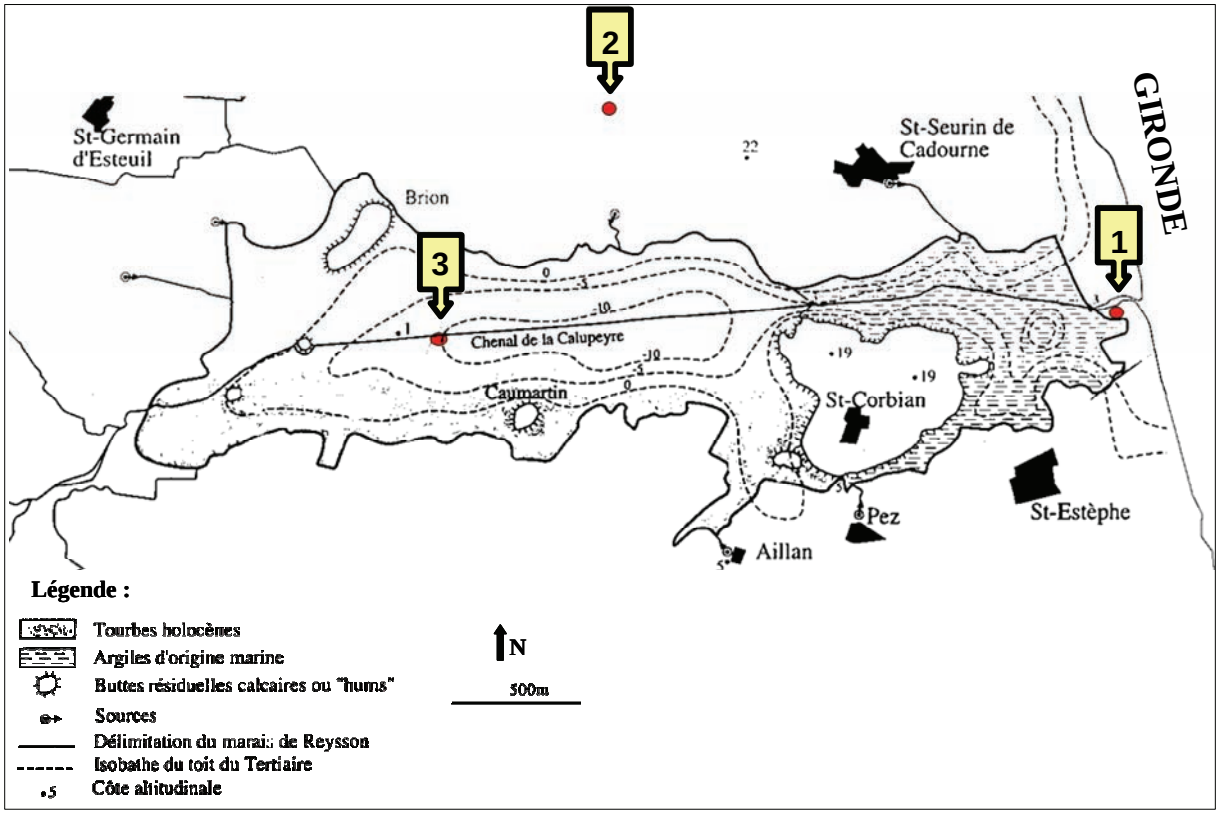


Figure VI- 3 : Nature des substrats au niveau du marais de Reysson (Chenal de la Calupeyre), données ADAR Nord-Médoc.

II.2. Teneurs en ETM

L'utilisation de la fraction <2mm correspondant à la « terre fine » nous permet de pouvoir comparer nos données avec les études réalisées sur les sols agricoles français (Baize, 2000 ; Tableau VI- 1).

Les concentrations en ETM dans la fraction terre fine (<2mm) sont relativement différentes dans les 3 sols étudiés. Les sols développés sous vigne apparaissent plus chargés en ETM que le sol sous culture céréalière. Ainsi, le Sol 1 présente les concentrations les plus fortes pour Ag, As, Cd, Co, Ni, Pb, Sb, Th, V et Zn. Cette observation est à relier à la granularité des particules. D'après la concentration en Th (13,0 mg/kg), le Sol 1 est plutôt composé de particules argileuses fines (Figure VI- 3). Les sols 2 et 3 présentent des

concentrations en Th plus faibles reliées, respectivement, à une abondance de particules plus grossières (sables pour le Sol 2) et de matière organique (tourbe pour le Sol 3). Malgré ces différences de texture, nous pouvons noter des concentrations importantes en Cu et Mo pour le Sol 2. Enfin, le Sol 3 présente les concentrations les plus fortes en U (Tableau VI- 1). Ce résultat est cohérent avec les concentrations fortes en U mesurées dans les MES sur le chenal de la Calupeyre, et semble valider l'hypothèse d'un apport en U via l'utilisation d'engrais phosphatés sur les cultures céréalières (Chapitre V).

Une comparaison des concentrations en ETM mesurées dans les 3 sols de notre étude avec les gammes de concentrations retrouvées dans les horizons de surface des sols cultivés français (Baize, 2000) fait apparaître des teneurs, pour les échantillons analysés, supérieures aux gammes de concentrations des sols français en As, Cd, Cu, Pb et Zn pour le Sol 1 et en Cd et Cu pour le Sol 2 (Figure VI- 4).

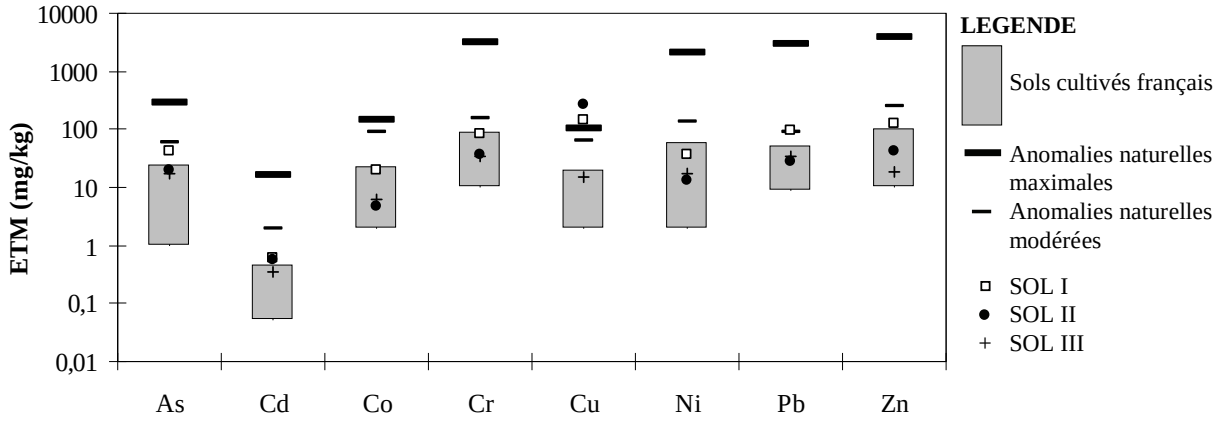


Figure VI- 4 : Gammes de concentrations en ETM en mg/kg retrouvées dans les sols naturels français (hors sols urbains et industriels, n=1110, Baize, 2000) et concentrations en ETM dans les 3 sols du bassin de la Calupeyre. La gamme de concentrations retrouvées dans les sols ordinaires est représentée en gris, les seuils maximaux observés pour des sols présentant des anomalies naturelles modérées sont représentées en tirets fins et en tirets épais pour les anomalies naturelles maximales (Baize, 2000). Le Sol 1 est représenté en carré blanc, le Sol 2 en rond noir et le Sol 3 par une croix.

Tableau VI- 1 : Concentrations en ETM en mg/kg dans les sols étudiés et comparaisons avec les concentrations moyennes mesurées dans les sols naturels français et dans les sols cultivés français (Programme ASPITET, Baize, 2000).

	Fraction	Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Th	U	V	Zn
SOL1	<2mm	0,295	42,0	0,595	20,3	85,9	142	1,11	35,5	92,4	2,43	13,0	3,17	118	127
SOL2	<2mm	0,280	19,7	0,550	4,70	35,5	258	1,58	13,2	27,9	1,17	6,00	1,60	78,0	41,8
SOL3	<2mm	0,070	17,6	0,340	6,30	34,7	15,0	0,940	17,4	33,3	1,24	5,50	5,58	53,3	19,0
Horizons superficiels de sols agricoles et naturels français (ASPITET, INRA, 2000)															
	<2mm	-	1,0 - 25,0	0,05 - 0,45	2 - 23	10 - 90	2 - 20	-	2 - 60	9 - 50	-	-	-	-	10 - 100
Eléments statistiques des concentrations en ETM mesurées dans 1110 horizons de sols cultivés français (ASPITET, INRA, 2000)															
Gamme	<2mm	-	-	0,02 - 8,1	-	6,6 - 1007	2,8 - 420	-	2,7 - 292	7,5 - 1560	-	-	-	-	6 - 2276
Médiane	<2mm	-	-	0,25	-	50	14,9	-	23,5	29,3	-	-	-	-	64

Dans le cas de l'étude spécifique de sols viticoles, l'élément majoritairement introduit par les produits phytosanitaires est Cu. D'autres éléments apportés simultanément peuvent présenter des enrichissements (i.e. Cd, Cr, Pb et Zn, Mirlean et al., 2007). Une comparaison des concentrations en Cu mesurées dans les horizons de surface de sols viticoles en France et à l'étranger fait apparaître une gamme de concentrations en Cu très large (25-3220 mg/kg) réflétant la contamination importante de ces sols par les produits phytosanitaires (Tableau VI-2, Komárek et al., 2010). **Avec des concentrations comprises entre 142 et 258 mg/kg de Cu, les sols viticoles analysés dans cette étude sont comparables aux sols viticoles européens** (Tableau VI- 2).

Tableau VI- 2 : Concentrations totales ($HF+HCl+HNO_3$) en Cu en mg/kg dans les horizons de surface de sols viticoles.

Pays	Cu mg/kg	Référence
France	142 - 258	Cette étude
Brésil	37 - 3216	Mirlean et al., 2007
Brésil	433 - 517	Mirléan et al., 2009
France	232	Chopin et al., 2008
France	55 - 115	Ribolzi et al., 2002
Espagne	40 - 301	Arias et al., 2004
Espagne	179 - 549	Arias et al., 2005
Espagne	60 - 560	Arias et al., 2006
Espagne	35 - 550	Dìaz-Raviña et al., 2007
Espagne	42 - 583	Fernández-Calviño et al., 2008a
Espagne	79 - 130	Fernández-Calviño et al., 2008b
Espagne	25 - 272	Fernández-Calviño et al., 2008c
Espagne	61 - 434	Fernández-Calviño et al., 2008d
Espagne	55 - 112	Fernández-Calviño et al., 2009a,b
Espagne	125 - 603	Nóvoa-Muñoz et al., 2007
Espagne	42 - 583	Pateiro-Moure et al., 2007

Lors des expérimentations de lixiviation de sol viticole, nous avons choisi d'utiliser le **sol II** dont les concentrations en ETM sont relativement proches des concentrations moyennes des sols agricoles français et qui est **représentatif de la majorité des sols viticoles retrouvés dans cette zone** (sol développé sur butte calcaire).

III. Transfert sol/système aquatique des ETM

III.1. Méthodologie

Ces expérimentations ont pour objectif de quantifier le relargage potentiel d'ETM par l'horizon de surface d'un sol viticole, dans un premier temps lors de la **simulation d'un épisode pluvieux** puis lors de la simulation du **transfert des particules du sol vers le chenal** drainant le bassin versant. En effet, lors du suivi mensuel réalisé au niveau du bassin de la Calupeyre, les concentrations en Cu dissous et particulaire ont pu être rapprochées de la pluviométrie sur le bassin, indiquant un transfert direct de Cu des surfaces viticoles vers le milieu aquatique (Chapitre V, §III.3). Le comportement des ETM, et en particulier de Cu, lors d'un épisode pluvieux sera appréhendé par des expérimentations de désorption en milieu contrôlé.

Pour cela, des aliquotes du Sol 2 (Terre fine <2 mm) ont subi une lixiviation pendant 48 heures dans deux solutions différentes : de l'eau ultrapure (MilliQ®) et de l'eau prélevée en amont du bassin versant d'origine du sol, « eau fluviale». L'eau ultrapure présente un pH et une conductivité proches de ceux mesurés dans des solutions d'eau de pluie naturelle (Celle-Jeanton et al., 2009 ; Honorio et al., 2010). La lixiviation des particules de sol dans cette eau vise à recréer les conditions de précipitations sur un sol viticole.

Dans un second temps, l'utilisation d'eau fluviale permettra de décrire les réactions affectant les ETM lors du **transfert des particules des sols vers le chenal** drainant le bassin versant.

Ces expérimentations ont été réalisées avec des concentrations en particules de 20 g/l (p.s.) L'eau fluviale a été préalablement filtrée à 0,2 µm. Pour les 2 conditions, 7 solutions ont été réalisées : 3 mélanges eau/particules (triplicats d'expérimentation), 3 solutions ne contenant aucune particule (triplicats témoins) et une solution permettant de mesurer l'évolution des paramètres physico-chimiques. L'ensemble des solutions a été placé sur un agitateur rotatif (12 rpm). La désorption des ETM est mesurée en dosant les concentrations en ETM dissous dans les solutions après 10 minutes de lixiviation (simulation d'un épisode pluvieux), et après 24 et 48 heures (mise à l'équilibre des particules avec les solutions, Hatje et al., 2003 : Schäfer et al., 2009).

III.2. Désorption des ETM

Les paramètres physico-chimiques et les concentrations en ETM mesurées à T0 correspondent aux concentrations dans les solutions avant le mélange avec les particules de sol (Figure VI- 5 et Figure VI- 6). La lixiviation dans l'eau ultrapure est représentée en blanc, la lixiviation avec l'eau fluviale est représentée en gris (Figure VI- 6). L'évolution temporelle des paramètres physico-chimiques est analysée entre 10 minutes et 48 heures de lixiviation après l'ajout des particules dans les solutions (Figure VI- 5).

- Les variations de **pH** sont faibles avec des valeurs moyennes comparables, 7,78±0,25 pour l'eau ultrapure et 7,80±0,13 pour l'eau fluviale.

- Le **potentiel d'oxydo-réduction** des solutions est stable. Il est légèrement inférieur dans l'eau utrapure, Eh=134±7 mV pour Eh=146±10 mV dans l'eau fluviale.

- La **conductivité** est largement supérieure dans l'eau fluviale avec une valeur moyenne de 617±10 µS. Dans la solution d'eau ultrapure, la conductivité augmente de 22,5 µS/cm à 10 minutes jusqu'à 61,5 µS/cm à 48 heures.

- Enfin, les teneurs en **oxygène dissous** augmentent dans la solution d'eau ultrapure de 6,61 mg/l à 8,53 mg/l. Elles sont stables dans la solution d'eau fluviale autour d'une valeur moyenne de 8,31±0,16 mg/l.

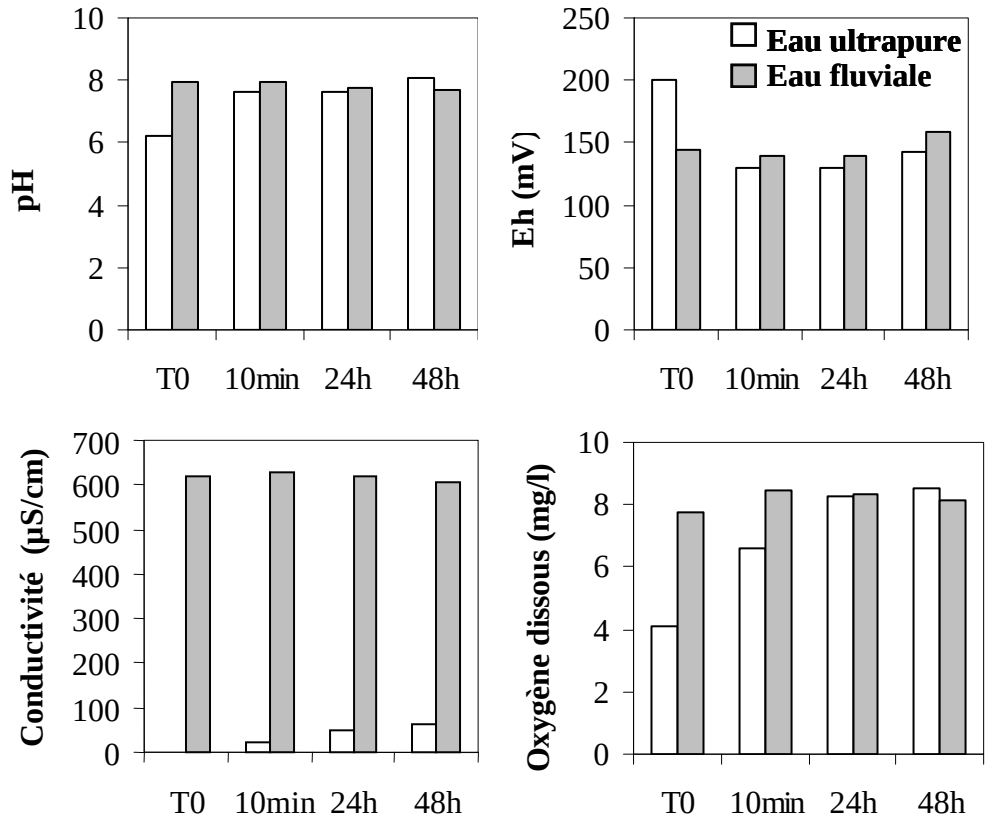


Figure VI- 5 : Evolution des paramètres physico-chimiques (pH, Eh, conductivité, oxygène dissous) dans les solutions de lixiviation (eau ultrapure, eau fluviale) lors de l'expérimentation de 48h.

Résultats-Simulation d'un épisode pluvieux

Dans la solution d'eau ultrapure initiale (T0), l'ensemble des éléments présentent des concentrations inférieures aux limites de détection à l'exception de Cr, Cu, Sb et Zn (Figure VI- 6). Pour Cr, Cu et Sb, les concentrations mesurées dans l'eau ultrapure restent très faibles. Pour Zn en revanche, la concentration mesurée à T0 est de 1010 ng/l soit 10 fois la limite de détection de cet élément. Cette valeur pourrait indiquer une contamination en Zn de la solution initiale via le flaconnage utilisé (pas de contamination des blancs lors du dosage).

Après 10 minutes de lixiviation, l'ensemble des ETM a subi un processus de désorption à l'exception de U pour lequel la concentration mesurée est inférieure aux limites de détection. Les concentrations en Cd (4 ng/l), Cr (143 ng/l) et Pb (67,6 ng/l) mesurées dans la solution sont comparables aux concentrations minimales observées dans les eaux naturelles de la station C7 au cours du suivi mensuel (Tableau V- 3). Les concentrations en As (3620 ng/l) et en Zn (1440 ng/l) sont dans la gamme des concentrations observées durant le

suivi de terrain et seules les concentrations en Cu (14700 ng/l) sont nettement supérieures au maximum observé durant le suivi.

Après 24h de lixiviation, seules les concentrations en Cd (43,8 ng/l), Cr (2500 ng/l), Ni (1780 ng/l) et Zn (3440 ng/l) restent dans la gamme des concentrations naturelles. Les concentrations des autres éléments sont supérieures aux concentrations maximales mesurées durant le suivi annuel (Tableau V- 3).

Au bout de 48 heures, les concentrations en Ag, As, Mo, Ni, Sb, U et V semblent être stabilisés, l'équilibre entre phases dissoutes et phases particulaires est atteint. Les concentrations en Cd, Co, Cr, Cu, Pb et Th continuent à augmenter (Figure VI- 6).

En résumé, à l'issue de l'expérimentation de lixiviation des particules de sol viticole dans de l'eau ultrapure, l'ensemble des éléments est désorbé en fonction du temps. Au bout de 48 heures de lixiviation, certains éléments, e.g. Ag, Pb, Th et V, présentent des concentrations relativement fortes, largement supérieures aux concentrations moyennes mesurées durant le suivi annuel (moyenne station C7, Figure VI- 6). Le taux de désorption maximal mesuré reste inférieur à 5% de la concentration totale des particules de sol (e.g. As).

Résultats-Simulation du transfert sol-système aquatique

La seconde partie de cette expérimentation concerne le comportement des ETM associés aux particules de sol lors de leur transfert par érosion et ruissellement vers le système aquatique. Dans ce cas, nous avons recréé les conditions de mélange des particules de sol avec de l'eau fluviale en utilisant de l'eau naturelle prélevée en amont du bassin versant sur le chenal de la Calupeyre. Lors de cette seconde expérimentation, les particules de sol ont été mélangées à de l'eau fluviale filtrée à 0,2 µm. Cette eau présente des concentrations en ETM dissous similaires aux concentrations mesurées durant le suivi mensuel (Tableau V- 3), à l'exception de la concentration en As qui est plus faible (984 ng/l, Figure VI- 6) et de la concentration en Ag qui est inférieure à la limite de détection.

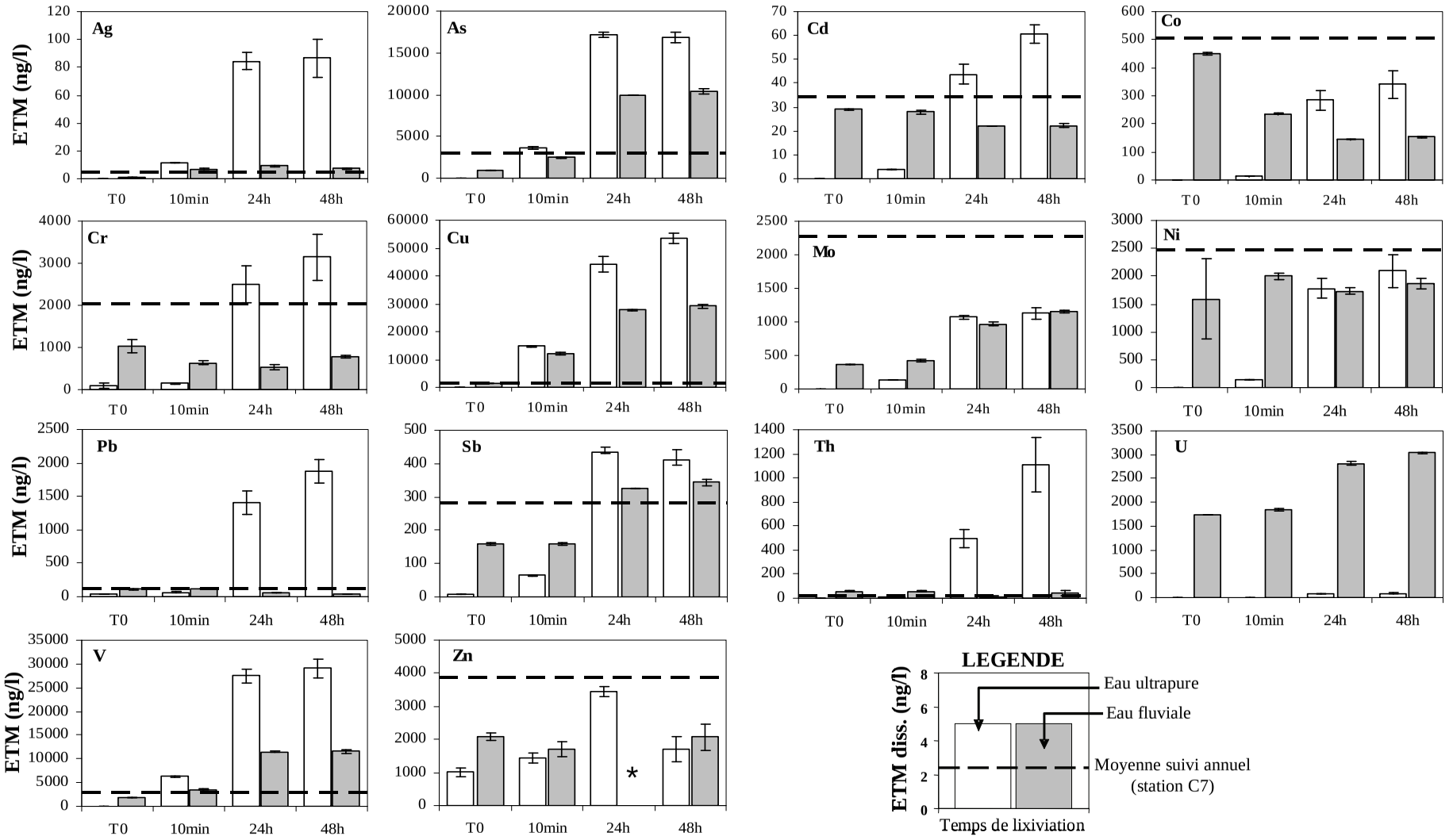


*Figure VI- 6 : Evolution des concentrations en ETM dissous en ng/l après 10 minutes, 24 heures et 48 heures de lixiviation dans de l'eau ultrapure et dans de l'eau du chenal «eau fluviale»(MES=20 g/l, n=3), * : pas de valeur (contamination probable).*

Après 10 minutes de lixiviation, trois groupes d'éléments sont distingués (Figure VI- 6):

- Ag, As, Cu, Ni et V sont désorbés des particules.

- Co et Cr sont adsorbés.

- Cd, Mo, Sb, Pb, Th, U et Zn présentent des concentrations comparables aux concentrations initiales (Figure VI- 7).

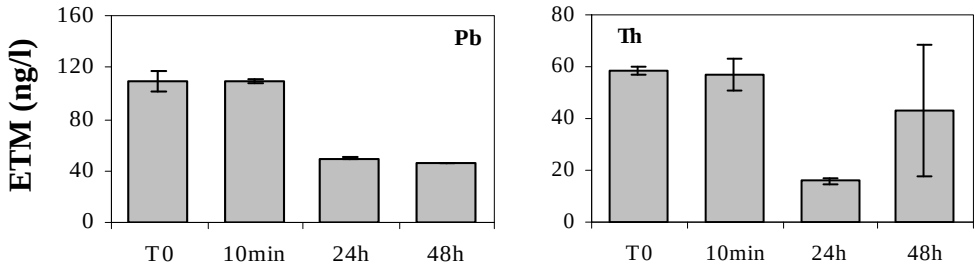


Figure VI- 7 : Evolution des concentrations en Pb et Th dissous en ng/l après 10 minutes, 24 heures et 48 heures de lixiviation dans l'eau fluviale (MES=20 g/l, n=3).

Entre 10 minutes et 24 heures,

- As, Cu, Mo, Sb, U et V sont désorbés

- Cd, Co, Pb et Th sont adsorbés sur les particules

- les concentrations en Ag, Cr et Ni sont stabilisées.

Entre 24 heures et 48 heures,

- l'ensemble des éléments présente des concentrations comparables entre 24h et 48h.

En résumé, à l'issue de l'expérimentation de lixiviation des particules de sol viticole dans de l'eau fluviale, les éléments présentant une adsorption nette sur les particules sont Cd, Co, Cr, Pb et Th (Figure VI- 8). L'ensemble des autres éléments est désorbé des particules. Seuls, Ni et Zn ne présentent pas de comportements nets : Ni semble présenter des concentrations stables au cours du temps avec une faible désorption en début d'expérimentation. Pour Zn, les analyses réalisées à t=24h suggèrent une contamination de l'échantillon, le comportement de cet élément ne sera donc pas décrit pour cette expérience (Figure VI- 8).

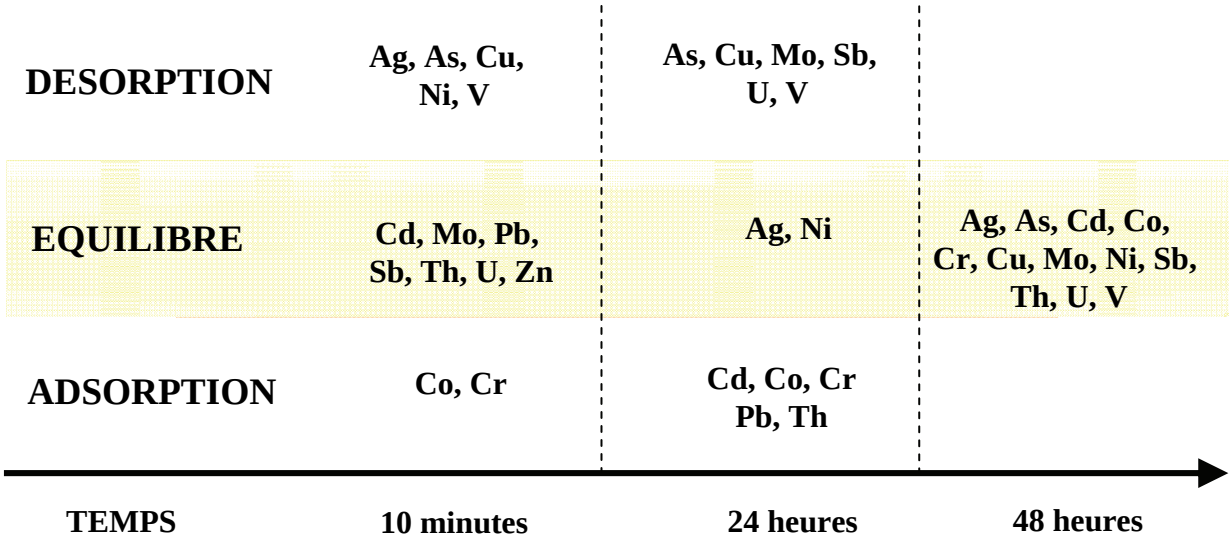


Figure VI- 8 : Synthèse des comportements des ETM lors de la lixiviation de 48 heures dans de l'eau fluviale (MES=20 g/l).

Une comparaison des résultats obtenus pour les deux expérimentations fait apparaître un relargage plus important lors de la lixiviation avec l'eau ultrapure pour la majorité des ETM à l'exception de Mo, Ni et U (Figure VI- 6). Ce résultat est la conséquence d'un effet de dispersion des colloïdes dû à une conductivité très faible dans l'eau ultrapure (Figure VI- 5). Dans l'eau fluviale, les forces électriques (forces de van der Waals) due aux ions majeurs en solution entraîne la floculation des particules colloïdales et, par conséquent, des concentrations en ETM dans la fraction <0,2 µm plus faibles que dans la solution d'eau ultrapure (Figure VI- 6). Nous pouvons noter les comportements particuliers des éléments décrits comme insolubles, i.e. Pb et Th, pour lesquels les concentrations mesurées dans la solution d'eau ultrapure sont fortes et croissantes en fonction du temps (Figure VI- 6). Cette observation est cohérente avec les hypothèses précédemment développées d'une association forte entre ces éléments et les colloïdes organiques au niveau des zones de marais du Médoc (Figure V- 18). Dans ces zones, où la dégradation de la matière organique est importante, l'augmentation des concentrations en Pb dissous a pu être corrélée à l'augmentation des concentrations en COD. Dans le cas de Th, malgré les concentrations fortes mesurées au niveau des zones de marais, aucune corrélation entre Th et matière organique n'avait pu être réalisée à partir des données de terrain. Les résultats obtenus dans ces expérimentations tendent donc à valider l'hypothèse d'une association forte entre Th dissous et les colloïdes organiques. Le fonctionnement des zones de marais du Médoc pour ces éléments peut donc

être rapproché du fonctionnement des rivières riches en matières organiques des zones tropicales (Dupré et al., 1996 ; Viers et al., 1997) ou boréales (Pokrovsky et Schott, 2002).

Pour l'expérimentation « eau fluviale », les résultats obtenus peuvent également être rapprochés des observations réalisées sur le terrain :

- les éléments les plus mobiles sont les oxyanions As, Mo, Sb, U et V et Cu, l'élément le plus enrichi par les activités anthropiques. Les concentrations en As et Cu mesurées en fin de lixiviation sont du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées dans des eaux naturelles issues de bassins versants viticoles lors d'évènements de crue (As= 9000-148000 ng/l et Cu=14000-70000 ng/l ; Devez et al., 2005 ; Nicolau et al., 2006). Il apparaît que seul Cu présente une concentration après 24h supérieure aux concentrations observées en milieu naturel. Bien que ces concentrations en ETM dissous puissent paraître importantes (e.g. As, Cu), les fractions des ETM désorbés ne dépassent pas 5% de la concentration totale particulaire de l'élément considéré. Comme cela a été reporté dans le cadre d'une étude de sols fortement contaminés en Cu, Cr et As (site industriel de traitement et d'imprégnation du bois), les quantités de As et de Cu lixiviés sont linéairement corrélées aux quantités initiales des ETM dans les échantillons de sols (simulation de précipitations, Lespagnol, 2003). Dans le cas de Cr, cette relation n'est pas linéraire et pourrait dépendre de phases porteuses différentes de Cr dans les sols (Lespagnol, 2003). Nous devons noter que les résultats rapportés par Lespagnol (2003) ont été obtenus à partir de sols contaminés par apport de Cu sous forme de sulfate de cuivre, $CuSO_4$, le même composé utilisé dans les traitements antifongiques sur vignes. Il apparaît que l'espèce de Cu retrouvé dans les lixiviats de sol correspond à l'espèce Cu^{2+}, la forme la plus toxique pour les organismes vivants (Cheuk et al., 2008). De ce fait, ces résultats sont appuyés par l'étude réalisée par Chaignon et al. (2003) sur des sols viticoles calcaires français. Ces auteurs ont mis en évidence une relation linéaire positive entre les concentrations en Cu potentiellement remobilisables (Cu EDTA) et i) les concentrations en Cu total des particules de sols et ii) les concentrations en Cu mesurées dans les racines des plantes cultivées sur ces sols viticoles.

En conclusion, les expérimentations présentées ci-dessus ont renseigné les transferts ponctuels des ETM pour des simulations d'épisodes pluvieux (expérimentation courte de 48 heures). Seuls As et Cu présentent des concentrations dans les solutions de lixiviation supérieures aux concentrations maximales mesurées sur le bassin versant. **Les résultats du**

suivi temporel des concentrations en Cu à l'exutoire d'un bassin viticole et des expérimentations de lixiviation de particules de sol viticole ont mis en évidence un transfert important de Cu des parcelles vers le système aquatique. De plus, Cu, apporté sur les sols sous forme de $CuSO_4$, peut être exporté sous forme de Cu^{2+} (Lespagnol, 2003), qui constitue l'espèce la plus toxique de l'élément (Cheuk et al., 2008). En conséquence, **Cu issu des zones viticoles pourrait, localement, se révéler toxique pour les organismes aquatiques.** Une seconde expérimentation visera à obtenir les fractions des ETM relargables dans des conditions de lixiviation à plus long terme (24 jours) simulant le transfert des particules de sol viticole dans le chenal (vieillissement des particules).

IV. Simulation de vieillissement des particules

IV.1. Méthodologie

A partir des résultats obtenus pour la première expérimentation, nous avons cherché à déterminer la quantité maximale des ETM potentiellement relargable par des particules de sols viticoles. Pour cela, une aliquote du Sol 2 (terre fine <2 mm) a été mélangée à de l'eau prélevée en amont de la zone de marais (eau fluviale) filtrée à 0,2 µm. La concentration en MES a été choisie à 100 mg/l afin d'être représentative des concentrations observées en milieu naturel et d'éviter l'effet limitant dû à une concentration en MES trop élevée (Particle Concentration Effect). Un échantillon d'eau fluviale filtrée à 0,2 µm et sans particule ajoutée a constitué la solution témoin (blanc d'expérimentation). Les solutions ont été réalisées en triplicats. Des aliquotes ont été prélevées après 10 min et jusqu'à t=576 heures et les concentrations en ETM dissous ont été mesurées. Pour chaque aliquote prélevée à l'instant t, les concentrations en ETM dissous mesurées dans la solution témoin (« Blanc ») sont soustraites aux concentrations mesurées dans le mélange afin d'évaluer la quantité des ETM désorbée des particules.

IV.2. Evolution des paramètres physico-chimiques

Le pH, le potentiel d'oxydo-réduction et les teneurs en oxygène dissous sont stables entre 0 et 576 heures (Figure VI- 9). Leurs valeurs moyennes respectives sont de 7,95±0,15 ; 136±12 µS/cm et 8,77±0,30 mg/l. La conductivité présente des valeurs stables entre 0 et

192 heures, soit 593±95 mV, puis, les valeurs augmentent jusqu'à 857 mV en fin d'expérimentation.

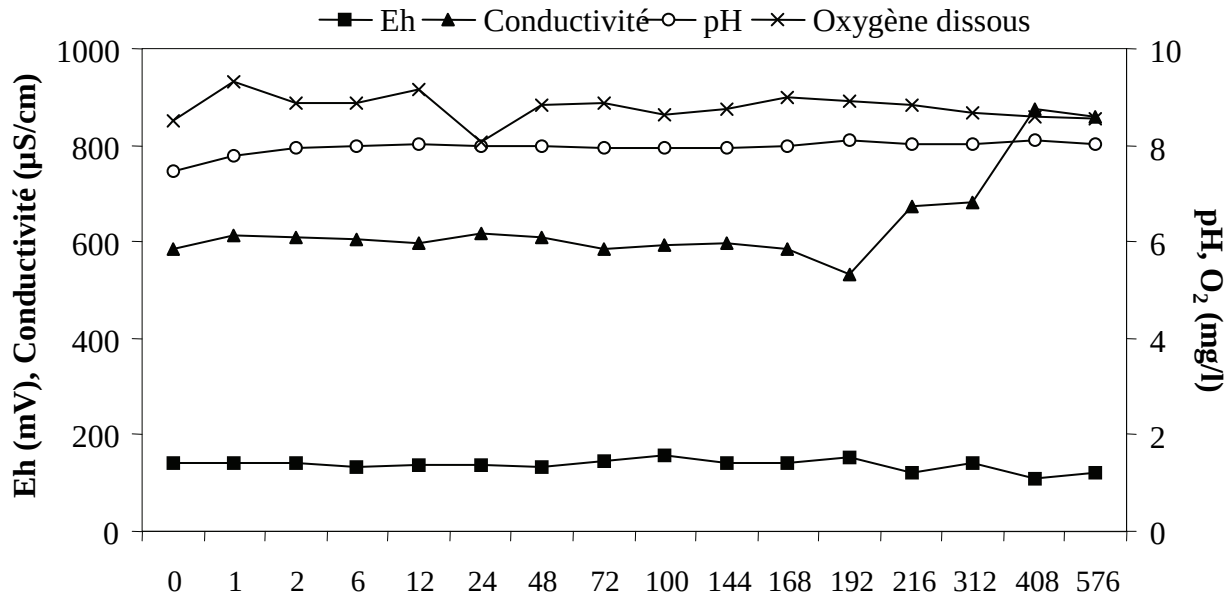


Figure VI- 9 : Evolution des paramètres physico-chimiques (pH, Eh, conductivité, oxygène dissous) lors de l'expérimentation de lixiviation de 576 heures.

IV.3. Evolution des concentrations en ETM

- **Nickel, U et Zn** présentent des concentrations dissoutes très variables au cours du temps ne permettant pas d'analyser leur évolution au cours de l'expérimentation (e.g. Ni, Figure VI- 10).

- Pour **Cd, Cr, Mo et Sb**, les processus de désorption mis en évidence sont relativement faibles (<15%). De plus, les variations obtenues entre les différents réplicats d'expérimentation peuvent être importantes suggérant d'éventuelles compétitions entre les processus d'adsorption/désorption dans la solution. Cette variabilité inhérente aux particules ajoutées en solution ne permet pas d'identifier des processus nets de désorption pour Cd, Cr et Mo (Figure VI- 10). Dans le cas de Sb, une désorption nette est observée au-delà de 200 heures. Cependant, l'addition mesurée reste relativement faible (~40 ng/l, Figure VI- 10).

- **Plomb et Th** présentent des pourcentages de désorption nuls. Leurs concentrations restent stables au cours du temps.

- **Argent, As et V** présentent des pourcentages de désorption inférieurs à 10% (Figure VI- 10).

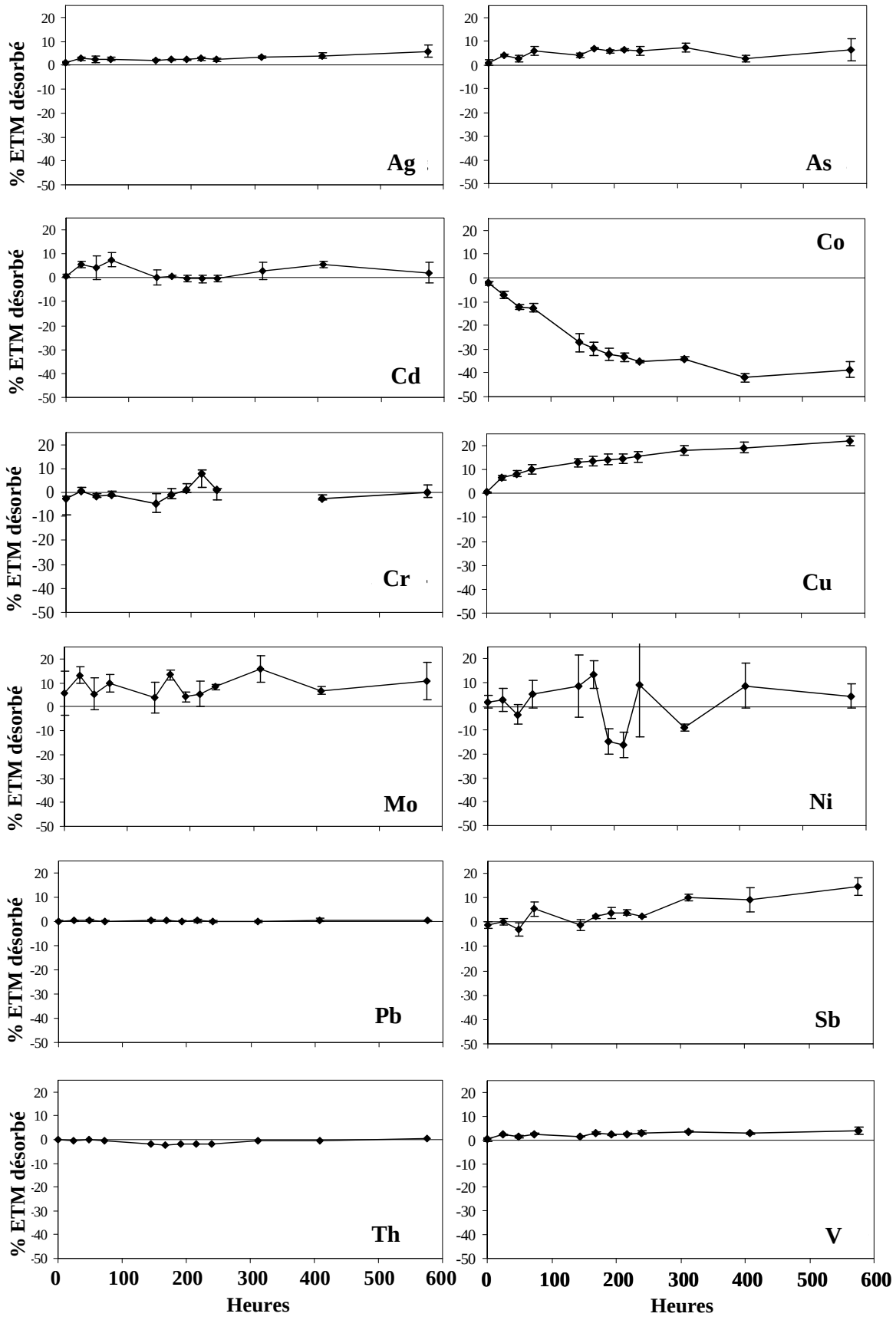


Figure VI- 10 : Pourcentages des ETM désorbés en fonction du temps pour la lixiviation de 24 jours (MES=100 mg/l et n=3).

- Pour **Co et Cu**, des comportements beaucoup plus marqués apparaissent (Figure VI-10). Le cobalt présente une adsorption importante, jusqu'à 45% du Co dissous est adsorbé durant l'expérimentation. Le cuivre présente une désorption nette, 25% de Cu associé aux particules du sol est retrouvé en solution au bout de 576 heures. Les comportements observés pour ces 2 éléments font l'objet d'une étude plus approfondie dans la suite de ces travaux.

IV.3.1. Cas de Co

Entre 0 et 576 heures, les concentrations en Co dissous diminuent de 401 ng/l à 199 ng/l. La concentration adsorbée atteint ~218 ng/l. Un équilibre est atteint sur les dernières mesures entre 400 et 576 heures (Figure VI- 11).

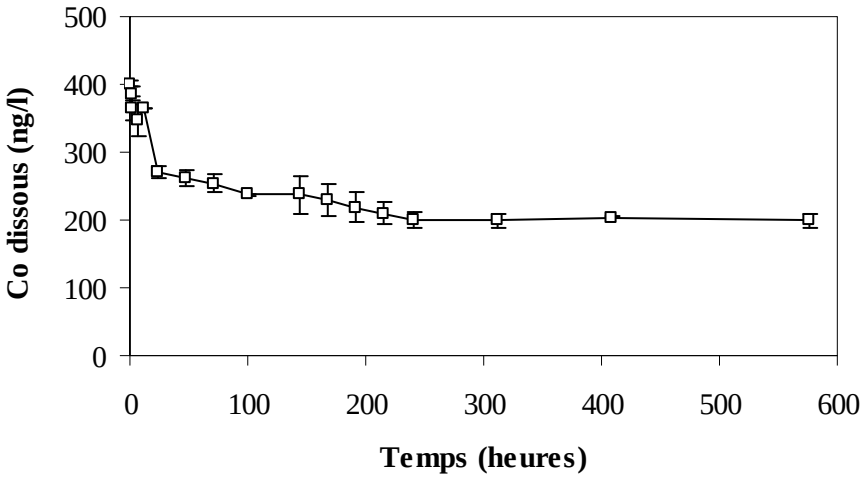


Figure VI- 11 : Evolution des concentrations en Co en ng/l en fonction du temps.

A partir de la cinétique d'adsorption obtenue, 2 phases de réactions ont pu être distinguées. Une phase d'adsorption rapide entre 0 et 6 heures suivie d'une phase d'adsorption plus lente entre 24 et 240 heures. Au-delà de 240 heures, les concentrations en Co dissous se stabilisent (~200 ng/l), la solution est à l'équilibre avec les particules (Figure VI- 12).

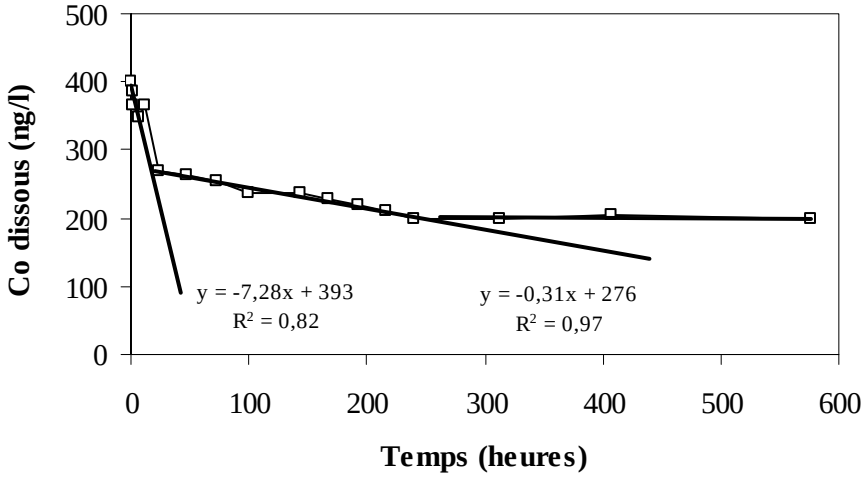


Figure VI- 12 : Phases d'adsorption de Co sur les particules en fonction du temps.

Cette adsorption de Co en fonction du temps pourrait être reliée à sa réactivité plus forte vis-à-vis des ligands organiques que les autres ETM. Mandal et al. (1999a, b) ont mis en évidence des cinétiques d'adsorption plus fortes entre matière organique et Co plutôt qu'entre matière organique et Ni. Cette capacité à créer rapidement des liaisons avec des ligands organiques (Baek et Yang, 2004) pourrait expliquer le phénomène d'adsorption observé dans notre étude. Cependant, la réactivité de Co en milieu naturel reste encore très peu documentée et comprise, et les modélisations thermodynamiques des cinétiques de sorption et de spéciation pour cet élément se rapprochent généralement peu des données expérimentales (Collins et Kinsela, 2010).

Les phases de sorption distinctes décrites ci-dessus sont cohérentes avec les processsus connus de sorption des ions métalliques sur des particules naturelles impliquant différents sites caractérisés par des vitesses et des capacités de sorption distinctes (Ho et McKay, 1999a ; Ciffroy et al., 2001 ; Ho et McKay, 2004 ; Garnier et al., 2006 ; Masson, 2007). Il a été démontré que les cinétiques de sorption des ions métalliques sur les phases particulaires sont correctement décrite par des équations de pseudo-second ordre (Ho et McKay, 1999b ; Guo et al., 2006). La constante de vitesse de réaction est évaluée par l'équation :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \times q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Où :

- t représente le temps en heures,

- q_t et q_e représentent les quantités de ETM désorbé, i.e. la charge en ETM désorbée par quantité de particules en mg/kg à l'instant t et à l'équilibre et

- k représente la constante de vitesse de désorption en kg/mg/h.

Les paramètres q_e et k sont déterminés par la régression linéaire de t/qt=f(t) (Figure VI- 13).

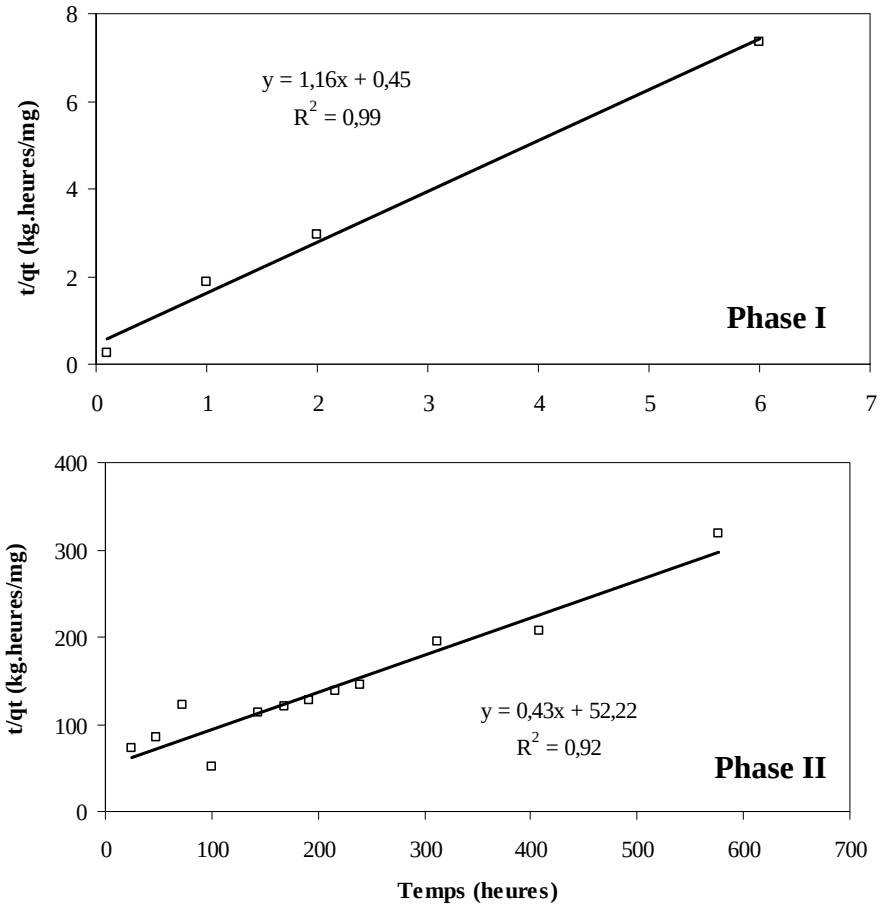


Figure VI- 13 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de Co sur les particules de sol mises en solution dans de l'eau naturelle filtrée. Première phase de réaction<6 heures et deuxième phase de réaction 6-576 heures.

La charge en Co adsorbé lors de la Phase I est de l'ordre de 0,86 mg/kg pour une vitesse de réaction de 2,98 kg/mg/h. La seconde phase de réaction est caractérisée par une cinétique plus lente et des sites de sorption présentant des capacités de charge beaucoup plus élevées, 2,19 mg/kg pour Co (Figure VI- 13). La vitesse de réaction correspondante est de l'ordre de 0,005 kg/mg/h.

IV.3.2. Cas de Cu

Dans le cas de Cu, les concentrations dissoutes augmentent significativement jusqu'à atteindre 7760 ± 830 ng/l (Figure VI- 14). L'équilibre n'est pas atteint après 576 heures de lixiviation ; la concentration en Cu ajouté est alors de ~6580 ng/l (Figure VI- 14).

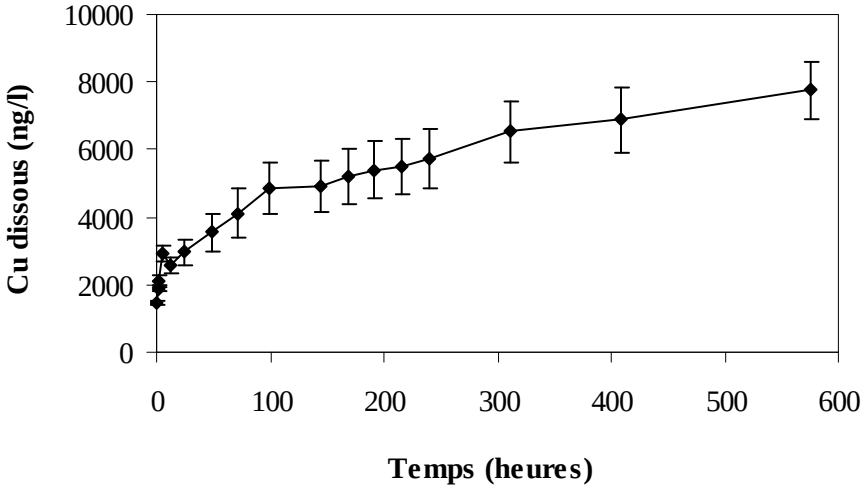


Figure VI- 14 : Evolution des concentrations en Cu dissous désorbé des particules de sol en ng/l en fonction du temps.

Trois phases de réaction sont distinguées (Figure VI- 15) : une première phase rapide entre 0 et 6 heures, suivie de 2 phases plus lentes entre 12 et 100 heures puis au-delà de 100 heures.

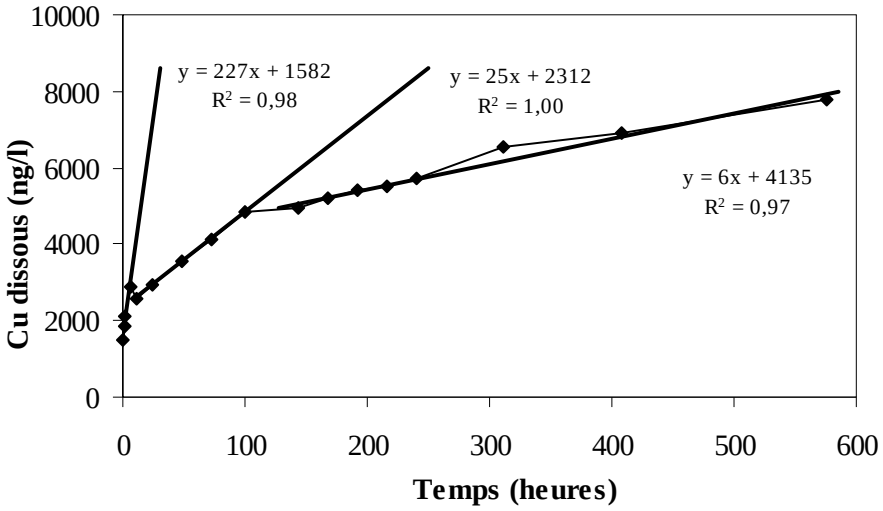


Figure VI- 15 : Phases de désorption de Cu sur les particules en fonction du temps.

Comme pour Co, nous avons déterminé les capacités de charges et les vitesses de réactions des sites de sorption mis en évidence. Lors des 3 phases de réaction, les capacités de charge de Cu sont de l'ordre de $q_{e\ PhaseI}$= 18,6 mg/kg ; $q_{e\ PhaseII}$= 45,0 mg/kg et $q_{e\ PhaseIII}$= 75,4 mg/kg. Les vitesses de réactions respectives sont évaluées à k_{PhaseI}= 0,026 kg/mg/h ; $k_{PhaseII}$= 0,0005 kg/mg/h et $k_{PhaseIII}$= 0,00007 kg/mg/h.

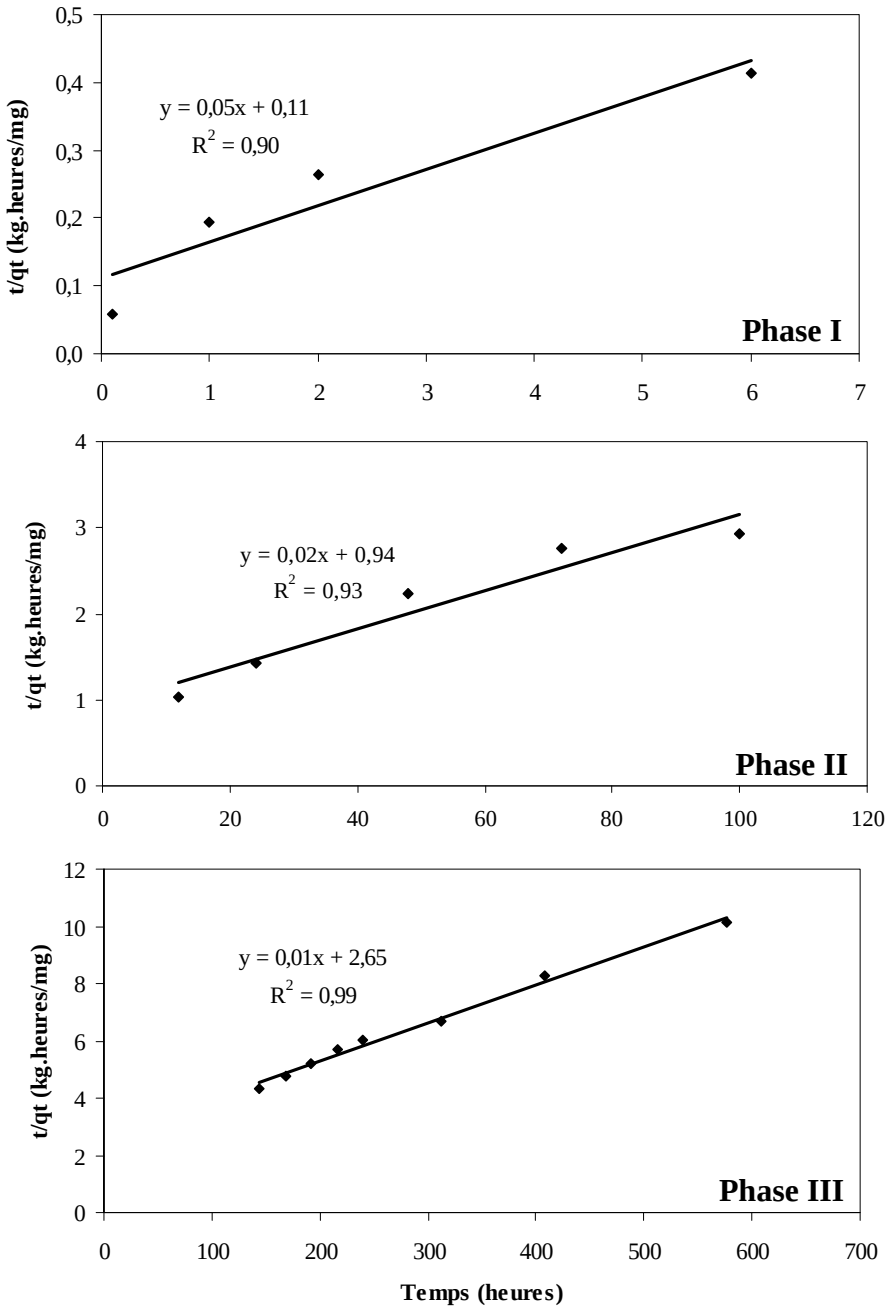


Figure VI- 16 : Modélisation des cinétiques de désorption de Cu sur les particules de sol mises en solution dans de l'eau naturelle filtrée. Phase I entre 0 et 6 heures, Phase II entre 6 et 144 heures et Phase III entre 144 et 576 heures.

Bien que les valeurs obtenues pour la phase I aient été estimées par une régression linéaire réalisée sur seulement 4 mesures, la capacité de charge de Cu est similaire à celle déterminée par Ho et McKay (2004) lors d'expérimentation de sorption de Cu (II) sur de la tourbe. Ces auteurs ont mis en évidence une capacité de sorption de Cu sur des particules de tourbe (Sphagnum peat moss, Nouvelle-Zélande) de l'ordre de 12,6 mg/kg pour une expérimentation courte (8 heures à pH 5 et 25°C). Cette valeur est comparable à celle que nous obtenons pour une expérimentation menée à température ambiante avec un pH~7,8 pendant 6 heures. De plus, ces auteurs démontrent que la modélisation des concentrations en Cu (II) par les équations de pseudo-second ordre est parfaitement corrélée aux données mesurées (r^2>0,990) pour des concentrations initiales en Cu (II) et en particules variables. Ils suggèrent que l'adsorption de Cu sur les particules est dominée par des mécanismes de chimie-sorption sur des groupements carboxyliques des acides humiques et fulviques :

$$\text{Peat - Humic/Fulvic - COOH} + Cu^{2+} \rightarrow (\text{peat - Humic/Fulvic-COO}^-)_2Cu + 2H^+$$

La capacité des matières organiques à complexer les ions métalliques est relativement élevée due à la fois à leur nombre élevé de groupes fonctionnels et à leur surface d'échange importante (Ravichandran et al., 1988 ; Trujillo et al., 1991). La première phase de sorption des ETM peut donc être reliée à des réactions rapides faisant intervenir des acides organiques via des intéractions de faible intensité (type sphère externe).

La seconde phase de réaction est caractérisée par une cinétique plus lente et des sites de sorption présentant des capacités de charge beaucoup plus élevées, 45,0 mg/kg pour Cu (Figure VI- 16). La vitesse de réaction correspondante est de l'ordre de 0,0005 kg/mg/h. Ces paramètres décrivant des processus de désorption à long-terme ont pu être rapprochés des expérimentations menées par Garnier et al. (2006) sur les cinétiques de désorption à court et long terme des ETM associés à des MES fluviales de la Loire. Selon ces auteurs, les processus rapides de sorption prédominent lors d'expérimentation <48 heures. Ces processus mettent en jeu des sites non spécifiques et masquent les processus plus lents (>48h) : formation de complexes de sphères internes ou processus d'oxydo-réduction. Ces observations sont cohérentes avec l'origine de Cu et son affinité pour la matière organique. En effet, une partie de Cu épandu sous forme $CuSO_4$ peut présenter des associations faibles avec

les phases porteuses du sol et être ainsi rapidement dissous dans la solution. En revanche, l'affinité forte de Cu pour la matière organique (Paulson et al., 1994 ; Waeles et al., 2005 ; Lemaire et al., 2006) peut engendrer des relargages plus lents associés à des phases de dégradation de la matière organique de la solution. L'addition de Cu dissous par dégradation de la matière organique a pu être mise en évidence *in situ* dans le système fluvial girondin par Masson et al. (2011). Ces auteurs ont rapproché les concentrations en Cu dissous et le degré d'humification de la matière organique en solution. Ils ont pu estimer une addition de Cu générée par la dégradation de la matière organique de l'ordre de 2,9 t pour l'année 2004, ce qui correspond à ~20% du flux de Cu dissous. Des observations similaires ont également été mises en évidence, en laboratoire, lors d'expérimentation d'adsorption de Cd sur des MES de la Garonne (Masson, 2007). Les résultats obtenus par cet auteur valident la coexistence de différents processus faisant intervenir des sites distincts en fonction du temps. De plus, d'après les résultats obtenus dans cette étude et les résultats rapportés par Ho et McKay (2004) et Garnier et al. (2006), nous admettons que les vitesses de réactions importantes associées à des capacités de charge faibles sont caractéristiques de sites de sorption de faible énergie. Inversement, les vitesses de réactions plus faibles associées à des capacités de charge importantes sont caractéristiques de sites de sorption de forte énergie. Dans le cas d'expérimentation à long-terme, la possibilité qu'une partie des ETM soit mise en solution par désagrégation physique ou biologique des particules dans le temps crée un biais sur l'interprétation des concentrations dissoutes, les fractions des ETM dissous et des ETM associés aux colloïdes organiques ne pouvant pas être distinguées. Dans le cadre de notre étude, la destruction physique ou biologique des particules induisant une augmentation des concentrations en ETM dissous ne contrebalance pas le phénomène d'adsorption observé pour Co (Figure VI- 12). Nous pouvons donc supposer que ce phénomène reste limité et ne peut en aucun cas expliquer le relargage important de Cu mesuré.

IV.3.3. Comparaison avec les données du suivi

A partir des capacités de charge déterminées ci-dessus, nous avons évalué les concentrations en Co et Cu des particules ayant adsorbé/désorbé la totalité du métal mobilisable par les processus précédement décrits.

Pour Co, nous pouvons déterminer que les 2 types de sites mis en évidence dans cette expérimentation peuvent adsorber jusqu'à 4,45 mg/kg de Co. La concentration en Co des particules de sol initiales est de 4,70 mg/kg (Tableau VI- 1). La concentration de ces

particules après adsorption serait donc de ~9,15 mg/kg. Cette concentration estimée est proche des concentrations obtenues durant le suivi de terrain, ~10,2 mg/kg, pour des MES de granulométrie équivalente (i.e. présentant des concentrations en Th proches, respectivement 6,00 mg/kg et 7,20 mg/kg).

Pour Cu, la même estimation a été réalisée : la concentration en Cu des particules initiales de sol est de 258 mg/kg. La concentration désorbable par les processus décrits atteint 139 mg/kg. Cette concentration, quoique conséquente, est certainement sous-estimée de part la cinétique très longue de relargage mise en évidence (Phase III, mobilisation encore incomplète). En admettant, en première approximation, que cette quantité représente la quantitée maximale désorbable, la concentration résultante des particules serait encore de ~119 mg/kg, soit 1,4 fois la concentration moyenne des MES analysées durant le suivi ($Cu_{part.}$=85,2 mg/kg). Cette concentration est cependant comparable aux concentrations fortes mesurées durant le suivi (Annexe II). Par conséquent, **les cinétiques de désorption recréées en laboratoire sur une période de 24 jours semblent cohérentes avec les observations réalisées *in situ* et valident, pour Co et Cu, notre simulation de vieillissement des particules et de transfert des ETM du sol vers les systèmes aquatiques.**

V. Désorption des ETM par remise en eau des zones de marais

Une dernière expérimentation vise à déterminer les quantités des ETM potentiellement désorbés lors d'une entrée d'eau estuarienne dans le marais : dépoldérisation et/ou évènements climatiques extrêmes avec submersion ou ruptures des ouvrages en aval des bassins (e.g. tempête de 1999). Selon Tastet et al. (2005), la hauteur d'eau maximale atteinte pour l'évènement climatique le plus défavorable serait de l'ordre de 6,25 m (NGF) avec un battement des vagues pouvant atteindre 8,55 m (NGF). Ces estimations sont cohérentes avec les observations réalisées lors de la tempête de 1999 pour laquelle la hauteur des vagues dans l'estuaire au niveau de Pauillac a été estimée à 7 m. D'après le plan de prévention des risques d'inondation de la commune de Saint-Seurin de Cadourne, les sols 1 et 3 sont situés en zone potentiellement inondable (Figure VI- 17). L'utilisation du sol 2, situé en zone non inondable, permettra d'obtenir des informations sur le relargage des ETM, et notamment de Cu, en conditions de lixiviation par une solution salée, ce sol fera donc également l'objet de cette étude.

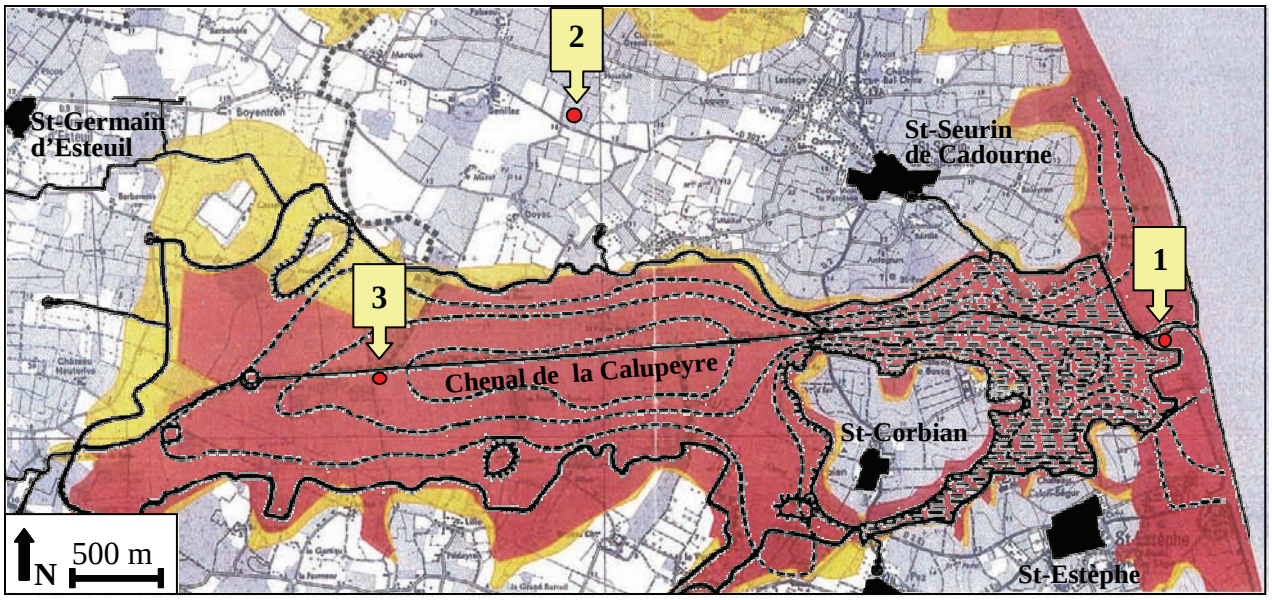


Figure VI- 17 : Carte des zones inondables au niveau du marais de Reysson en aval du bassin versant de la Calupeyre. Zone rouge : terrains exposés à des risques élevés. Zone jaune : terrains potentiellement inondables. (Plan de Prévention des Risques d'Inondation, Commune de Saint-Seurin de Cadourne, 2003).

Cette expérimentation recrée donc le cas le plus défavorable avec une ouverture totale des zones de marais (e.g. rupture de digue) et une intrusion d'eau de salinité maximale (S=15, en étiage au niveau de la Calupeyre). Cette expérimentation a été réalisée en mélangeant des particules issues des 3 sols avec de l'eau de salinité 15. La solution de lixiviation est constituée d'eau de mer de salinité 30 (récupérée à l'embouchure de l'estuaire de la Gironde), filtrée à 0,2 µm et mélangée à de l'eau ultrapure (50/50, v/v). La concentration en particules a été fixée à 20 g/l, les solutions ont été réalisées en triplicats. Au bout de 24 heures de lixiviation, les solutions ont été filtrées (<0,2 µm) et les ETM dissous ont été extraits sur résine chélatante avant dosage par ICP-MS (Cd, Co, Cu, Ni, U et V, Strady et al., 2009).

A l'issue de cette expérimentation, différents comportements apparaissent :

- **Cadmium, Co, Cu et Ni sont désorbés** pour les 3 sols étudiés (Figure VI- 18). Cette observation est cohérente avec le comportement connu de ces éléments dans les gradients de salinité (Comans and Van Dijk, 1988; Chapman and Wang, 2001). La compétition entre ETM et ions majeurs de la solution entraîne une désorption des ETM des particules de sol. En milieu estuarien, ces désorption conduisent à des phénomènes d'addition qui ont été reportés

en France, par exemple, au niveau de l'estuaire de la Gironde pour Cd, Cu et Ni (Kraepiel et al., 1997 ; Boutier et al., 2000 ; Dabrin et al., 2009), sur la Seine pour Co et Cu (Chiffoleau et al., 1994), sur la Loire pour Cd (Boutier et al., 1993).

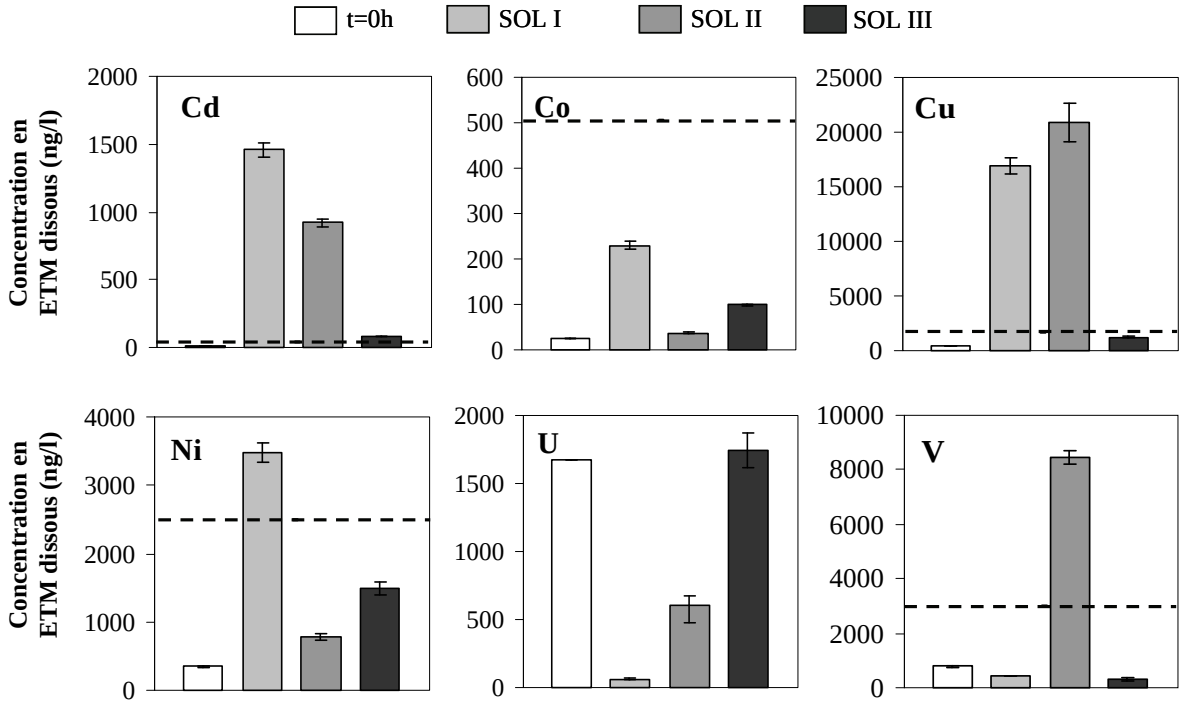


Figure VI- 18 : Concentrations en Cd, Co, Cu, Ni, U et V en ng/l dans la solution témoin (blanc) et dans les solutions après 24 heures de lixiviation des particules des 3 sols étudiés (solution de salinité 15, concentration en particules de 20 g/l). Les écart-types correspondent aux 3 réplicats. La ligne pointillée correspond à la moyenne observée durant le suivi annuel à la station C7.

Les concentrations dissoutes maximales sont mesurées dans le lixiviat correspondant au Sol 1 pour Cd, Co et Ni (Figure VI- 18). Pour Cu, en revanche, la concentration la plus importante est mesurée pour le Sol 2, sol qui présentait la concentration en Cu total la plus forte ($Cu_{Sol\ 2}$=258 mg/kg, Tableau VI- 1). Les concentrations maximales mesurées sont du même ordre de grandeur que les concentrations maximales mesurées durant le suivi pour Co, Ni et V (Tableau V- 3). Elles sont inférieures à la moyenne mesurée durant le suivi annuel pour U ($U_{diss.C7}$=8460 ng/l). Pour Cd et Cu, les concentrations mesurées dans les lixiviats sont très supérieures (facteur 7 pour les 2 élements) aux maxima mesurés durant le suivi.

L'estimation de la fraction des ETM désorbée en fonction de la concentration totale sur les particules met en évidence :

- pour Cd, une désorption maximale qui atteint ~50% du Cd total particulaire pour le Sol 1 (Figure VI- 19).

- pour Cu, bien que les concentrations dissoutes soient relativement fortes, la désorption ne représente que 2% de la concentration particulaire totale (Sol 1, Figure VI- 19).

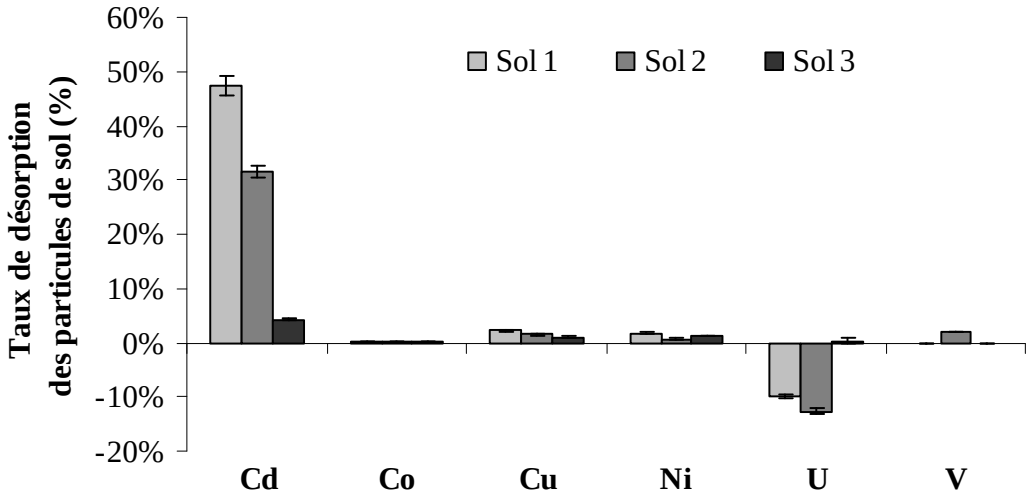


Figure VI- 19 : Taux de désorption des particules de sol après 24 heures de lixiviation à 20 g/l dans un mélange eau de mer/eau ultrapure (50/50, v/v).

- **Uranium** est adsorbé sur les particules des sols 1 et 2 (Figure VI- 18, Figure VI- 19). Cette adsorption de U est cohérente avec les résultats précédemment décrits et valide l'hypothèse d'un piégeage de U dissous par les MES et les sédiments de surface (Church et al., 1996). Pour le sol 1, la quantité d'U adsorbée représente ~10% de la concentration totale en U des particules. Elle correspond à une augmentation de la concentration de U sur les particules de 0,31 mg de U par kg de sol. Pour le sol 3, les concentrations mesurées après 24 heures de lixiviation sont comparables à la concentration de la solution initiale à t=0 heures (Figure VI- 18). Bien que fortement concentré ($U_{part.SOL3}$ = 5,58 mg/kg), U associé au sol 3 ne présente pas de réactivité notable. Cette observation pourrait être reliée au phénomène de floculation de la MO en condition salée. En effet, nous avons émis l'hypothèse d'une origine anthropique de U sur le bassin de la Calupeyre. L'uranium dérivé des engrais phosphatés serait utilisé majoritairement sur les cultures céréalières développées en zone de marais. La forte affinité entre U et MO du sol entrainerait un piégeage de U au niveau des horizons superficiels des sols agricoles (Takeda et al., 2006). En conditions de lixiviation par des eaux salées, la floculation de la matière organique piégerait U, limitant les phénomènes potentiels de désorption et d'adsorption.

- **Pour V**, seul le Sol 2 présente une concentration dans le lixiviat largement supérieure à la concentration de la solution initiale (Figure VI- 19). Cette concentration est comparable à la concentration maximale mesurée durant le suivi (Tableau V- 3). Elle correspond à un taux de désorption inférieur à 2% (Figure VI- 19).

A partir de cette expérimentation, nous pouvons supposer qu'une remise en eau des zones de marais et des terres agricoles adjacentes n'entraînerait pas de contamination majeure en Co, Ni et V. En revanche, des relargages de Cd et Cu dissous pourraient être observés. La forte réactivité de Cd (diminution de 50% de la concentration particulaire après 24 heures de lixiviation) laisse supposer une désorption maximale de Cd des particules de sols à très court terme. Dans le cas de Cu, la désorption est moins importante, ce qui tend à supposer des relarges à long terme de Cu vers la colonne d'eau. Dans le cas de l'accentuation des évènements climatiques extrêmes dus aux changements climatiques globaux, l'inondation des terres agricoles situées à des altitudes faibles pourrait entraîner des désorptions ponctuelles importantes de Cd et des désorptions chroniques de Cu. Dans le même temps, U serait adsorbé sur les particules. Les marais du Médoc, soumis à des oscillations rédox pendant la marée, agiraient alors comme un piège pour cet élément (Church et al., 1996). A l'issue de cette expérimentation, Cu apparaît donc être l'élément pouvant présenter les risques de contamination les plus importants du système aquatique. Une analyse plus approfondie de la gamme de concentrations en ETM retrouvées sur l'ensemble des sols suceptibles d'être inondés permettrait de quantifier plus précisément l'impact d'une remise en eau massive des parcelles agricoles situées en zone de marais ou en zone inondable (dépoldérisation, rupture de digue, ...).

VI. Conclusion

Une analyse de 3 sols agricoles du bassin versant de la Calupeyre nous a permis de mettre en évidence des **concentrations en Cu et U fortes** respectivement pour les **sols viticoles** du bassin et pour un **sol céréalier**. L'hypothèse d'un apport anthropique en U tend donc à être validée par cette observation. A partir du sol le plus contaminé par les activités viticoles, nous avons pu recréer le transfert des ETM des parcelles viticoles vers le système aquatique par simulation d'un épisode pluvieux et le relargage des ETM dans le système aquatique par vieillissement des particules de sol.

L'étude des cinétiques de sorption des ETM a permis de déterminer l'existence de plusieurs **processus de sorption** intervenant à **différentes échelles de temps** et mettant en jeu différents types de sites. Pour Co et Cu, des réactions rapides (<6 heures) caractérisées par des vitesses de sorption importantes et des capacités de charges faibles sont observées dans les premières heures de lixiviation des particules. Des réactions secondaires caractérisées par des vitesses de réaction plus lentes et des capacités de charge plus fortes sont observées entre 0 et 24 jours. Ces différentes réactions font intervenir :

- des sites de faible énergie correspondant à des intéractions faibles entre ETM et ligands et faisant intervenir des sites de fixation non spécifiques

- des sites de fortes énergies correspondant probablement à des réactions de sphère interne et à des processus d'oxydation de la matière organique.

La comparaison des résultats obtenus dans notre expérimentation avec les données mesurées sur le terrain a permis de valider notre simulation de vieillissement des particules pour Co et Cu. En parallèle, ce résultat nous permet donc de proposer, pour les conditions expérimentales testées, une première analyse des processus d'adsorption affectant Co en milieu naturel. Ces données originales sont intéressantes de part l'utilisation dans cette expérimentation de conditions reproduisant les conditions naturelles du milieu, Co étant connu comme présentant des comportements en milieux naturels difficilement modélisables par les données de thermodynamique (Collins et Kinsela, 2010).

Ces résultats nous permettent également de souligner **l'importance des processus de désorption à long-terme** dans l'analyse de la réactivité des ETM. En effet, ces processus, mis en évidence par Garnier at al. (2006) ainsi que dans notre étude, jouent un rôle important dans le transfert et la biodisponibilité des ETM en milieu naturel. En accord avec de nombreuses études ainsi qu'avec les résultats issus des suivis de terrain, **le rôle joué par la matière organique dissoute dans le transport et la réactivité des ETM** en milieu naturel est mise en évidence au sein des bassins versant étudiés. Les matières organiques dissoutes, acides humiques et fulviques, apparaissent comme des phases porteuses importantes des ETM. Les **colloïdes organiques** peuvent être des **vecteurs de transfert des ETM** dans le milieu de part leur capacité de dégradation relativement faible. En tant que phase porteuse présentant des capacités de charge importantes et des cinétiques de relargage faibles, ces particules organiques constituent donc des **réservoirs de contaminants** qui peuvent être relargués à long terme dans l'environnement.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions et perspectives

L'estuaire de la Gironde est connu pour être affecté par une pollution poly-métallique historique ayant des conséquences socio-économiques importantes. Ces travaux de thèse contribuent à une meilleure connaissance de la contamination en ETM du système fluvio-estuarien girondin. Les objectifs principaux de ses recherches peuvent être divisés en trois thématiques distinctes :

- Dans une première partie, nous avons étudié **la contamination en ETM affectant le compartiment sédimentaire de l'estuaire de la Gironde**. Pour cela, nous avons analysé les concentrations de 15 ETM pour plus de 320 échantillons de sédiments de surface. Le traitement des résultats par analyses géostatistiques et l'intégration des données sous système d'information géographique (SIG) nous a permis de réaliser la première cartographie à haute résolution spatiale de la contamination en ETM des sédiments de l'estuaire. Nous avons pu quantifier les stocks métalliques totaux, les fractions potentiellement remobilisables et établir une première cartographie de la toxicité potentielle du cocktail des 8 ETM prioritaires au regard de la Loi sur l'Eau (e.g. As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn, DCE 2000/60).

- La seconde partie de ces travaux concerne **la contamination en ETM des bassins versants affluents de l'estuaire de la Gironde** inclus dans le périmètre du SAGE Estuaire. Dans le contexte de l'objectif d'atteinte à court terme (2015) d'un bon état écologique des cours d'eau drainant ces bassins, nous avons proposé la première analyse des concentrations en ETM des sédiments de fond de ces cours d'eau. Le couplage sous SIG des analyses chimiques et des caractéristiques typologiques de chacun des 57 bassins étudiés a permis d'apporter des éléments de réponse sur :

  - la quantification des gammes de concentrations en ETM retrouvées au niveau de ces bassins ;

  - la localisation de potentielles anomalies en ETM ;

  - l'origine des ETM en lien avec l'occupation des sols, l'aléa à l'érosion et la nature des roches mères des bassins.

- Enfin, la dernière partie de ces travaux, scindée en deux volets, s'est intéressée, à l'analyse du **comportement des ETM** au niveau de **chenaux drainant deux bassins versants agricoles** inclus dans le SAGE Estuaire. Le couplage de l'étude des variation temporelles des concentrations en ETM dissous et particulaires mesurées au niveau de stations spécifiques des bassins avec une fréquence d'échantillonnage mensuelle durant une

année (2008-2009) et une campagne ponctuelle de prélèvements (profils longitudinaux) a permis de :

- décrire les gammes de variation des concentrations en ETM à l'exutoire de 2 bassins à dominante agricole et viticole ;

- préciser les facteurs contrôlant ces variations ;

- mettre en évidence des sources ponctuelles ou chroniques de contamination de ces cours d'eau ;

- préciser les processus affectant les ETM dans des gradients géochimiques marqués (salinité, turbidité, effet de la matière organique) ;

- évaluer la qualité de ces cours d'eau pour les ETM suivant les systèmes d'évaluation définis par les Agences de l'Eau ;

La seconde partie de ce volet a eu pour objectif, à partir d'expérimentations de lixiviation de particules de sols agricoles, de tester l'impact des précipitations, du transfert des particules dans les chenaux et d'une remise en eau des zones de marais des bassins versants du Médoc sur le potentiel de relargage des ETM.

Les résultats obtenus constituent des avancées significatives sur la connaissance de la pression de pollution en ETM sur les milieux aquatiques vulnérables tels que l'estuaire de la Gironde et les bassins versants affluents qui y sont associés. Ils nous ont permis de dégager les conclusions suivantes :

Evaluation de la contamination en ETM de l'estuaire de la Gironde

- Les **gammmes de concentrations en ETM retrouvées au niveau des sédiments de surface de l'estuaire** de la Gironde sont comparables à celles mesurées au niveau du Scheldt, estuaire fortement impacté par une pollution urbaine et industrielle. Les concentrations moyennes, i.e. concentrations moyennes interpolées à l'ensemble de la surface estuarienne, des éléments présentant une contamination connue du système sont de l'ordre de 0,454 mg/kg pour Cd, 20,5 mg/kg pour Cu, 0,114 mg/kg pour Hg, 41,8 mg/kg pour Pb et 150 mg/kg pour Zn. **Les zones d'accumulation préférentielles des ETM sont localisées dans la zone des îles en amont de l'estuaire et au niveau du chenal Nord en aval de l'estuaire.** Cette distribution spatiale des concentrations est majoritairement contrôlée par la granularité des particules.

- L'étude d'une carotte sédimentaire prélevée en zone littorale, et majoritairement constituée de sédiments issus du bassin versant de la Gironde, nous a permis de déterminer les niveaux de concentrations des sédiments expulsés par la Gironde avant les apports massifs en ETM dus à l'augmentation des activités métallurgiques sur le bassin de Decazeville (~1940). La comparaison des concentrations actuelles en ETM des sédiments de l'estuaire avec ces niveaux de référence fait état **d'enrichissements modérés à forts,** notamment pour Cd et Hg. Dans le cas de Hg, jusqu'à 20% de la surface estuarienne est considérée comme modérément à fortement enrichie.

- Les **stocks métalliques totaux,** évalués dans les 10 premiers centimètres de sédiments, correspondent à 1 (Cd) à 8 fois (As, Cr) les apports annuels en ETM à l'entrée de l'estuaire. A l'échelle du bassin versant de la Gironde et dans une optique de diminution des flux en ETM exportés en zone littorale (et potentiellement vers la Baie de Marennes-Oléron, Dabrin et al., 2009), les efforts de remédiation doivent donc se concentrer sur les flux issus du bassin versant. A l'échelle estuarienne, les **stocks de métaux potentiellement remobilisables** dans le gradient estuarien atteignent 2 t pour Hg, 9 t pour Cd, 170 t pour Cu, 665 t pour Pb et 1930 t pour Zn. Ceci suggère une réactivité des particules sédimentaires non négligeable et un rique de toxicité potentiel pour les organismes aquatiques.

- L'évaluation de la toxicité potentielle du cocktail des ETM, associée aux résultats de tests de toxicité des sédiments envers les organismes benthiques (Amiard-Triquet et al., 1998 ; Baudrimont et al., 2005), révèle une toxicité probable du cocktail des 8 ETM prioritaires (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn). Cependant, l'absence de normes de qualité environnementales développées spécifiquement pour l'estuaire ne permet pas de décrire et de quantifier précisément ce risque.

Evaluation de la contamination des bassins versants affluents de la Gironde

- L'étude réalisée au niveau des sédiments de 57 bassins versants affluents de l'estuaire inclus dans le périmètre du SAGE Estuaire nous a permis de proposer **la première évaluation de l'état chimique du compartiment sédimentaire de ces cours d'eau pour les ETM.** La majorité des bassins ne présente pas d'anomalie notable en ETM. Cependant, certaines stations caractérisées par des occupations des sols à dominance urbaine, industrielle et/ou viticole présentent des **anomalies fortes** pour certains éléments. Par exemple, les concentrations maximales mesurées sont de l'ordre de 12,8 mg/kg pour Ag et 105 mg/kg pour Cu, pour des bassins situés, respectivement, en **zone urbaine** et en **zone viticole** associée à un

aléa à l'érosion fort. Ces deux éléments sont également retrouvés dans le **cortège des traceurs urbains présentant un enrichissement modéré à fort au niveau des bassins de l'agglomération bordelaise (Ag, Cu, Hg, Sb et Zn)**.

- L'analyse de l'évolution temporelle des concentrations en ETM dissous et particulaire au niveau de deux bassins versants à dominante agricole, bassins du Gua et de la Calupeyre, met en évidence un comportement saisonnier marqué avec des concentrations plus fortes au printemps et à l'automne (e.g. Co, Ni, Th et U dissous et Cu particulaire pour le chenal de la Calupeyre et As et Cu dissous pour le chenal du Gua). Ces éléments apparaissent essentiellement apportés dans le milieu par les processus de ruissellement. Leurs concentrations dans les systèmes étudiés sont donc plus fortes durant ces périodes. La **diminution notable des concentrations en ETM dissous** durant la période estivale a pu être reliée à une **floculation des matières organiques dissoutes** et à une **dilution des eaux** liée à une intrusion d'eau salée en aval des bassins.

- L'analyse de l'évolution spatiale des concentrations sur les chenaux a permis de mettre en évidence des apports localisés pour certains éléments pouvant être associés à des anomalies naturelles (Th dissous) ou à des pollutions anthropiques (Ag, As, Cu, U). Ainsi, les anomalies locales fortes observées pour Ag sont probablement reliées à son utilisation dans la lutte contre la grêle au niveau des zones viticoles. Pour As, les concentrations fortes mesurées sur un affluent du Gua sont suspectées de provenir de sites de traitement et d'imprégnation du bois utilisant le CCA, composé de cuivre-chrome-arsenic. Le cuivre a pu être relié aux activités viticoles et l'uranium serait issu des apports en engrais phosphatés utilisé pour les cultures céréalières. Ces sources potentielles, si elles sont validées par une analyse poussées des sols industriels et/ou agricoles concernés, constituent des apports importants en substances contaminantes dans les milieux aquatiques qui nécessiteront une prise en compte dans les suivis et les actions de remédiation ultérieures.

- L'analyse de l'évolution spatiale des concentrations sur les chenaux a également permis de mettre en évidence **la réactivité importante des ETM au niveau des zones de marais**. L'augmentation des concentrations en ETM dissous, notamment des oxyanions, observée a été reliée à **l'effet combiné des processus biologiques et à la réactivité des acides humiques et fulviques**. Ces processus peuvent être à l'origine d'une augmentation de la toxicité potentielle des ETM dans les zones de marais en favorisant le passage des ETM de la phase dissoute vers la phase particulaire ainsi qu'en permettant une réduction des espèces en solution (e.g. As).

- L'étude plus approfondie de la réactivité des ETM associés aux sols agricoles et viticoles du bassin de la Calupeyre a souligné à nouveau l'impact de la viticulture sur les concentrations en Cu mesurées dans les horizons de sols ainsi que dans les cours d'eau. Des relargages importants de Cu ont été observés qui semblent contrôlés par la réactivité de la matière organique. Les cinétiques de relargage à long terme de cet élément souligne sa mobilité (transfert hors des bassins viticoles) et sa biodisponibilité et/ou toxicité potentielles (désorption) pour les organismes aquatiques. Nous avons également pu **mettre en évidence des processus d'adsorption de Co qui ont pu être décrits par des équations de pseudo-second ordre.** Ces résultats constituent des **résultats originaux pour un élément dont le comportement en milieu naturel reste encore très peu documenté et pour lequel les modélisations des cinétiques de sorption se rapprochent généralement peu des données expérimentales** (Collins et al., 2010).

A l'issue de ces travaux, différentes perspectives de recherche peuvent être envisagées.

- La contamination des sédiments anciens issus du bassin amont de la Gironde a été démontrée lors de l'analyse de la carotte littorale (Chapitre III). **Il semble important de pouvoir quantifier la contamination affectant les sédiments estuariens profonds (>10 cm) par l'analyse de carottes notamment dans les zones de sédimentation importante de l'estuaire.** Ces informations permettraient de compléter les cartographies surfaciques et de préciser les variations temporelles des concentrations en ETM et les stocks métalliques potentiellement remobilisables dans le cas de remises en suspension importantes des sédiments estuariens. La réalisation en avril 2011 d'une carotte longue (>5m) au niveau d'une zone de sédimentation intense de l'estuaire (Anse de Macau) devrait permettre d'apporter des éléments de réponse quant à la contamination des sédiments profonds de l'estuaire de la Gironde.

- Au niveau des sédiments de surface, l'extrapolation de la toxicité potentielle des **ETM** et du cocktail des ETM est **limitée par le manque de données disponibles sur les contaminants organiques (PCB, HAP) et par l'utilisation de normes de qualité environnementale internationales**. La détermination des concentrations en contaminants organiques permettrait de compléter la base de données existante. De plus, **la détermination des concentrations en ETM moyennes** (et maximales) mesurées à l'échelle de l'estuaire

permet d'envisager **la réalisation de tests toxicologiques** par exposition d'organismes cibles à des contaminants **à des concentrations environnementales**. Ce manque est souligné par les résultats obtenus pour un élément comme Ag, retrouvé dans des concentrations relativement fortes dans les sédiments et dans les huîtres de l'estuaire, et pour lequel peu de données géochimiques et écotoxicologiques sont disponibles au niveau de l'estuaire de la Gironde (Lanceleur, 2011).

- Dans le cadre du deuxième axe du SAGE Estuaire dédié aux bassins versants affluents, la base de données sur l'état chimique des sédiments de l'exutoire des bassins, au regard des contaminants métalliques, constitue une base solide dans l'avancée du plan de gestion des eaux et d'aménagement de ces systèmes vulnérables. Il est clairement apparu que les bassins situés en zone urbaine et industrielle nécessitent des suivis plus approfondis de la contamination en ETM. Les concentrations mesurées pour certains bassins permettent d'envisager des actions futures de repérages précis des sources de contamination, de rémédiation des sites pollués et de diminution des apports vers les systèmes aquatiques (e.g. Ag, As). A partir des résultats obtenus dans ces travaux, **il semble important de ne pas restreindre l'étude de l'impact de l'agglomération bordelaise sur les systèmes aquatiques à la seule analyse des rejets via les stations de traitements des eaux usées**. En effet, la qualité des cours d'eau situés en zone urbaine et pouvant être les collecteurs des eaux de lessivage, des dépôts atmosphériques de contaminants industriels ou des surverses des stations collectrices des eaux usées est apparu fortement influencée par les activités urbaines et mérite des études plus approfondies. La détermination du cortège des ETM appartenant aux traceurs urbains ainsi que la localisation de sources importantes de contamination des systèmes aquatiques situés au niveau de l'agglomération bordelaise (i.e. Ag sur la Jalle de Blanquefort) constituent des informations importantes, notamment dans le cadre des projets d'étude de l'impact de l'urbanisation sur les environnements aquatiques (Projet ETIAGE : Etude Intégrée de l'effet des Apports amont et locaux sur le fonctionnement de la Garonne Estuarienne, 2010-2013).

- L'étude réalisée sur les bassins versants agricoles a permis de mettre en avant le rôle de filtre réactionnel des zones de marais. Il serait intéressant de poursuivre l'analyse des processus biogéochimiques affectant la mobilité des ETM dans ces interfaces entre eau douce et eau estuarienne par des méthodes d'analyses des espèces dissoutes des ETM. Ainsi, l'analyse *in situ* des ions libres (e.g. Cd (II), Cu (II) et Pb (II)) par voltamétrie permettrait

d’améliorer la compréhension des mécanismes affectant ces éléments dans les gradients d’oxydo-réduction des zones de marais.

- La compréhension des processus affectant les ETM dans des solutions chargées en colloïdes organiques pourrait également être approfondie par la réalisation de nouvelles expérimentations :

  - caractérisation de la capacité complexante de la matière organique (e.g. analyses d’extinction en fluorescence 3D)

  - cinétiques de dégradation de la matière organique et du relargage des ETM associés pour différentes conditions : avec ou sans bactéries, en conditions salées.

  - expérimentations d’incubation de la matière organique afin de préciser le rôle des substances humiques dans la réduction des ETM en solution : accés à la contribution des processus biotiques et abiotiques dans les modifications de spéciation des ETM.

  - identification des sites d’échange ions-ligands organiques et modélisation thermodynamiques des données expérimentales de sorption des ETM.

Les travaux réalisés dans cette thèse visent à présenter des diagnostics de la contamination des systèmes aquatiques girondins par les ETM. Les cartographies proposées constituent des outils de gestion à destination des acteurs du management de ces systèmes aquatiques vulnérables. L’intégration des données acquises dans cette thèse aux précédents travaux réalisés sur le tranfert et le comportement des ETM dans le système fluvio-estuarien girondin doit permettre de proposer un modèle de transfert de ces contaminants vers le milieu aquatique dans la perspective des changements à long terme affectant le bassin versant de la Gironde (intensification de l’urbanisation, dépoldérisation des zones de marais, gestion des risques lors d’évènements climatiques extrêmes, ...).

BIBLIOGRAPHIE

Abdel-Mageed A.B., Oehme F.W. (1990) A review on biochemical roles, toxicity and interactions of zinc, copper and iron: IV. Interactions. Veterinary and Human Toxicology 32:456-458.

Abrahim G.M.S., Parker R.J. (2008) Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. Environmental Monitoring Assessment 136:227-238.

Abril G., Nogueira M., Etcheber H., Cabeçadas G., Lemaire E., Brogueira M.J. (2002) Behaviour of organic carbon in nine contrasting European estuaries. Estuarine, Coastal and Shelf Science 54:241-262.

Aleksander-Kwaterczak U., Helios-Rybicka E. (2009) Contaminated sediments as a potential source of Zn, Pb, and Cd for a river system in the historical metalliferous ore mining and smelting industry area of South Poland. Journal of Soils and Sediments 9:13-22.

Allen A.G., Nemitz E., Shi J.P., Harrison R.M., Greenwood J.C. (2001) Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. Atmospheric Environment 35:4581-4591.

Allen G.P. (1972) Etude des processus sédimentaires dans l'estuaire de la Gironde. Thèse de doctorat. Université Bordeaux I, France. pp. 314.

Allen G.P., Castaing P. (1977) répartition des sédiments superficiels sur le plateau continental du Golfe de Gascogne. Bulletin Institut Géologique du Bassin d'Aquitaine, Bordeaux 21:255-261.

Allen G.P., Sauzay G., Castaing P., Jouanneau J.M. (1977) Transport and deposition of suspended sediment in the Gironde Estuary, France. Estuarine Processes (Third int. Estuarine Research Conf. Galveston, U.S.A. Oct. 7-9, 1975) 2, Circulation, Sediments and Transfer of Material in the Estuary, New York, U.S.A., Academic Press, WILEY, M. Ed:63-81.

Amiard J.C., Geffard A., Amiard-Triquet C., Crouzet C. (2007) Relationship between the lability of sediment-bound metals (Cd, Cu, Zn) and their bioaccumulation in benthic invertebrates. Estuarine, Coastal and Shelf Science 72:511-521.

Amiard-Triquet C., Altmann S., Amiard J.C., Ballan-Dufrançais C., Baumard P., Budzinski H., Crouzet C., Garrigues P., His E., Jeantet A.Y., Menasria R., Mora P., Mouneyrac C., Narbonne J.F., Pavillon J.F. (1998) Fate and effects of micropollutants in the Gironde Estuary, France: A multidisciplinary approach. Hydrobiologia 373-374:259-279.

Anderson R.F., Lehuray A.P., Fleisher M.Q., Murray J.W. (1989) Uranium deposition in Saanich inlet sediments, Vancouver island. Geochimica et Cosmochimica Acta 53:2205-2213.

Apitz S.E. (2008) Adaptive management principles and sediment management : A call for discussions. Journal of Soils and Sediments 8:359-362.

Apte A.D., Verma S., Tare V., Bose P. (2005) Oxidation of Cr(III) in tannery sludge to Cr(VI): Field observations and theoretical assessment. Journal of Hazardous Materials 121:215-222.

Arias M., López E., Fernández D., Soto B., Estévez. (2004) Copper distribution and dynamics in acid vineyard soils treated with copper-based fungicides. Soil Science 169:796-805.

Arias M., Lopez E., Soto B. (2005) Copper distribution and fractionation in aggregate fractions from vineyard soils: Comparison with zinc. Agrochimica 49:60-69.

Arias M., Pérez-Novo C., López E., Soto B. (2006) Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils. Geoderma 133:151-159.

ASTRIA. Centre de traitement et de valorisation des déchets ASTRIA (Bègles), http://www.novergie.com/page/environnement/resultat-environnementales.php?site=astria.

Audry S. (2003) Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde, Thèse de doctorat. Université de Bordeaux 1, France. pp. 441.

Audry S., Blanc G., Schäfer J. (2003) Cadmium in the Lot-Garonne River system: Fluxes, predictive model and mass balance. pp. 71-74.

Audry S., Schäfer J., Blanc G., Jouanneau J.M. (2004a) 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., 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 19:769-786.

Audry S., Blanc G., Schäfer J. (2006a) Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage. Science of the Total Environment 363:216-236.

Audry S., Blanc G., Schäfer J., Chaillou G., Robert S. (2006b) 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., 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 238:149-167.

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 107:433-448.

Audry S., Grosbois C., Bril H., Schäfer J., Kierczak J., Blanc G. (2010) Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). Applied Geochemistry 25:778-794.

Ayrault S., Senhou A., Moskura M., Gaudry A. (2010) Atmospheric trace element concentrations in total suspended particles near Paris, France. Atmospheric Environment 44:3700-3707.

Baalousha M. (2009) Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: Influence of particle concentration, pH and natural organic matter. Science of the Total Environment 407:2093-2101.

Baalousha M., Motelica-Heino M., Coustumer P.L. (2006) Conformation and size of humic substances: Effects of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 272:48-55.

Baborowski M., von Tümpling Jr W., Friese K. (2004) Behaviour of suspended particulate matter (SPM) and selected trace metals during the 2002 summer flood in the River Elbe (Germany) at Magdeburg monitoring station. Hydrology and Earth System Sciences 8:135-150.

Baborowski M., Bozau E. (2006) Impact of former mining activities on the uranium distribution in the River Saale (Germany). Applied Geochemistry 21:1073-1082.

Baek K., Yang J.W. (2004) Sorption and desorption characteristics of cobalt in clay: Effect of humic acids. Korean Journal of Chemical Engineering 21:989-993.

Baize D. (1997) Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. Références et Stratégies d'interprétation. INRA Editions (Ed.), Paris. pp. 410.

Baize D. (2000) Teneurs totales en "métaux lourds" dans les sols français. Résultats généraux du programme ASPITET. Le Courrier de l'Environnement de l'INRA 39:39-54.

BASOL/BASIAS. Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de la Mer-Base de données sur les sols pollués http://basol.ecologie.gouv.fr/.

Bassoulet P., Le Hir P. (1998) The Gironde Estuary., Internal report of IFREMER, France. pp. 93-106.

Baudrimont M., Schäfer J., Marie V., Maury-Brachet R., Bossy C., Boudou A., Blanc G. (2005) Geochemical survey and metal bioaccumulation of three bivalve species (*Crassostrea gigas, Cerastoderma edule* and *Ruditapes philippinarum*) in the Nord Médoc salt marshes (Gironde estuary, France). Science of the Total Environment 337:265-280.

Baughman T.A. (2006) Elemental mercury spills. Environmental Health Perspectives 114:147-152.

BD_Carthage. Base de données du réseau hydrographique français. IGN. http://professionnels.ign.fr.

Béguer M., Pasquaud S., Noël P., Girardin M., Boët P. (2008) First description of heavy skeletal deformations in Palaemon shrimp populations of European estuaries: The case of the Gironde (France). Hydrobiologia 607:225-229.

Bellas J., Fernández N., Lorenzo I., Beiras R. (2008) Integrative assessment of coastal pollution in a Ría coastal system (Galicia, NW Spain): Correspondence between sediment chemistry and toxicity. Chemosphere 72:826-835.

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, France. pp. 291.

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 59:2677-2687.

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 63:113-127.

Binelli A., Sarkar S.K., Chatterjee M., Riva C., Parolini M., Bhattacharya B.D., Bhattacharya A.K., Satpathy K.K. (2008) A comparison of sediment quality guidelines for toxicity assessment in the Sunderban wetlands (Bay of Bengal, India). Chemosphere 73:1129-1137.

Birch G.F., Hutson P. (2009) Use of sediment risk and ecological/conservation value for strategic management of estuarine environments: Sydney Estuary, Australia. Environmental Management 44:836-850.

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. (1981) Synthèse des résultats de la surveillance des micropolluants dans la matière vivante. Ministère de l'Environnement, Bulletin du Réseau National d'Observation 17:115-174.

Boutier B., Chiffoleau 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., Chiffoleau 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 23:745-758.

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 38:1719-1728.

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 29:1355-1364.

Bradl H.B. (2004) Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. Journal of Colloid and Interface Science 277:1-18.

Brand L.E., Sunda W.G., Guillard R.R.L. (1983) Limitation of marine phytoplankton reproductive rates by zinc, manganese, and iron. Limnology & Oceanography 28:1182-1198.

Brand L.E., Sunda W.G., Guillard R.R.L. (1986) Reduction of marine phytoplankton reproduction rates by copper and cadmium. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology 96:225-250.

Braun J.J., Pagel M., Herbilln A., Rosin C. (1993) Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: A mass balance study. Geochimica et Cosmochimica Acta 57:4419-4434.

Brown J.N., Peake B.M. (2006) Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. Science of the Total Environment 359:145-155.

Bruland K.W., Bertine K., Koide M., Goldberg E.D. (1974) History of metal pollution in Southern California coastal zone. Environmental Science and Technology 8:425-432.

Buffle J., Van Leeuwen H.P. (1992) Environmental, analytical and physical chemistry series, in: L. Publishers (Ed.). pp. 554.

Buggy C.J., Tobin J.M. (2008) Seasonal and spatial distribution of metals in surface sediment of an urban estuary. Environmental Pollution 155:308-319.

Bur T. (2008) Impact anthropique sur les éléments traces métalliques dans les sols agricoles de Midi-Pyrénées-Implications en termes de limites et de charges critiques. Thèse de doctorat. Université de Toulouse-Institut National Polytechnique de Toulouse, France. pp. 374.

Burrough P.A. (2001) GIS and geostatistics: Essential partners for spatial analysis. Environmental and Ecological Statistics 8:361-377.

Callender E., Robbins J.A. (1993) Transport and accumulation of radionuclides and stable elements in a Missouri river reservoir. Water Resources Research 29:1787-1804.

Calvo A.I., Pont V., Liousse C., Dupré B., Mariscal A., Zouiten C., Gardrat E., Castera P., Lacaux C.G., Castro A., Fraile R. (2008) Chemical composition of urban aerosols in Toulouse, France during CAPITOUL experiment. Meteorology and Atmospheric Physics 102:307-323.

Casado-Martínez M.C., Buceta J.L., Belzunce M.J., DelValls T.A. (2006) Using sediment quality guidelines for dredged material management in commercial ports from Spain. Environment International 32:388-396.

Castaing P. (1981) Le transfert à l'océan des suspensions estuariennes. Cas de la Gironde. Thèse de doctorat. Université Bordeaux I, France. pp. 530.

Castaing P., Jouanneau J.M. (1979) Temps de résidence des eaux et des suspensions dans l'Estuaire de la Gironde. Journal Recherche Océanographique IV:pp. 41-52.

Castaing P., Allen G.P. (1981) Mechanisms controlling seaward escape of suspended sediment from the Gironde: A macrotidal estuary in France. Marine Geology 40:101-118.

Castelle S. (2008) Spéciation et réactivité du mercure dans le système fluvio estuarien girondin,. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux 1, France. pp. 215.

Castelle S., Schäfer J., Blanc G., Audry S., Etcheber H., Lissalde J.P. (2007) 50-year record and solid state speciation of mercury in natural and contaminated reservoir sediment. Applied Geochemistry 22:1359-1370.

Castelle S., Schäfer J., Blanc G., Dabrin A., Lanceleur L., Masson M. (2009) Gaseous mercury at the air-water interface of a highly turbid estuary (Gironde Estuary, France). Marine Chemistry 117:42-51.

Cauwet G. (1994) HTCO method for dissolved organic carbon analysis in seawater: Influence of catalyst on blank estimation. Marine Chemistry 47:55-64.

Cauwet G., Sempéré R., Saliot A. (1990) Carbone organique dissous dans l'eau de mer : confirmation de la sous-estimation antérieure. Compte Rendu de l'Académie des Sciences Paris 311:1061-1066.

Cave R.R., Andrews J.E., Jickells T., Coombes E.G. (2005) A review of sediment contamination by trace metals in the Humber catchment and estuary, and the implications for future estuary water quality. Estuarine, Coastal and Shelf Science 62:547-557.

CE No 76/464/CEE. Directive du Conseil du 4 mai 1976 concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté. Journal Officiel des Communautés Européennes, N° L 129/23.

CE No 60/2000. Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Journal Officiel des Communautés Européennes, N° L 327 du 22.12.2000.

CE No 466/2001. Règlement (CE) de la Commission du 8 mars 2001 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires. Journal Officiel des Communautés Européennes, N° L 77 du 16.3.2001.

CE No 221/2002 de la Commission du 6 février 2002 modifiant le règlement (CE) 466/2001 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires. Journal officiel des Communautés européennes, N° L 37/4.

CE No 2008/105/CE. Directive du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant les normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. Journal Officiel de l'Union Européenne L 348 du 24 décembre 2008, p. 84-97.

Celle-Jeanton H., Travi Y., Loÿe-Pilot M.D., Huneau F., Bertrand G. (2009) Rainwater chemistry at a Mediterranean inland station (Avignon, France): Local contribution versus long-range supply. Atmospheric Research 91:118-126.

Cesar A., Choueri R.B., Riba I., Morales-Caselles C., Pereira C.D.S., Santos A.R., Abessa D.M.S., DelValls T.A. (2007) Comparative sediment quality assessment in different littoral ecosystems from Spain (Gulf of Cadiz) and Brazil (Santos and São Vicente estuarine system). Environment International 33:429-435.

Chada V.G.R., Hausner D.B., Strongin D.R., Rouff A.A., Reeder R.J. (2005) Divalent Cd and Pb uptake on calcite cleavage faces: An XPS and AFM study. Journal of Colloid and Interface Science 288:350-360.

Chaignon V., Sanchez-Neira I., Herrmann P., Jaillard B., Hinsinger P. (2003) Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. Environmental Pollution 123:229-238.

Chaillou G., Anschutz P., Lavaux G., Schäfer J., Blanc G. (2002) The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. Marine Chemistry 80:41-59.

Chaillou G., Schäfer J., Blanc G., Anschutz P. (2008) Mobility of Mo, U, As, and Sb within modern turbidites. Marine Geology 254:171-179.

Chapman P.M., Wang F. (2001) Assessing sediment contamination in estuaries. Environmental Toxicology and Chemistry 20:3-22.

Chéry L., Gateau C. (1998) Mise à disposition de l'inventaire géochimique sur le territoire national (pour identifier les zones à risques de teneurs naturelles élevées en métaux lourds dans les eaux destinées à l'AEP), in: B.R.G.M (Ed.), Rapport n°R40207.

Cheuk W.K., Chan P.C.Y., Chan K.M. (2008) Cytotoxicities and induction of metallothionein (MT) and metal regulatory element (MRE)-binding transcription factor-1 (MTF-1) messenger RNA levels in the zebrafish (Danio rerio) ZFL and SJD cell lines after exposure to various metal ions. Aquatic Toxicology 89:103-112.

Chiffoleau 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.

Chiffoleau J.F., Auger D., Chartier E., Michel P., Truquet I., Ficht A., Gonzalez J.L., Romaña L.A. (2001) Spatiotemporal changes in cadmium contamination in the Seine estuary (France). Estuaries 24:1029-1040.

Chiffoleau J.F., Auger D., Roux N., Rozuel E., Santini A. (2005) Distribution of silver in mussels and oysters along the French coasts: Data from the national monitoring program. Marine Pollution Bulletin 50:1719-1723.

Choi S.C., Wai O.W.H., Choi T.W.H., Li X.D., Tsang C.W. (2006) Distribution of cadmium, chromium, copper, lead and zinc in marine sediments in Hong Kong waters. Environmental Geology 51:455-461.

Choi O., Deng K.K., Kim N.-J., Ross Jr. L., Surampalli R.Y., Hu Z. (2008) The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. Water Research 42:3066–3074.

Chopin E.I.B., Marin B., Mkoungafoko R., Rigaux A., Hopgood M.J., Delannoy E., Cancès B., Laurain M. (2008) Factors affecting distribution and mobility of trace elements (Cu, Pb, Zn) in a perennial grapevine (Vitis vinifera L.) in the Champagne region of France. Environmental Pollution 156:1092-1098.

Choueri R.B., Cesar A., Abessa D.M.S., Torres R.J., Morais R.D., Riba I., Pereira C.D.S., Nascimento M.R.L., Mozeto A.A., DelValls T.A. (2009) Development of site-specific sediment quality guidelines for North and South Atlantic littoral zones: Comparison against national and international sediment quality benchmarks. Journal of Hazardous Materials 170:320-331.

Christophoridis C., Dedepsidis D., Fytianos K. (2009) Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf, N. Greece. Assessment using pollution indicators. Journal of Hazardous Materials 168:1082-1091.

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 60:3879-3887.

Ciffroy P., Garnier J.M., Khanh Pham M. (2001) Kinetics of the adsorption and desorption of radionuclides of Co, Mn, Cs, Fe, Ag and Cd in freshwater systems: Experimental and modelling approaches. Journal of Environmental Radioactivity 55:71-91.

Ciffroy P., Garnier J.M., Benyahya L. (2003) Kinetic partitioning of Co, Mn, Cs, Fe, Ag, Zn and Cd in fresh waters (Loire) mixed with brackish waters (Loire estuary): Experimental and modelling approaches. Marine Pollution Bulletin 46:626-641.

Ciutat A., Widdows J., Readman J.W. (2006) Influence of cockle Cerastoderma edule bioturbation and tidal-current cycles on resuspension of sediment and polycyclic aromatic hydrocarbons. Marine Ecology Progress Series 328:51-64.

Coderre L., Srivastava A.K. (2004) Vanadium and the cardiovascular functions. Canadian Journal of Physiology and Pharmacology 82:833-839.

Collins R.N., Kinsela A.S. (2010) The aqueous phase speciation and chemistry of cobalt in terrestrial environments. Chemosphere 79:763-771.

Comans R.N.J., Van Dijk C.P.J. (1988) Role of complexation processes in cadmium mobilization during estuarine mixing. Nature 336:151-154.

Cooper R., Harrison A. (2009) The exposure to and health effects of antimony. Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine 13:3-10.

CorineLandCover. Base de données géographique de l'occupation des terres. http://www.stats.environnement.developpement-durable.gouv.fr/index.php?id=88.

Costanza R., D'Arge R., De Groot R., Farber S., Grasso M., Hannon B., Limburg K., Naeem S., O'Neill R.V., Paruelo J., Raskin R.G., Sutton P., Van Den Belt M. (1997) The value of the world's ecosystem services and natural capital. Nature 387:253-260.

Courtin-Nomade A., Bril H., Neel C., Lenain J.F. (2003) Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine - Enguialès, Aveyron, France. Applied Geochemistry 18:395-408.

Coynel A. (2005) Erosion mécanique des sols et transferts géochimiques dans le bassin Adour-Garonne. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux 1, Bordeaux. pp. 596.

Coynel A., Schäfer J., Hurtrez J.E., Dumas J., Etcheber H., Blanc G. (2004) Sampling frequency and accuracy of SPM flux estimates in two contrasted drainage basins. Science of the Total Environment 330:233-247.

Coynel A., Etcheber H., Abril G., Maneux E., Dumas J., Hurtrez J.E. (2005) Contribution of small mountainous rivers to particulate organic carbon input in the Bay of Biscay. Biogeochemistry 74:151-171.

Coynel 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.

Coynel A., Blanc G., Marache A., Schäfer J., Dabrin A., Maneux E., Bossy C., Masson M., Lavaux G. (2009) Assessment of metal contamination in a small mining- and smelting-affected watershed: High resolution monitoring coupled with spatial analysis by GIS. Journal of Environmental Monitoring 11:962-976.

Dabrin A. (2009) Mécanismes de transfert des éléments traces métalliques (ETM) et réactivité estuarienne Cas des systèmes Gironde, Charente, Seudre et Baie de Marennes Oléron. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux 1, France. pp. 363.

Dabrin A., Schäfer J., Blanc G., Strady E., Masson M., Bossy C., Castelle S., Girardot N., Coynel A. (2009) Improving estuarine net flux estimates for dissolved cadmium export at the annual timescale: Application to the Gironde Estuary. Estuarine, Coastal and Shelf Science 84:429-439.

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

David V., Sautour B., Chardy P. (2007) Successful colonization of the calanoid copepod Acartia tonsa in the oligo-mesohaline area of the Gironde estuary (SW France) - Natural or anthropogenic forcing? Estuarine, Coastal and Shelf Science 71:429-442.

de Burbure C., Buchet J.P., Leroyer A., Nisse C., Haguenoer J.M., Mutti A., Smerhovský Z., Cikrt M., Trzcinka-Ochocka M., Razniewska G., Jakubowski M., Bernard A. (2006) Renal and neurologic effects of cadmium, lead, mercury, and arsenic in children: Evidence of early effects and multiple interactions at environmental exposure levels. Environmental Health Perspectives 114:584-590.

De Vitre R., Belzile N., Tessier A. (1991) Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides. Limnology & Oceanography 36:1480-1485.

Dechesne M., Barraud S., Bardin J.P. (2004) Spatial distribution of pollution in an urban stormwater infiltration basin. Journal of Contaminant Hydrology 72:189-205.

Delmotte S., Meysman F.J.R., Ciutat A., Boudou A., Sauvage S., Gerino M. (2007) Cadmium transport in sediments by tubificid bioturbation: An assessment of model complexity. Geochimica et Cosmochimica Acta 71:844-862.

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, Université Bordeaux 1. pp. 30.

Dessens J., Berthet C., Sanchez J.-L. (2009) Mitigation of hail damages by cloud seeding in France and Spain. 5h European Conference on Severe Storms 12 - 16 October 2009 - Landshut - Germany.

Devez A., Gomez E., Gilbin R., Elbaz-Poulichet F., Persin F., Andrieux P., Casellas C. (2005) Assessment of copper bioavailability and toxicity in vineyard runoff waters by DPASV and algal bioassay. Science of the Total Environment 348:82-92.

Díaz-Raviña M., Calvo De Anta R., Bååth E. (2007) Tolerance (PICT) of the bacterial communities to copper in vineyards soils from Spain. Journal of Environmental Quality 36:1760-1764.

Dickson A.G. (1981) An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers 28:609-623.

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 81:321-332.

Dupré B., Gaillardet J., Rousseau D., Allègre C.J. (1996) Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin. Geochimica et Cosmochimica Acta 60:1301-1321.

Durand C., Ruban V., Amblès A., Clozel B., Achard L. (2003) Characterisation of road sediments near Bordeaux with emphasis on phosphorus. Journal of Environmental Monitoring 5:463-467.

Durrieu G., Maury-Brachet R., Girardin M., Rochard E., Boudou A. (2005) Contamination by heavy metals (Cd, Zn, Cu, and Hg) of eight fish species in the Gironde estuary (France). Estuaries 28:581-591.

EAUCEA. (2009) Mise au point d'une méthodologie pour l'élaboration de plans de gestion de l'eau dans les marais de l'estuaire de la Gironde-Expérimentation sur le marais de Reysson (Centre Médoc), France. pp. 32.

Eckelman M.J., Graedel T.E. (2007) Silver emissions and their environmental impacts: A multilevel assessment. Environmental Science and Technology 41:6283-6289.

Elbaz-Poulichet 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-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 22:125-136.

Elbaz-Poulichet F., Nagy A., Cserny T. (1997) The Distribution of Redox Sensitive Elements (U, As, Sb, V and Mo) along a River-Wetland-Lake System (Balaton Region, Hungary). Aquatic Geochemistry 3:267-282.

Engstrom D.R., Balogh S.J., Swain E.B. (2007) History of mercury inputs to Minnesota lakes: Influences of watershed disturbance and localized atmospheric deposition. Limnology and Oceanography 52:2467-2483.

Essien J.P., Antai S.P., Olajire A.A. (2009) Distribution, seasonal variations and ecotoxicological significance of heavy metals in sediments of cross river estuary mangrove swamp. Water, Air, and Soil Pollution 197:91-105.

Etcheber H., Taillez A., Abril G., Garnier J., Servais P., Moatar F., Commarieu M.V. (2007) Particulate organic carbon in the estuarine turbidity maxima of the Gironde, Loire and Seine estuaries: Origin and lability. Hydrobiologia 588:245-259.

Eto K. (2000) Minamata disease. Neuropathology 20:S14-S19.

Ettajani H., Berthet B., Amiard J.C., Chevolot L. (2001) Determination of cadmium partitioning in microalgae and oysters: Contribution to the assessment of trophic transfer. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 40:209-221.

Féral A. (1970) Interprétation sédimentologique et paléogéographique des formations alluviales flandriennes de l'estuaire de la Gironde et de ses dépendances marines. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux 1, France. pp. 147.

Fernández-Calviño D., Pateiro-Moure M., López-Periago E., Arias-Estévez M., Nóvoa-Muñoz J.C. (2008a) Copper distribution and acid-base mobilization in vineyard soils and sediments from Galicia (NW Spain). European Journal of Soil Science 59:315-326.

Fernández-Calviño D., Rodríguez-Suárez J.A., López-Periago E., Arias-Estévez M., Simal-Gándara J. (2008b) Copper content of soils and river sediments in a winegrowing area, and its distribution among soil or sediment components. Geoderma 145:91-97.

Fernández-Calviño D., López-Periago E., Novoa-Muñoz J.C., Arias-Estévez M. (2008c) Short-scale distribution of copper fractions in a vineyard acid soil. Land Degradation and Development 19:190-197.

Fernández-Calviño D., Nóvoa-Muñoz J.C., López-Periago E., Arias-Estéves M. (2008d) Changes in copper content and distribution in young, old and abandoned vineyard acid soils due to land use changes. Land Degradation and Development 19:165-177.

Fernández-Calviño D., Pérez-Novo C., Nóvoa-Muñoz J.C., Arias-Estévez M. (2009a) Copper fractionation and release from soils devoted to different crops. Journal of Hazardous Materials 167:797-802.

Fernández-Calviño D., Nóvoa-Muñoz J.C., Díaz-Raviña M., Arias-Estévez M. (2009b) Copper accumulation and fractionation in vineyard soils from temperate humid zone (NW Iberian Peninsula). Geoderma 153:119-129.

Flegal A.R., Brown C.L., Squire S., Ross J.R.M., Scelfo G.M., Hibdon S. (2007) Spatial and temporal variations in silver contamination and toxicity in San Francisco Bay. Environmental Research 105:34-52.

Förstner U. (1987) Sediment-associated contaminants - an overview of scientific bases for developing remedial options. Hydrobiologia 149:221-246.

Förstner U. (2004) Traceability of sediment analysis.Trends in Analytical Chemistry 23:217-236.

Förstner U. (2008) Differences in policy response to similar scientific findings-examples from sediment contamination issues in River Basin Management Plans: New experiences with sediment issues (monitoring and measures) under the European Water Framework Directive. Journal of Soils and Sediments 8:214-216.

Förstner U., Wittmann G.T.W. (1983) Metal Pollution in the Aquatic Environment, in: Springer-Verlag. (Ed.), Berlin, New York. pp. 486.

Förstner U., Salomons W. (2008) Trends and challenges in sediment research 2008: The role of sediments in river basin management. Journal of Soils and Sediments 8:281-283.

Freeman C., Evans C.D., Monteith D.T., Reynolds B., Fenner N. (2001) Export of organic carbon from peat soils. Nature 412:785.

Freeman C., Fenner N., Ostle N.J., Kang H., Dowrick D.J., Reynolds B., Lock M.A., Sleep D., Hughes S., Hudson J. (2004) Export of dissolved organic carbon from peatlands under elevated carbon dioxide levels. Nature 430:195-198.

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. Oceanologica Acta 21:191-207.

Fukushima M., Tatsumi K. (1999) Light acceleration of iron(III) reduction by humic acid in the aqueous solution. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 155:249-258.

Gadel F., Jouanneau J.M., Weber O., Serve L., Comellas L. (1997) Organic tracers in the sediments of the west Gironde mud patch (Bay of Biscay). Estuarine Processes. International Estuarine Research Conference, 3d. 20:687-695.

Gaillardet J., Viers J., Dupré B. (2003) Trace elements in river waters, in: Drever JI (ed); Elsevier (Ed.), Surface and Ground Water, Weathering, and Soils, Oxford. pp. 1-47.

Galán E., Gómez-Ariza J.L., González I., Fernández-Caliani J.C., Morales E., Giráldez I. (2003) Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. Applied Geochemistry 18:409-421.

Garnier J.M., Ciffroy P., Benyahya L. (2006) Implications of short and long term (30 days) sorption on the desorption kinetic of trace metals (Cd, Zn, Co, Mn, Fe, Ag, Cs) associated with river suspended matter. Science of the Total Environment 366:350-360.

Geffard O., Geffard A., Budzinski H., Crouzet C., Menasria R., Amiard J., Amiard-Triquet C. (2005) Mobility and potential toxicity of sediment-bound metals in a tidal estuary. Environmental Toxicology 20:407-417.

GEODE. (2000) Arrêté du 14/06/00 relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire

GIS Sol. INRA, http://www.gissol.fr/index.php.

Glé C., Del Amo Y., Bec B., Sautour B., Froidefond J.M., Gohin F., Maurer D., Plus M., Laborde P., Chardy P. (2007) Typology of environmental conditions at the onset of winter phytoplankton blooms in a shallow macrotidal coastal ecosystem, Arcachon Bay (France). Journal of Plankton Research 29:999-1014.

Göbel P., Dierkes C., Coldewey W.G. (2007) Storm water runoff concentration matrix for urban areas. Journal of Contaminant Hydrology 91:26-42.

Gromaire M.C., Chebbo G., Constant A. (2002) Impact of zinc roofing on urban runoff pollutant loads: The case of Paris Water Science and Technology 45:113-122.

Grosbois C., Schäfer J., Bril H., Blanc G., Bossy A. (2009) Deconvolution of trace element (As, Cr, Mo, Th, U) sources and pathways to surface waters of a gold mining-influenced watershed. Science of the Total Environment 407:2063-2076.

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.

Guo X., Zhang S., Shan X.Q., Luo L., Pei Z., Zhu Y.G., Liu T., Xie Y.N., Gault A. (2006) Characterization of Pb, Cu, and Cd adsorption on particulate organic matter in soil. Environmental Toxicology and Chemistry 25:2366-2373.

Hallenbeck W.H. (1984) Human health effects of exposure to cadmium. Experientia 40:136-142.

Haque S.E., Tang J., Bounds W.J., Burdige D.J., Johannesson K.H. (2007) Arsenic geochemistry of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA: Possible organic matter controls. Aquatic Geochemistry 13:289-308.

Hatje V., Payne T.E., Hill D.M., McOrist G., Birch G.F., Szymczak R. (2003) Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: Effects of pH, salinity, and particle loading. Environment International 29:619-629.

Hayes M.O. (1975) Morphology of sand accumulation in estuaries : an introduction to the symposium. Estuarine Research 2:3-22.

He Z.L., Yang X.E., Stoffella P.J. (2005) Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 19:125-140.

Hellweger F.L., Farley K.J., Lall U., Di Toro D.M. (2003) Greedy algae reduce arsenate. Limnology and Oceanography 48:2275-2288.

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. Oceanologica Acta 21:209-221.

Hernandez L., Probst A., Probst J.L., Ulrich E. (2003) Heavy metal distribution in some French forest soils: Evidence for atmospheric contamination. Science of the Total Environment 312:195-219.

Hinkley T.K., Lamothe P.J., Wilson S.A., Finnegan D.L., Gerlach T.M. (1999) Metal emissions from Kilauea, and a suggested revision of the estimated worldwide metal output by quiescent degassing of volcanoes. Earth and Planetary Science Letters 170:315-325.

Ho Y.S., McKay G. (1999a) Competitive sorption of copper and nickel ions from aqueous solution using peat. Adsorption 5:409-417.

Ho Y.S., McKay G. (1999b) Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry 34:451-465.

Ho Y.S., McKay G. (2004) Sorption of copper(II) from aqueous solution by Peat. Water, Air, and Soil Pollution 158:77-97.

Honeyman B.D., Santschi P.H. (1988) Metals in aquatic systems. Environmental Science and Technology 22:862-871.

Honório B.A.D., Horbe A.M.C., Seyler P. (2010) Chemical composition of rainwater in western Amazonia - Brazil. Atmospheric Research 98:416-425.

Hope D., Billett M.F., Cresser M.S. (1997) Exports of organic carbon in two river systems in NE Scotland. Journal of Hydrology 193:61-82.

Horowitz A.J. (2009) Monitoring suspended sediments and associated chemical constituents in urban environments: lessons from the city of Atlanta, Georgia, USA Water Quality Monitoring Program. Journal of Soils and Sediments:1-22.

Horowitz A.J., Elrick K.A., Demas C.R., Demcheck D.K. (1991) The use of sediment-trace element geochemical models for the identification of local fluvial baseline concentrations. Sediment and stream water quality in a changing environment. Proc. symposium, Vienna, 1991:339-348.

Horowitz A.J., Stephens V.C. (2008) The effects of land use on fluvial sediment chemistry for the conterminous U.S. - Results from the first cycle of the NAWQA Program: Trace and major elements, phosphorus, carbon, and sulfur. Science of the Total Environment 400:290-314.

Howard A.G., Comber S.D.W., Kifle D., Antai E.E., Purdie D.A. (1995) Arsenic Speciation and Seasonal Changes in Nutrient Availability and Micro-plankton Abundance in Southampton Water, U.K. Estuarine, Coastal and Shelf Science 40:435-450.

Hsu S.C., Lin F.J. (2010) Elemental characteristics of surface suspended particulates off the Changjiang estuary during the 1998 flood. Journal of Marine Systems 81:323-334.

HYDRO. Banque de données sur les cours d'eau français, http://www.hydro.eaufrance.fr/.

Idlafkih Z., Cossa D., Meybeck M. (1995) Comportement des contaminants en trace dissous et particulaires (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) dans la Seine. HydroEcologie Appliquée 7:127–150.

IFREMER. (2006) Bulletin de Surveillance du milieu marin, travaux du Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin, IFREMER-RNO.

IFREMER. (2009) Bulletin de la Surveillance de la Qualité du Milieu Marin Littoral, Edition 2009. Synthèse nationale de l'année 2008. Ifremer/RST.DYNECO/VIGIES/09.12, 60 p., http://wwz.ifremer.fr/envlit/documents/bulletins/regionaux_de_la_surveillance.

IFREMER. L'Oscillation Nord-Atlantique (NAO), http://www.ifremer.fr/lpo/thuck/nao/nao.html.

INERIS. Portail des substances chimiques, http://www.ineris.fr/substances/fr/page/21.

INSEE. (2006) Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques-Résultats du recensement de la population 2007. http://www.recensement.insee.fr/home.action.

Ip C.C.M., Li X.D., Zhang G., Wai O.W.H., Li Y.S. (2007) Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China. Environmental Pollution 147:311-323.

Irabien M.J., Cearreta A., Leorri E., Gómez J., Viguri J. (2008) A 130 year record of pollution in the Suances estuary (southern Bay of Biscay): Implications for environmental management. Marine Pollution Bulletin 56:1719-1727.

Jakobson S., Crotty D., Griffin R., Phipps D., Rubin E. (1998) Zinc anodizing. Metal Finishing 96.

Johnston H.J., Hutchison G., Christensen F.M., Peters S., Hankin S., Stone V. (2010) A review of the in vivo and in vitro toxicity of silver and gold particulates: Particle attributes and biological mechanisms responsible for the observed toxicity. Critical Reviews in Toxicology 40:328-346.

Jones B., Bolam T. (2007) Copper speciation survey from UK marinas, harbours and estuaries. Marine Pollution Bulletin 54:1127-1138.

Jouanneau J.M. (1982) Matières en suspension et oligo-éléments métalliques dans le système estuarien Girondin : comportement et flux. Thèse de doctorat. Université Bordeaux 1, France. pp. 150.

Jouanneau J.M., Latouche C. (1982) Estimation of fluxes to the ocean from mega-tidal estuaries under moderate climates and the problems they present. Hydrobiologia 91-92:23-29.

Jouanneau J., Lapaquellerie Y., Latouche C. (1993) Origin and pathways of Cd contamination in the Gironde Estuary, Garonne River and tributaries, in: Elsevier (Ed.), Environmental Contamination, Amsterdam. pp. 373-389.

Jouanneau J.M., Castaing P., Grousset F., Buat-Ménard P., Pedemay P. (1999) Recording and chronology of a cadmium contamination by 137Cs in the Gironde estuary (SW France). Comptes Rendus de l'Academie de Sciences - Serie IIa: Sciences de la Terre et des Planetesdans l'estuaire de la Gironde (France) 329:265-270.

Kabata-Pendias A., Pendias H. (1992) Trace Elements in Soils and Plants, in: CRC Press (Ed.), London. pp. 413.

Kaiser B.N., Gridley K.L., Brady J.N., Phillips T., Tyerman S.D. (2005) The role of molybdenum in agricultural plant production. Annals of Botany 96:745-754.

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 41:2399-2428.

Kapsimalis V., Massé L., Tastet J.P. (2004) Tidal impact on modern sedimentary facies in the Gironde Estuary, southwestern France. Journal of Coastal Research 41:1-11.

Keegan G.M., Learmonth I.D., Case C.P. (2008) A systematic comparison of the actual, potential, and theoretical health effects of cobalt and chromium exposures from industry and surgical implants. Critical Reviews in Toxicology 38:645-674.

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

Kipp G.G., Stone J.J., Stetler L.D. (2009) Arsenic and uranium transport in sediments near abandoned uranium mines in Harding County, South Dakota. Applied Geochemistry 24:2246-2255.

Kitts H.J., Millward G.E., Morris A.W., Ebdon L. (1994) Arsenic biogeochemistry in the Humber Estuary, UK. Estuarine, Coastal and Shelf Science 39:157-172.

Klassen R.A., Douma S., Rencz A.N. (2010) Environmental and human health risk assessment for essential trace elements: Considering the role for geoscience. Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues 73:242-252.

Kniewald G., Branica M. (1988) Role of uranium(V) in marine sedimentary environments: a geochemical possibility. Marine Chemistry 24:1-12.

Komárek M., Száková J., Rohošková M., Javorská H., Chrastný V., Balík J. (2008) Copper contamination of vineyard soils from small wine producers: A case study from the Czech Republic. Geoderma 147:16-22.

Komárek M., Čadková E., Chrastný V., Bordas F., Bollinger J.C. (2010) Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. Environment International 36:138-151.

Krachler M., Shotyk W. (2004) Natural and anthropogenic enrichments of molybdenum, thorium, and uranium in a complete peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. Journal of Environmental Monitoring 6:418-426.

Kraepiel A.M.L., Chiffoleau 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.

Lanceleur L., Schäfer J., Bossy C., Coynel A., Masson M., Blanc G. (2011) Silver fluxes to the Gironde Estuary – Eleven years (1999–2009) of monitoring at the watershed scale. Applied Geochemistry Sous Presse.

Langmuir D. (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. Geochimica et Cosmochimica Acta 42:547-569.

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 48:519-540.

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. Environmental Technology 16:1145-1154.

Larrose A., Coynel A., Schäfer J., Blanc G., Massé L., Maneux E. (2010) Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. Applied Geochemistry 25:1912-1923.

Latouche C., Maillet N., Faugeres J.C. (1991) Paleohydrologic exchanges and climates in the northeast Atlantic and their impact upon clay sedimentation (Leg 108). Impacts des échanges paléohydrologiques et des paléoclimats sur la sédimentation argileuse (Leg 108 - Atlantique NE) 49:39-50.

Le Bissonnais Y., Thorette J., Bardet C., Daroussin J. (2002) L'érosion hydrique des sols en France. pp106. http://erosion.orleans.inra.fr/rapport2002/Download/erosion_hydrique_2002.pdf.

Le Floch P. (1961) Propagation de la marée dans l’estuaire de la Seine et en Seine Maritime. Thèse de doctorat. Université de Paris, France. pp. 507.

Lebel J., Mergler D., Branches F., Lucotte M., Amorim M., Larribe F., Dolbec J. (1998) Neurotoxic effects of low-level methylmercury contamination in the Amazonian basin. Environmental Research 79:20-32.

Lee J.S., White K.L. (1980) A review of the health effects of cadmium. American Journal of Industrial Medicine 1:307-317.

Legeleux F., Reyss J.L., Bonte P., Organo C. (1994) Concomitant enrichments of uranium, molybdenum and arsenic in suboxic continental margin sediments. Oceanologica Acta 17:417-429.

Lemaire E., Blanc G., Schäfer J., Coynel A., Etcheber H. (2006) Dissolved race metal-organic complexes in the Lot-Garonne River system determined using the C18 Sep-Pak System. Aquatic Geochemistry 12:21-38.

Lespagnol G. (2003) Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois. Thèse de doctorat. Université Jean Monnet-Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France. pp. 182.

Lesueur P., Tastet J.P. (1994) Facies, internal structures and sequences of modern Gironde-derived muds on the Aquitaine inner shelf, France. Marine Geology 120:267-290.

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 49:1299-1320.

Lidsky T.I., Schneider J.S. (2003) Lead neurotoxicity in children: Basic mechanisms and clinical correlates. Brain 126:5-19.

Liebens J. (2002) Heavy metal contamination of sediments in stormwater management systems: The effect of land use, particle size, and age. Environmental Geology 41:341-351.

Lin Y., Larssen T., Vogt R.D., Feng X. (2010) Identification of fractions of mercury in water, soil and sediment from a typical Hg mining area in Wanshan, Guizhou province, China. Applied Geochemistry 25:60-68.

Linna A., Oksa P., Palmroos P., Roto P., Laippala P., Uitti J. (2003) Respiratory health of cobalt production workers. American Journal of Industrial Medicine 44:124-132.

Lison D., De Boeck M., Verougstraete V., Kirsch-Volders M. (2001) Update on the genotoxicity and carcinogenicity of cobalt compounds. Occupational and Environmental Medicine 58:619-625.

Little L.S., Edwards D., Porter D.E. (1997) Kriging in estuaries: As the crow flies, or as the fish swims? Journal of Experimental Marine Biology and Ecology 213:1-11.

Lobry J., Mourand L., Rochard E., Elie P. (2003) Structure of the Gironde estuarine fish assemblages: A comparison of European estuaries perspective. Aquatic Living Resources 16:47-58.

Long E.R. (2000) Spatial extent of sediment toxicity in U.S. estuaries and marine bays. Environmental Monitoring and Assessment 64:391-407.

Long E.R., MacDonald D.D., Smith S.L., Calder F.D. (1995) Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environmental Management 19:81-97.

Long E.R., Field L.J., MacDonald D.D. (1998) Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. Environmental Toxicology and Chemistry 17:714-727.

Lorenzen C.J. (1967) Vertical distribution of chlorophyll and phaeo-pigments : Baja California. Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts 14:735-745.

Loring D.H., Rantala R.T.T. (1992) Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Earth Science Reviews 32:235-283.

MacDonald D.D., Ingersoll C.G., Berger T.A. (2000) Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 39:20-31.

Maiorka P.C., Massoco C.O., De Almeida S.D.B., Gorniak S.L., Dagli M.L.Z. (1998) Copper toxicosis in sheep: A case report. Veterinary and Human Toxicology 40:99-100.

Mandal B.K., Suzuki K.T. (2002) Arsenic round the world: A review. Talanta 58:201-235.

Mandal R., Sekaly A.L.R., Murimboh J., Hassan N.M., Chakrabarti C.L., Back M.H., Grégoire D.C., Schroeder W.H. (1999a) Effect of the competition of copper and cobalt on the lability of Ni(II)-organic ligand complexes. Part I. In model solutions containing Ni(II) and a well-characterized fulvic acid. Analytica Chimica Acta 395:309-322.

Mandal R., L.r. Sekaly A., Murimboh J., Hassan N.M., Chakrabarti C.L., Back M.H., Grégoire D.C., Schroeder W.H. (1999b) Effect of the competition of copper and cobalt on the lability of Ni(II)-organic ligand complexes, Part II: In freshwaters (Rideau River surface waters). Analytica Chimica Acta 395:323-334.

Maneux E., Probst J.L., Veyssy E., Etcheber H. (2001) Assessment of dam trapping efficiency from water residence time: Application to fluvial sediment transport in the Adour, Dordogne, and Garonne River basins (France). Water Resources Research 37:801-811.

Martínez C.E., McBride M.B. (1999) Dissolved and labile concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn in aged ferrihydrite - Organic matter systems. Environmental Science and Technology 33:745-750.

Martínez C.E., Jacobson A.R., McBride M.B. (2003) Aging and temperature effects on DOC and elemental release from a metal contaminated soil. Environmental Pollution 122:135-143.

Martínez-Aguirre A., Garcia-León M., Ivanovich M. (1995) U and Th speciation in river sediments. Science of the Total Environment 173-174:203-209.

Martínez-Cortizas A., Pontevedra-Pombal X., Nóvoa Muñoz J.C., García-Rodeja E. (1997) Four thousand years of atmospheric Pb, Cd and Zn deposition recorded by the ombrotrophic peat bog of Penido Vello (Northwestern Spain). Water, Air, and Soil Pollution 100:387-403.

Martínez-Villegas N., Martínez C.E. (2008) Solid- and solution-phase organics dictate copper distribution and speciation in multicomponent systems containing ferrihydrite, organic matter, and montmorillonite. Environmental Science and Technology 42:2833-2838.

Martin-Garin A., Gaudet J.P., Charlet L., Vitart X. (2002) A dynamic study of the sorption and the transport processes of cadmium in calcareous sandy soils. Waste Management 22:201-207.

Martin-Garin A., Van Cappellen P., Charlet L. (2003) Aqueous cadmium uptake by calcite: A stirred flow-through reactor study. Geochimica et Cosmochimica Acta 67:2763-2774.

Massei N., Laignel B., Deloffre J., Mesquita J., Motelay A., Lafite R., Durand A. (2010) Long-term hydrological changes of the Seine River flow (France) and their relation to the North Atlantic Oscillation over the period 1950-2008. International Journal of Climatology 30:2146-2154.

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 de doctorat. Université Bordeaux 1, France. pp. 344.

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.

Masson M., Schäfer J., Blanc G., Dabrin A., Castelle S., Lavaux G. (2009) Behavior of arsenic and antimony in the surface freshwater reaches of a highly turbid estuary, the Gironde Estuary, France. Applied Geochemistry 24:1747-1756.

Masson M., Blanc G., Schäfer J., Parlanti E., Le Coustumer P. (2011) Copper addition by organic matter degradation in the freshwater reaches of a turbid estuary. Science of the Total Environment 409:1539-1549.

Matheron G. (1963) Principles of geostatistics. Economic Geology 58:1246--1266.

Matschullat J., Ottenstein R., Reimann C. (2000) Geochemical background - Can we calculate it? Environmental Geology 39:990-1000.

McBride M.B., Spiers G. (2001) Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. Communications in Soil Science and Plant Analysis 32:139-156.

Meeker J.D., Rossano M.G., Protas B., Diamond M.P., Puscheck E., Daly D., Paneth N., Wirth J.J. (2008) Cadmium, lead, and other metals in relation to semen quality: Human evidence for molybdenum as a male reproductive toxicant. Environmental Health Perspectives 116:1473-1479.

Meland S., Borgstrøm R., Heier L.S., Rosseland B.O., Lindholm O., Salbu B. (2010) Chemical and ecological effects of contaminated tunnel wash water runoff to a small Norwegian stream. Science of the Total Environment 408:4107-4117.

Météo France. (2008) Données météorologiques-https://espacepro.meteofrance.com/.

Michel P., Boutier B., Chiffoleau J.F. (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 51:451-462.

Migon C., Mori C. (1999) Arsenic and antimony release from sediments in a Mediterranean estuary. Hydrobiologia 392:81-88.

Mirlean N., Roisenberg A., Chies J.O. (2007) Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (southern Brazil). Environmental Pollution 149:10-17.

Mirlean N., Baisch P., Medeanic S. (2009) Copper bioavailability and fractionation in copper-contaminated sandy soils in the wet subtropics (Southern Brazil). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 82:373-377.

Mladenov N., Zheng Y., Miller M.P., Nemergut D.R., Legg T., Simone B., Hageman C., Rahman M.M., Ahmed K.M., McKnight D.M. (2010) Dissolved organic matter sources and consequences for iron and arsenic mobilization in Bangladesh aquifers. Environmental Science and Technology 44:123-128.

Moatar F., Person G., Meybeck M., Coynel A., Etcheber H., Crouzet P. (2006) The influence of contrasting suspended particulate matter transport regimes on the bias and precision of flux estimates. Science of the Total Environment 370:515-531.

Morford J.L., Emerson S. (1999) The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 63:1735-1750.

Morse J.W., Luther III G.W. (1999) Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 63:3373-3378.

Moskalyk R.R., Alfantazi A.M. (2003) Processing of vanadium: A review. Minerals Engineering 16:793-805.

Mouneyrac C., Amiard J.C., Amiard-Triquet C. (1998) Effects of natural factors (salinity and body weight) on cadmium, copper, zinc and metallothionein-like protein levels in resident populations of oysters Crassostrea gigas from a polluted estuary. Marine Ecology Progress Series 162:125-135.

Mucha A.P., Bordalo A.A., Vasconcelos M.T.S.D. (2004) Sediment quality in the Douro river estuary based on trace metal contents, macrobenthic community and elutriate sediment toxicity test (ESTT). Journal of Environmental Monitoring 6:585-592.

Nagy-Breitenstein G. (1993) Analyse quantifiée de l'évolution hydro-morphologique séculaire de l'estuaire amont de la Gironde. Thèse de doctorat. Université Bordeaux I, France. pp. 193.

Neal C., Davies H. (2003) Water quality fluxes for eastern UK rivers entering the North Sea: A summary of information from the Land Ocean Interaction Study (LOIS). Science of the Total Environment 314-316:821-882.

Négrel P., Roy S. (2002) Investigating the sources of the labile fraction in sediments from silicate-drained rocks using trace elements, and strontium and lead isotopes. Science of the Total Environment 298:163-181.

N'Guessan Y.M., Probst J.L., Bur T., Probst A. (2009) Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): Where do they come from? Science of the Total Environment 407:2939-2952.

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 311:205-219.

Nicolau R., Galera-Cunha A., Lucas Y. (2006) Transfer of nutrients and labile metals from the continent to the sea by a small Mediterranean river. Chemosphere 63:469-476.

Nishijo M., Nakagawa H., Morikawa Y., Tabata M., Senma M., Miura K., Takahara H., Kawano S., Nishi M., Mizukoshi K., Kido T., Nogawa K. (1995) Mortality of inhabitants in an area polluted by cadmium: 15 year follow up. Occupational and Environmental Medicine 52:181-184.

NOAA. North Atlantic Oscillation, Climate Prediction Center - National Oceanic and Atmospheric Administration http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/precip/CWlink/pna/nao.shtml.

Nóvoa-Muñoz J.C., Queijeiro J.M.G., Blanco-Ward D., Álvarez-Olleros C., Martínez-Cortizas A., García-Rodeja E. (2007) Total copper content and its distribution in acid vineyards soils developed from granitic rocks. Science of the Total Environment 378:23-27.

Ohta A., Imai N., Terashima S., Tachibana Y., Ikehara K., Katayama H., Noda A. (2010) Factors controlling regional spatial distribution of 53 elements in coastal sea sediments in northern Japan: Comparison of geochemical data derived from stream and marine sediments. Applied Geochemistry 25:357-376.

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.

Pacyna J.M., Pacyna E.G. (2001) An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. Environmental Reviews 9:269-298.

Pagnanelli F., Moscardini E., Giuliano V., Toro L. (2004) Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: Pollution detection and affinity series. Environmental Pollution 132:189-201.

Palmer M.R., Edmond J.M. (1993) Uranium in river water. Geochimica et Cosmochimica Acta 57:4947-4955.

Papadopoulos P., Rowell D.L. (1988) The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. Journal of Soil Science 39:23-36.

Pardé M. (1956) Fleuves et rivières, in: L. A. Colin (Ed.), Paris. pp. 241.

Parra M., Castaing P., Jouanneau J.M., Grousset F., Latouche C. (1999) 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 19:135-150.

Pascaud A. (2009) Contamination polymétallique intra-estuarienne de l'estuaire de la Gironde France. Stage de DEA. Université de Bordeaux, pp. 30.

Pateiro-Moure M., Pérez-Novo C., Arias-Estévez M., López-Periago E., Martínez-Carballo E., Simal-Gándara J. (2007) Influence of copper on the adsorption and desorption of paraquat, diquat, and difenzoquat in vineyard acid soils. Journal of Agricultural and Food Chemistry 55:6219-6226.

Paulson A.J., Curl Jnr H.C., Gendron J.F. (1994) Partitioning of Cu in estuarine waters, II.Control of partitioning by the biota. Marine Chemistry 45:81-93.

Pédrot M., Dia A., Davranche M., Bouhnik-Le Coz M., Henin O., Gruau G. (2008) Insights into colloid-mediated trace element release at the soil/water interface. Journal of Colloid and Interface Science 325:187-197.

Pekey H. (2006) Heavy metal pollution assessment in sediments of the Izmit Bay, Turkey. Environmental Monitoring and Assessment 123:219-231.

Pierron F., Baudrimont M., Dufour S., Elie P., Bossy A., Baloche S., Mesmer-Dudons N., Gonzalez P., Bourdineaud J.P., Massabuau J.C. (2008) How cadmium could compromise the completion of the European eel's reproductive migration. Environmental Science and Technology 42:4607-4612.

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, France. pp. 338.

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 9:157-167.

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 190:141-179.

Pokrovsky O.S., Schott J., Dupré B. (2006) Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia. Geochimica et Cosmochimica Acta 70:3239-3260.

Pomiès M., Choubert J.M., Coquery. M. (2009). Devenir des métaux au sein des stations d'épuration – Analyse d'une base de données spécifique. Cemagref, 27 p.

Pontee N.I., Tastet J.P., Masse L. (1998) Morpho-sedimentary evidence of Holocene coastal changes near the mouth of the Gironde and on the Medoc Peninsula, SW France. Oceanologica Acta 21:243-261.

Probst J.L. (1983) Hydrologie du bassin de la Garonne, modèles de mélanges, bilans de l'érosion, exportation des phosphates et des nitrates. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier, Toulouse. pp. 148.

Probst J.L., Tardy Y. (1985) Fluctuations hydroclimatiques du bassin d'Aquitaine au cours des 70 dernières années. Revue de Géologie Dynamique et de Géographie Physique 26:61-77.

Radakovitch O., Roussiez V., Ollivier P., Ludwig W., Grenz C., Probst J.L. (2008) Input of particulate heavy metals from rivers and associated sedimentary deposits on the Gulf of Lion continental shelf. Estuarine, Coastal and Shelf Science 77:285-295.

Ramos-Gómez J., Martín-Díaz M.L., Delvalls T.A. (2009) Acute toxicity measured in the amphipod Ampelisca brevicornis after exposure to contaminated sediments from Spanish littoral. Ecotoxicology 18:1068-1076.

Raven K.P., Loeppert R.H. (1997) Trace element composition of fertilizers and soil amendments. Journal of Environmental Quality 26:551-557.

Ravichandran K., Lewis J.J., Yin I.H., Koenigbauer M., Powley C.R., Shah P., Rogers L.B. (1988) Computer-controlled linear pH gradient for high-performance liquid chromatographic fractionations of aromatic carboxylic acids and of humic and fulvic acids. Journal of Chromatography A 439:213-226.

Reimann C., De Caritat P. (2005) Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors. Science of the Total Environment 337:91-107.

Reimann C., Filzmoser P., Garrett R.G. (2005) Background and threshold: Critical comparison of methods of determination. Science of the Total Environment 346:1-16.

Reimann C., Garrett R.G. (2005) Geochemical background - Concept and reality. Science of the Total Environment 350:12-27.

Reimann C., Matschullat J., Birke M., Salminen R. (2009) Arsenic distribution in the environment: The effects of scale. Applied Geochemistry 24:1147-1167.

Riba I., Casado-Martínez C., Forja J.M., Del Valls A. (2004) Sediment quality in the Atlantic Coast of Spain. Environmental Toxicology and Chemistry 23:271-282.

Ribolzi O., Valles V., Gomez L., Voltz M. (2002) Speciation and origin of particulate copper in runoff water from a Mediterranean vineyard catchment. Environmental Pollution 117:261-271.

Robert S. (2003) Bilan géochimique des éléments traces métalliques dans l'estuaire de la Gironde. Réactivité interne et anthropisation. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux 1,France. pp. 474.

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.

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

SAGE Estuaire. Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux de l'Estuaire de la Gironde et des millieux associés. 2010, http://www.sage-estuaire-gironde.org/.

Sainz A., Grande J.A., De La Torre M.L. (2005) Application of a systemic approach to the study of pollution of the Tinto and Odiel rivers (Spain). Environmental Monitoring and Assessment 102:435-445.

Samson J.C., Shenker J. (2000) The teratogenics effects of methylmercury on early development of the

Schäfer J., Blanc G. (2002) Relationship between ore deposits in river catchments and geochemistry of suspended particulate matter from six rivers in southwest France. Science of the Total Environment 298:103-118.

Schäfer J., Blanc G., Lapaquellerie Y., Maillet N., Maneux E., Etcheber H. (2002) 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.

Schäfer J., Norra S., Klein D., Blanc G. (2009) Mobility of trace metals associated with urban particles exposed to natural waters of various salinities from the Gironde Estuary, France. Journal of Soils and Sediments 9:374-392.

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

Schlieker M., Schüring J., Hencke J., Schulz H.D. (2001) The influence of redox processes on trace element mobility in a sandy aquifer-an experimental approach. Journal of Geochemical Exploration 73:167-179.

Schmidt S., Tronczynski J., Guiot N., Lefevre I. (2005) Dating of sediments in the Biscay bay: Implication for pollution chronology. Radioprotection 40 (Suppl. 1):S655-S660.

Senesi G.S., Baldassarre G., Senesi N., Radina B. (1999) Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. Chemosphere 39:343-377.

SEQ-Eau. (2003) Système d'Evaluation de la Qualité des Eaux, Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable-Agences de l'Eau, France.

Sharma V.K., Sohn M. (2009) Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. Environment International 35:743-759.

Sharp J. (1993) The dissolved organic carbon controversy: an update. Oceanography 6:45-50.

Shenkin A. (2008) Basics in clinical nutrition: Physiological function and deficiency states of trace elements. e-SPEN, The European e-Journal of Clinical Nutrition and Metabolism 3:255-258.

Sheppard S.C., Sheppard M.I., Gallerand M.O., Sanipelli B. (2005) Derivation of ecotoxicity thresholds for uranium. Journal of Environmental Radioactivity 79:55-83.

Shiller A.M., Boyle E.A. (1991) Trace elements in the Mississippi River Delta outflow region: Behavior at high discharge. Geochimica et Cosmochimica Acta 55:3241-3251.

Sholkovitz E.R. (1976) Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. Geochimica et Cosmochimica Acta 40:831-845.

Sholkovitz E.R., Boyle E.A., Price N.B. (1978) The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing. Earth and Planetary Science Letters 40:130-136.

Shotyk W. (1997) Atmospheric deposition and mass balance of major and trace elements in two oceanic peat bog profiles, northern Scotland and the Shetland Islands. Chemical Geology 138:55-72.

Smedley P.L., Kinniburgh D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Applied Geochemistry 17:517-568.

SMIDDEST. (2010) Plan d'Aménagement et de Gestion Durable-Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux "Estuaire de la Gironde et milieux associés", France. pp. 73.

Soli N.E. (1980) Chronic copper poisoning in sheep. A review of the literature. Nordisk Veterinaermedicin 32:75-89.

Soto-Jiménez M.F., Páez-Osuna F. (2001) Distribution and normalization of heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California). Estuarine, Coastal and Shelf Science 53:259-274.

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 - Serie IIa: Sciences de la Terre et des Planetes 329:795-800.

Souidi M., Tissandie E., Racine R., Ben Soussan H., Rouas C., Grignard E., Dublineau I., Gourmelon P., Lestaevel P., Gueguen Y. (2009) Uranium: Properties and biological effects after internal contamination. Uranium: Propriétés et effets biologiques après contamination interne 67:23-38.

Sternbeck J., Sjödin A., Andréasson K. (2002) Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - Results from two tunnel studies. Atmospheric Environment 36:4735-4744.

Strachan S. (2010) Trace elements. Current Anaesthesia and Critical Care 21:44-48.

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. Stage de DESU. Université Bordeaux 1. pp. 30.

Strady E., Blanc G., Schäfer J., Coynel A., Dabrin A. (2009) Dissolved uranium, vanadium and molybdenum behaviours during contrasting freshwater discharges in the Gironde Estuary (SW France). Estuarine, Coastal and Shelf Science 83:550-560.

Strawn D.G., Baker L.L. (2008) Speciation of Cu in a contaminated agricultural soil measured by XAFS, μ-XAFS, and μ-XRF. Environmental Science and Technology 42:37-42.

Strawn D.G., Baker L.L. (2009) Molecular characterization of copper in soils using X-ray absorption spectroscopy. Environmental Pollution 157:2813-2821.

Szefer P., Szefer K., Glasby G.P., Pempkowiak J., Kaliszan R. (1996) Heavy-metal pollution in surficial sediments from the southern Baltic Sea off Poland. Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering 31:2723-2754.

Takeda A., Kimura K., Yamasaki S.I. (2004) Analysis of 57 elements in Japanese soils, with special reference to soil group and agricultural use. Geoderma 119:291-307.

Takeda A., Tsukada H., Takaku Y., Hisamatsu S., Nanzyo M. (2006) Accumulation of uranium derived from long-term fertilizer applications in a cultivated Andisol. Science of the Total Environment 367:924-931.

Taylor S.R., McLennan S.M. (1995) The geochemical evolution of the continental crust. Reviews of Geophysics 33:241-265.

Tessier, A. et Turner, D.R. (1995) Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. In : Wiley Ed. Chichester. pp. 679.

Tessier A., Campbell P., Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals 51:844–851.

Thomson J., Nixon S., Croudace I.W., Pedersen T.F., Brown L., Cook G.T., MacKenzie A.B. (2001) Redox-sensitive element uptake in north-east Atlantic Ocean sediments (Benthic Boundary Layer Experiment sites). Earth and Planetary Science Letters 184:535-547.

Thorpe A., Harrison R.M. (2008) Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. Science of the Total Environment 400:270-282.

Tongesayi T., Smart R.B. (2006) Arsenic speciation: Reduction of arsenic(v) to arsenic(III) by fulvic acid. Environmental Chemistry 3:137-141.

Tranchida G., Bellanca A., Angelone M., Bonanno A., Langone L., Mazzola S., Neri R., Patti B. (2010) Chronological records of metal deposition in sediments from the Strait of Sicily, central Mediterranean: Assessing natural fluxes and anthropogenic alteration. Journal of Marine Systems 79:157-172.

Trujillo E.M., Jeffers T.H., Ferguson C., Stevenson H.Q. (1991) Mathematically modeling the removal of heavy metals from a wastewater using immobilized biomass. Environmental Science and Technology 25:1559-1565.

Turekian K., Wedepohl K. (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. The Geological Society of America Bulletin 72:175-192.

Turner A. (1996) Trace-metal partitioning in estuaries: Importance of salinity and particle concentration. Marine Chemistry 54:27-39.

Turner A., Millward G.E. (2002) Suspended particles: Their role in Estuarine biogeochemical cycles. Estuarine, Coastal and Shelf Science 55:857-883.

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 88:179-192.

Turner A., Bishop E. (2006) Processing of the chemical components of estuarine sediment by the lugworm, Arenicola marina. Estuarine, Coastal and Shelf Science 68:86-92.

U S., Public Health Service. (1990) Toxicological profile for silver. Agency for Toxic Substances and Disease Registry TP-90-24:pp. 145.

van Calsteren P.V.C., Thomas L. (2006) Uranium-series dating applications in natural environmental science. Earth-Science Reviews 75:155-175.

Van Meirvenne M., Goovaerts P. (2001) Evaluating the probability of exceeding a site-specific soil cadmium contamination threshold. Geoderma 102:75-100.

Van Oostdam J., Gilman A., Dewailly E., Usher P., Wheatley B., Kuhnlein H., Neve S., Walker J., Tracy B., Feeley M., Jerome V., Kwavnick B. (1999) Human health implications of environmental contaminants in Arctic Canada: A review. Science of the Total Environment 230:1-82.

van Velzen D., Langenkamp H., Herb G. (2002) Review: Mercury in waste incineration. Waste Management and Research 20:556-568.

Vicente-Martorell J.J., Galindo-Riaño M.D., García-Vargas M., Granado-Castro M.D. (2009) Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. Journal of Hazardous Materials 162:823-836.

Viers J., Dupré B., Polvé M., Schott J., Dandurand J.L., Braun J.J. (1997) Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): Comparison between organic-poor and organic-rich waters. Chemical Geology 140:181-206.

Viers J., Dupré B., Gaillardet J. (2009) Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. Science of the Total Environment 407:853-868.

Waeles M., Riso R.D., Le Corre P. (2005) Seasonal variations of dissolved and particulate copper species in estuarine waters. Estuarine, Coastal and Shelf Science 62:313-323.

Walker C., Hopkin S., Sibly R., Peakall D. (1996) Principles of ecotoxicology, in: T. Francis (Ed.), United Kingdom. pp. 328.

Wang S., Jia Y., Wang X., Wang H., Zhao Z., Liu B. (2009) Total mercury and monomethylmercury in water, sediments, and hydrophytes from the rivers, estuary, and bay along the Bohai Sea coast, northeastern China. Applied Geochemistry 24:1702-1711.

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 96:159-165.

Wedepohl H. (1995) The composition of the continental crust. Geochimica et Cosmochimica Acta 59:1217-1232.

Wen L.S., 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 63:185-212.

Wentworth C.K. (1922) A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. The Journal of Geology 30:377-392.

Windom H., Smith R., Niencheski F., Alexander C. (2000) Uranium in rivers and estuaries of globally diverse, smaller watersheds. Marine Chemistry 68:307-321.

Wittbrodt P.R., Palmer C.D. (1995) Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid. Environmental Science and Technology 29:255-263.

Woodin M.A., Hauser R., Liu Y., Smith T.J., Siegel P.D., Lewis D.M., Tollerud D.J., Christiani D.C. (1998) Molecular markers of acute upper airway inflammation in workers exposed to fuel-oil ash. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine 158:182-187.

Yamaguchi N., Kawasaki A., Iiyama I. (2009) Distribution of uranium in soil components of agricultural fields after long-term application of phosphate fertilizers. Science of the Total Environment 407:1383-1390.

Yamamoto M., Yasuda M., Yamamoto Y. (1985) Hydride-generation atomic absorption spectrometry coupled with flow injection analysis. Analytical Chemistry 57:1382-1385.

Yang M., Sañudo-Wilhelmy S.A. (1998) Cadmium and manganese distributions in the Hudson River estuary: Interannual and seasonal variability. Earth and Planetary Science Letters 160:403-418.

Yudovich Y.E., Ketris M.P. (2005) Arsenic in coal: A review. International Journal of Coal Geology 61:141-196.

Zerahn B., Kofoed-Enevoldsen A., Jensen B.V., Mølvig J., Ebbehøj N., Johansen J.S., Kanstrup I.L. (1999) Pulmonary damage after modest exposure to zinc chloride smoke. Respiratory Medicine 93:885-890.

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 54:1051-1070.

Zhang Z., Chau P.Y.K., Lai H.K., Wong C.M. (2009) A review of effects of particulate matter-associated nickel and vanadium species on cardiovascular and respiratory systems. International Journal of Environmental Health Research 19:175-185.

Zheng Y.M., Chen T.B., He J.Z. (2008) Multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils from Beijing, China. Journal of Soils and Sediments 8:51-58.

Zwolsman J.J.G., Van Eck G.T.M., Burger G. (1996) Spatial and temporal distribution of trace metals in sediments from the Scheldt estuary, south-west Netherlands. Estuarine, Coastal and Shelf Science 43:55-79.

ANNEXES

ANNEXE I

Evolution temporelle des concentrations en ETM dissous en ng/l sur les chenaux de la Calupeyre et du Gua.

Pour rappel :

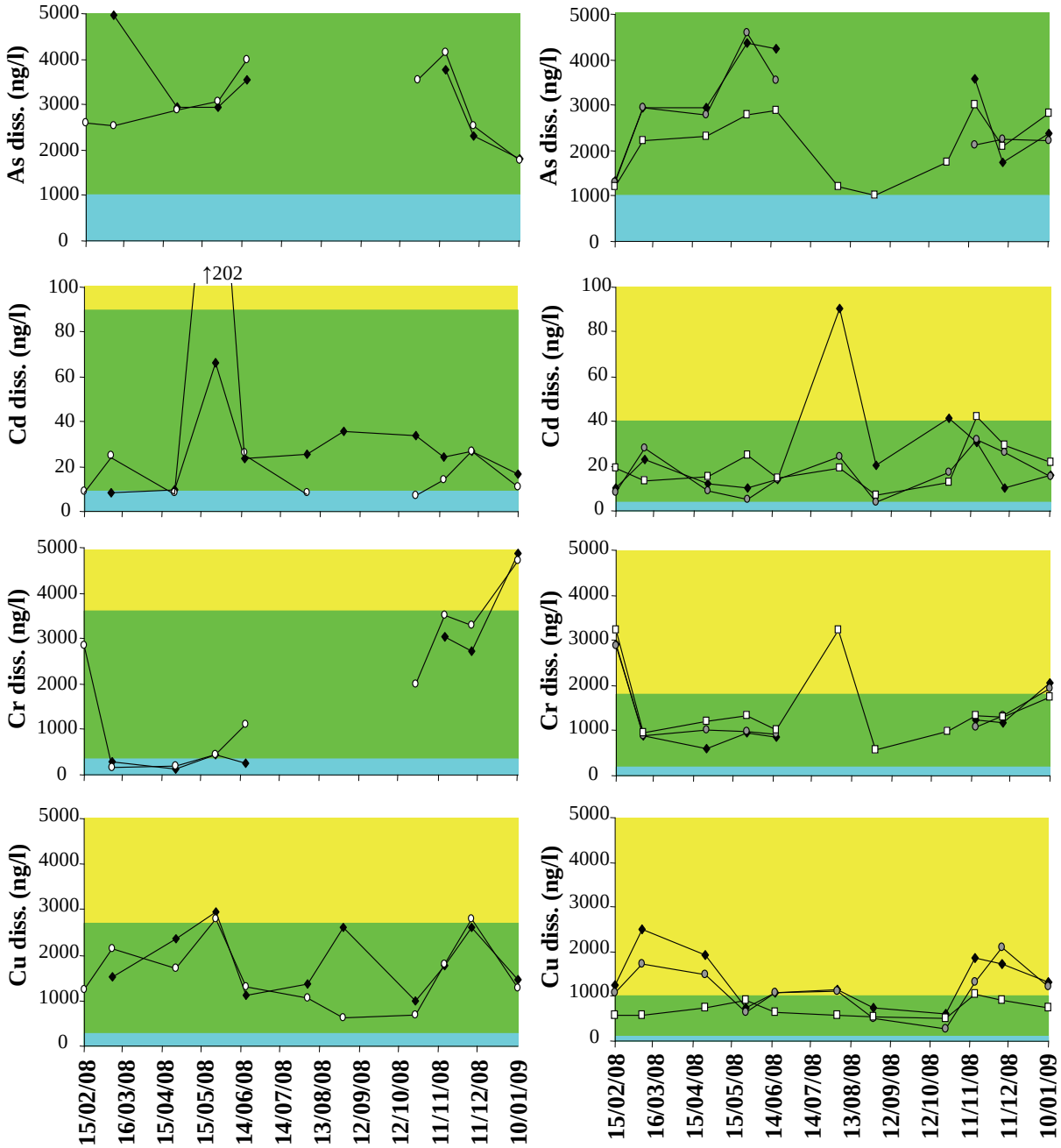
Les concentrations en ETM sont comparées avec les normes de qualité des eaux définies par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable et les Agences de l'eau (Tableau I-5, SEQ-Eau, version 2003). Nous rappellerons que les ETM sont classés dans la catégorie des micropolluants minéraux, la qualité des eaux est évaluée suivant les concentrations dans la fraction dissoute (eau filtrée) et la fraction particulaire (matières en suspension) pour As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn. Les concentrations en Hg n'ayant pas été analysées dans le cadre du suivi annuel, l'évaluation de la qualité de l'eau vis-à-vis des micropolluants minéraux a donc été réalisée pour 7 ETM. La légende correspondant aux normes de qualité des eaux est déterminée par rapport à la dureté de l'eau : eau de dureté faible ($CaCO_3$<50 mg/l) pour le Gua et eau de dureté moyenne (50 mg/l<$CaCO_3$<200 mg/l) pour la Calupeyre. Les codes couleur correspondent à bleu : très bonne qualité, vert : bonne qualité, jaune : qualité passable, orange : mauvaise qualité (Figure V- 13). Les concentrations en ETM particulaires sont également comparées aux seuils d'occurrence d'une toxicité potentielle envers les organismes aquatiques (TEC, PEC, MacDonald et al., 2000). Les seuils de toxicité potentielle sont représentés en ligne pointillée (TEC : seuil en dessous duquel aucun effet néfaste n'est attendu) et en tirets (PEC : seuil au-dessus duquel des effets néfastes sont prévisibles), leur définition et les valeurs associées sont présentées dans le Chapitre II.

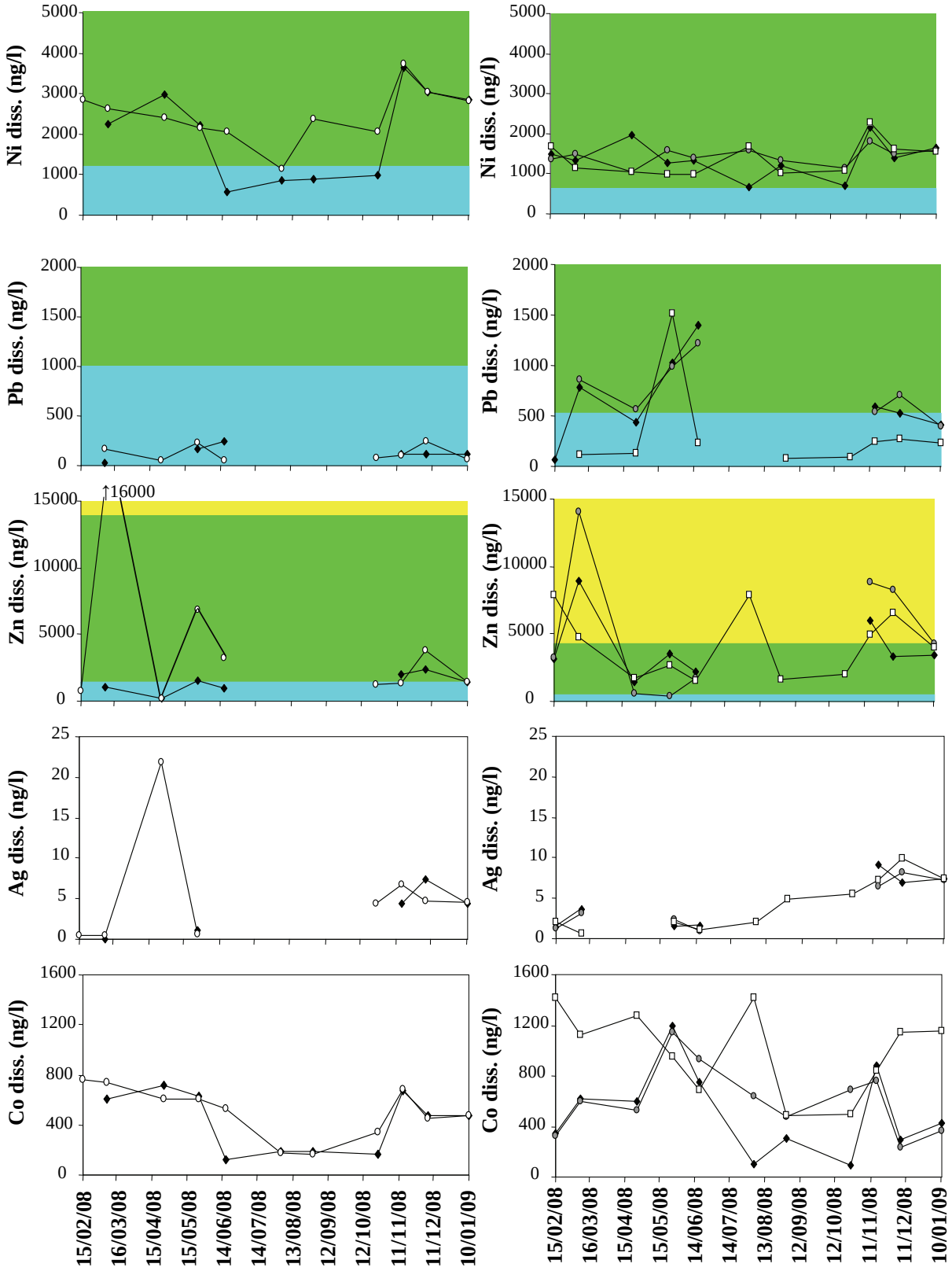
CHENAL DE LA CALUPEYRE

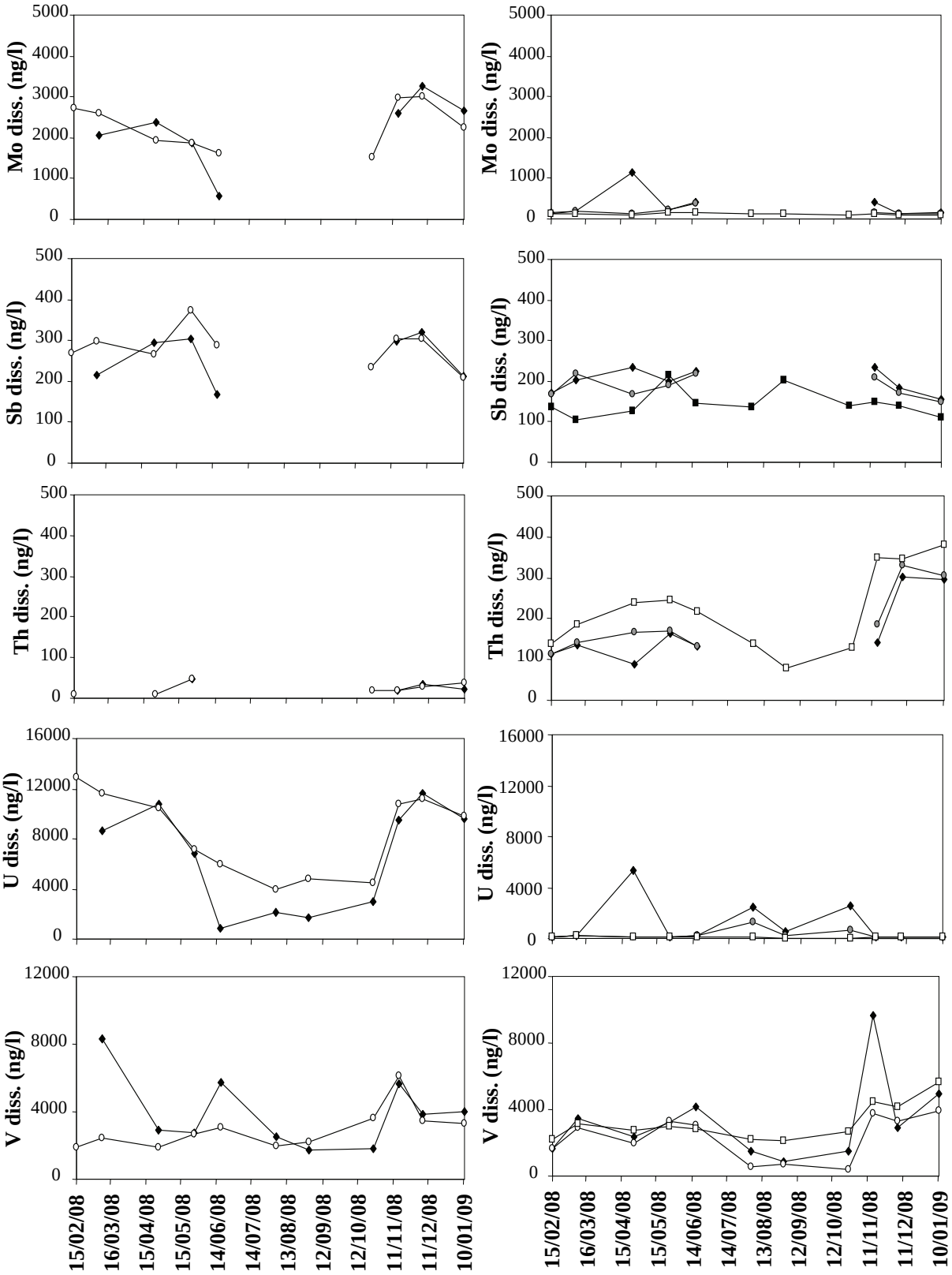
o Station amont C7
♦ Station aval C8

CHENAL DU GUA

□ Station amont G6
○ Station intermédiaire G16
♦ Station aval G18




Ni diss. (ng/l)
5000
4000
3000
2000
1000
0
Pb diss. (ng/l)
2000
1500
1000
500
0
Zn diss. (ng/l)
15000
10000
5000
0
↑16000
Ag diss. (ng/l)
25
20
15
10
5
0
Co diss. (ng/l)
1600
1200
800
400
0
15/02/08
16/03/08
15/04/08
15/05/08
14/06/08
14/07/08
13/08/08
12/09/08
12/10/08
11/11/08
11/12/08
10/01/09


Mo diss. (ng/l)
Sb diss. (ng/l)
Th diss. (ng/l)
U diss. (ng/l)
V diss. (ng/l)
15/02/08
16/03/08
15/04/08
15/05/08
14/06/08
14/07/08
13/08/08
12/09/08
12/10/08
11/11/08
11/12/08
10/01/09

ANNEXE II

Evolution temporelle des concentrations en ETM particulaires sur les chenaux de la Calupeyre et du Gua.

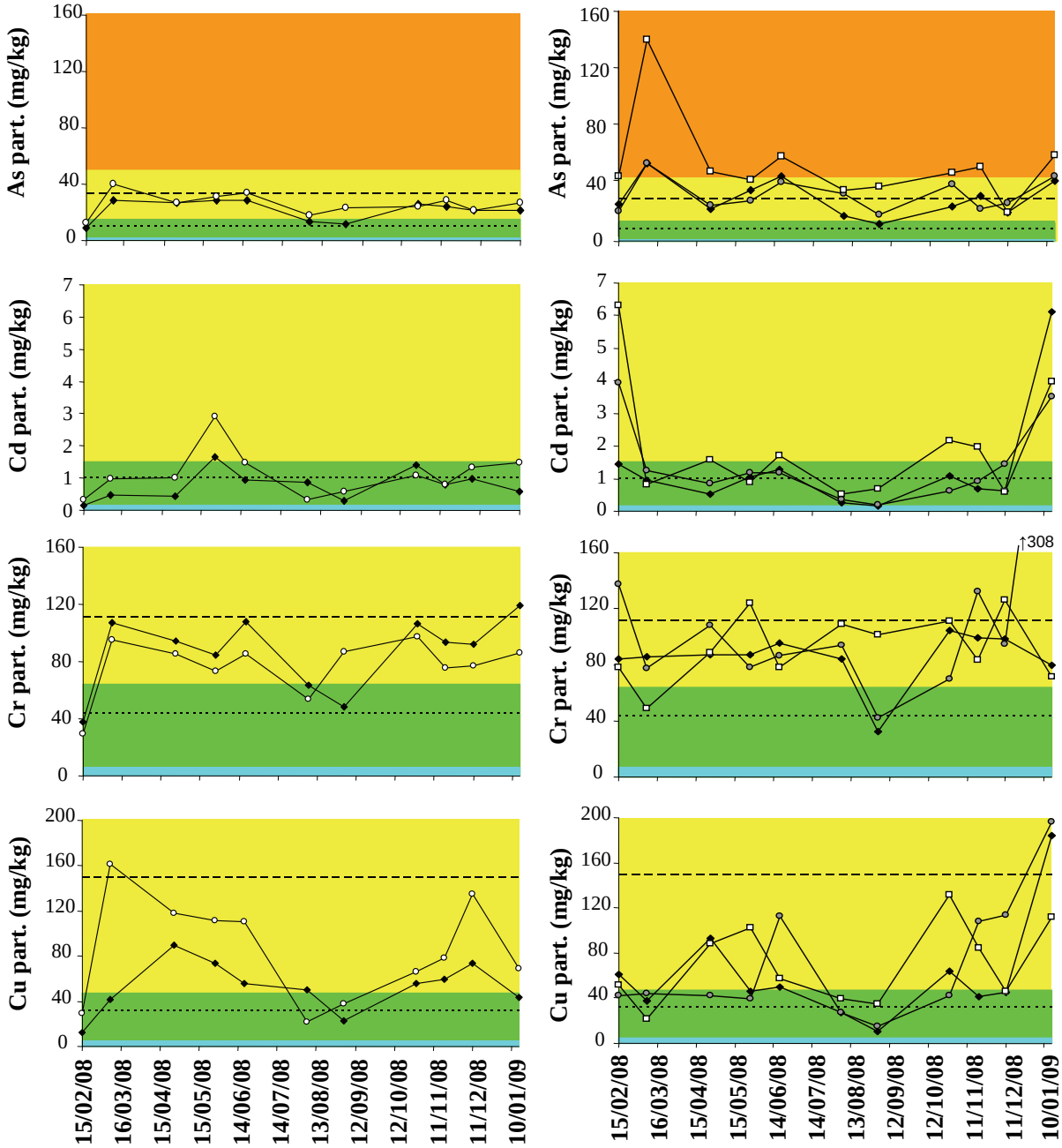
Les fonds colorés correspondent aux classes de qualité du SEQ-Eau (version 2003), bleu : très bonne qualité, vert : bonne qualité, jaune : qualité passable, orange : mauvaise qualité. Les lignes pointillées correspondent aux seuils TEC et les tirets aux seuils PEC.

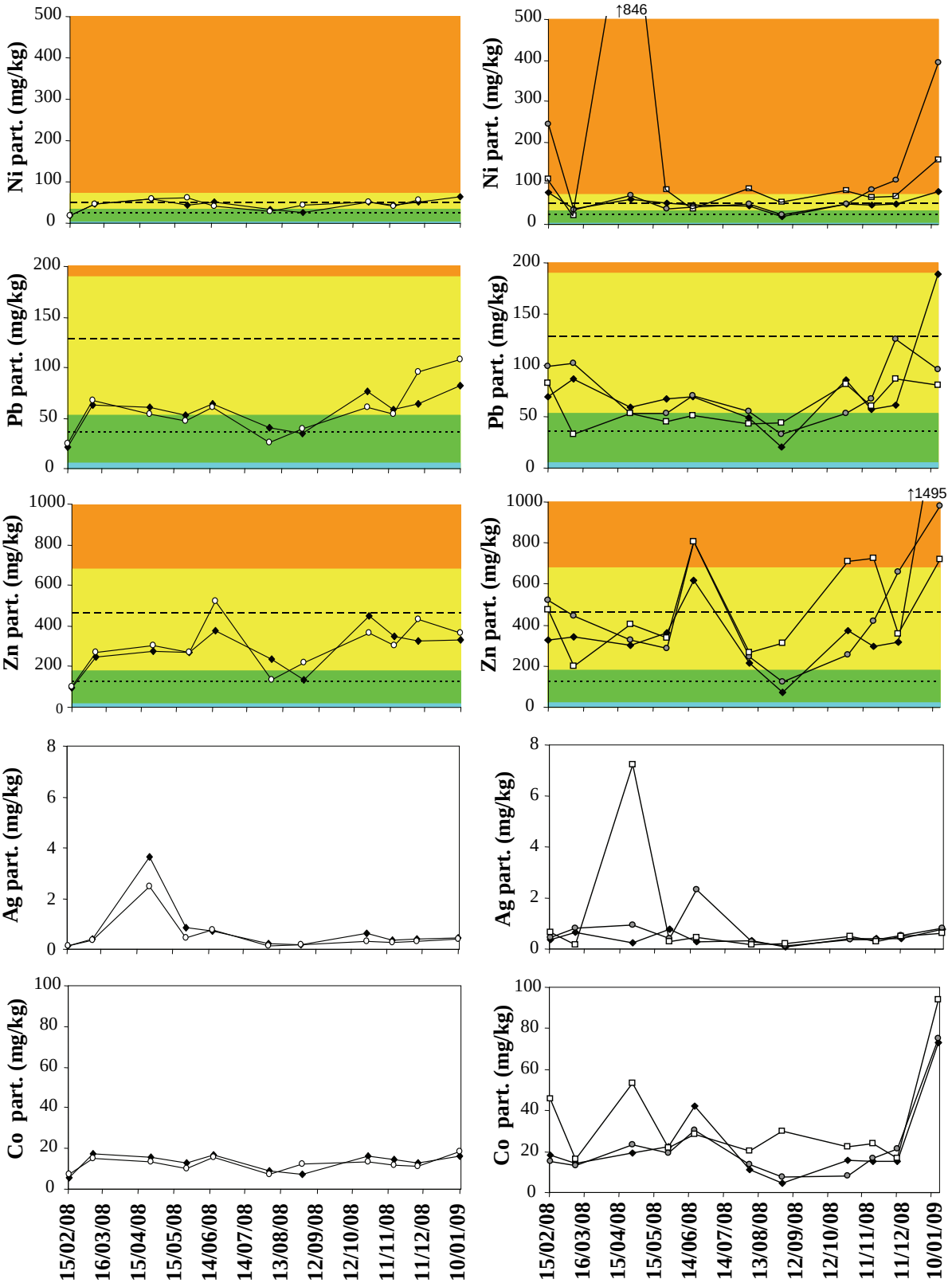
CHENAL DE LA CALUPEYRE

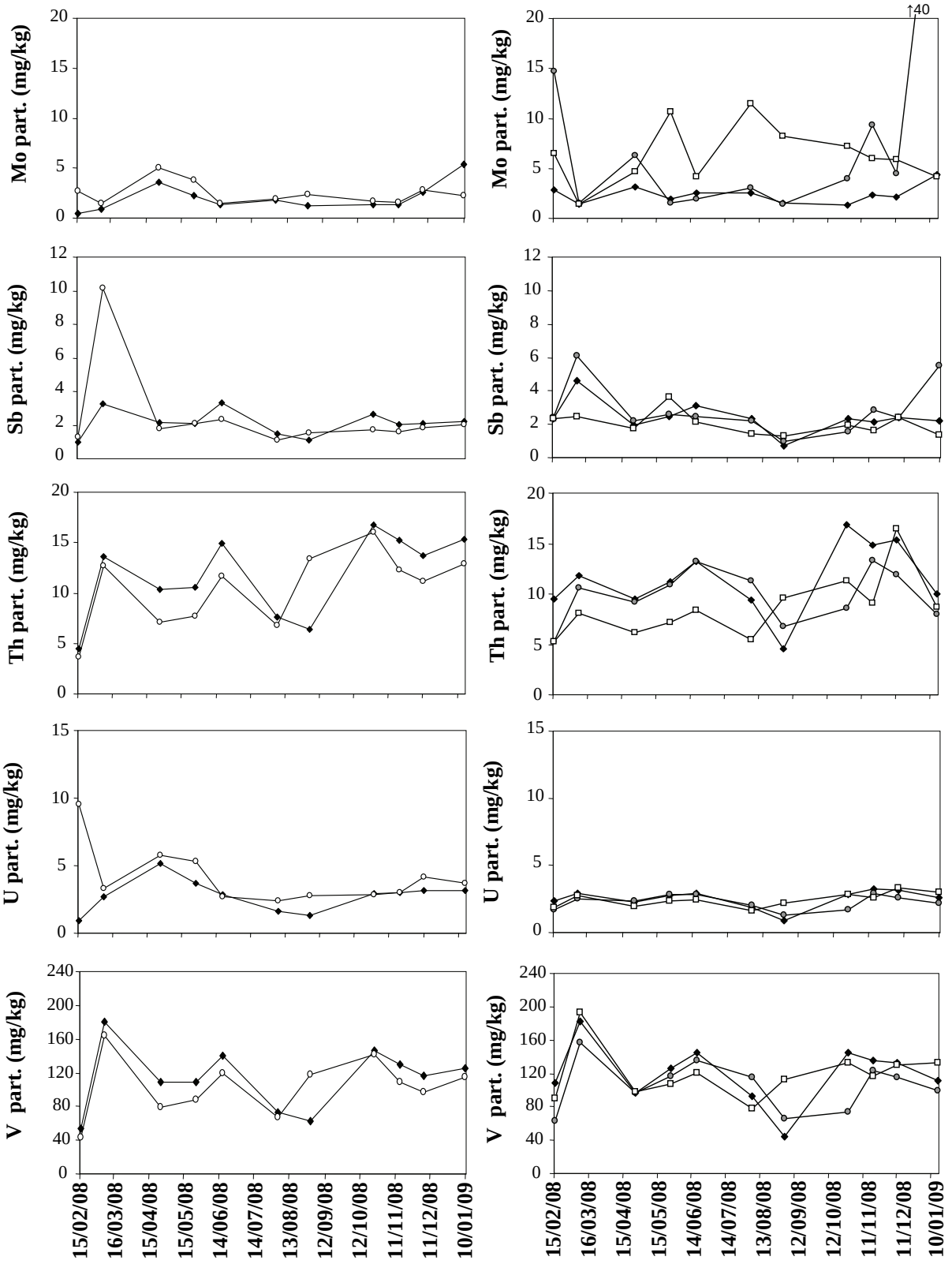
o Station amont C7
♦ Station aval C8

CHENAL DU GUA

□ Station amont G6
○ Station intermédiaire G16
♦ Station aval G18




Ni part. (mg/kg)
Pb part. (mg/kg)
Zn part. (mg/kg)
Ag part. (mg/kg)
Co part. (mg/kg)
↑846
↑1495
15/02/08
16/03/08
15/04/08
15/05/08
14/06/08
14/07/08
13/08/08
12/09/08
12/10/08
11/11/08
11/12/08
10/01/09


Mo part. (mg/kg)
Sb part. (mg/kg)
Th part. (mg/kg)
U part. (mg/kg)
V part. (mg/kg)
↑40
15/02/08
16/03/08
15/04/08
15/05/08
14/06/08
14/07/08
13/08/08
12/09/08
12/10/08
11/11/08
11/12/08
10/01/09

ANNEXE III

Paramètres physico-chimiques des eaux et concentrations en ETM dissous et particulaires sur le chenal de la Calupeyre lors de la campagne de juin 2008.

		pH	salinité	O_2	O_2 Sat.	Eh	Cond.	T_{eau}	T_{air}	MES	CID	COD	Chlo-a	COP
	km		‰	mg/l	%	mV	µS/cm	°C	°C	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	%
C1	0	7,28	0,1	7,7	85	205	631	14,9	24,6	14	54,7	7,4	0,75	21,2
C2	2	7,92	0,1	8,7	97	213	645	16,9	27,7	13	70,7	6,55	0,55	n.d.
C3	3	8,17	0,1	10,3	99	215	676	14,6	20,4	11	64,8	6,05	0,82	16,8
C4	5	8,16	0,1	8,2	85	210	685	15,2	21,8	54	69,5	8,65	3,3	18,2
C5	6	8,05	0,2	7,7	90	217	810	21,7	26,8	36	72,9	11,1	3,61	17,3
C6	8	7,90	0,3	8,3	95	207	974	23,0	23,0	63	80,3	22,9	11,6	12,0
C7	9	7,94	0,25	6,5	71	224	948	18,6	17,0	52	79,8	9,7	13,3	4,40
C8	11	8,04	0,9	8,7	92	236	1932	24,0	18,8	154	30,9	4,1	2,28	2,20

	Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Th	U	V	Zn
	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
C1	<0,5	1060	52,5	773	1250	1520	179	2300	88,3	148	14	1500	1580	8490
C2	<0,5	692	30,8	529	1170	953	143	2100	<20	110	<10	1910	1270	2480
C3	<0,5	792	19,0	466	1020	824	165	1920	<20	107	<10	1990	1030	1410
C4	<0,5	948	16,5	480	1010	954	254	1800	<20	116	<10	2100	1570	1520
C5	<0,5	3040	17,5	577	985	1130	486	1920	37,3	144	<10	3650	2050	3940
C6	<0,5	3530	9,90	497	1060	1110	1340	1940	43,1	239	<10	5820	3090	717
C7	<0,5	3970	26,3	524	1120	1300	1620	2050	51,0	289	<10	5980	3040	3260
C8	<0,5	3550	23,7	120	253	1110	570	580	242	168	<10	846	5740	910

	Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Th	U	V	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
C1	0,352	22,1	5,12	16,2	39,7	30,4	0,866	23,4	46,7	2,08	4,07	3,87	59,8	306
C2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C3	0,258	8,40	1,29	9,81	26,3	25,6	0,722	17,1	16,0	1,62	1,56	3,92	37,0	133
C4	0,941	14,1	4,16	17,3	61,9	85,2	1,27	35,1	50,6	1,45	5,94	2,05	77,0	652
C5	2,87	57,3	3,33	20,2	71,7	108	1,99	65,4	59,2	1,61	7,14	2,43	93,4	664
C6	0,293	30,0	1,34	13,7	78,1	74,7	2,19	44,9	54,9	2,27	9,60	2,58	101	452
C7	0,748	33,9	1,47	15,7	85,4	110	1,51	41,6	61,2	2,33	11,6	2,67	119	521
C8	0,704	28,8	0,949	16,5	108	55,7	1,32	50,4	63,7	3,31	15,0	2,87	140	375

n.d. : non déterminé ; <l.d. : inférieur à la limite de détection

ANNEXE IV

Paramètres physico-chimiques des eaux et concentrations en ETM dissous et particulaires sur le chenal du Gua lors de la campagne de juin 2008.

		pH	salinité	O_2	O_2 Sat.	Eh	C	T eau	T air	MES	CID	COD	Chlo-a	COP
	km		‰	mg/l	%	mV	µS/cm	°C	°C	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	%
G1	affluent	6,3	0	3,3	39	135	308	23,5	27,4	31	13,2	34,3	2,7	19,0
G2	affluent	7,1	0	7,2	86	159	356	23,1	28,4	19	8,3	22,0	1,0	15,3
G3	affluent	6,9	0	7,2	85	178	355	24,1	29,2	28	8,5	33,9	3,5	17,4
G4	affluent	7,1	0	7,1	84	182	427	22,1	29,9	41	21,4	26,0	4,5	10,1
G5	0,0	6,9	0	7,1	81	152	350	22,2	34,0	23	9,8	23,0	1,2	12,6
G6	1,9	7,0	0	7,2	82	180	358	21,6	24,8	30	12,5	22,8	1,8	10,6
G7	2,9	7,1	0	6,5	72	185	356	21,4	24,5	28	10,7	24,2	1,6	11,5
G8	5,2	7,1	0	4,4	51	165	387	22,3	23,4	49	11,9	24,9	10,9	12,9
G9	affluent	7,4	0	7,1	85	174	545	21,6	24,5	n.d.	n.d.	n.d.	1,0	13,9
G10	affluent	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,2	9,7
G11	8,4	7,1	0	7,4	93	n.d.	399	28,2	34,2	52	12,9	25,5	68,4	24,8
G12	affluent	7,6	0	4,7	58	203	505	24,2	n.d.	47	30,8	18,1	n.d.	16,5
G13	affluent	7,3	0	4,8	60	227	520	29,8	n.d.	62	24,0	40,3	n.d.	12,1
G14	10,5	7,0	0	8,4	105	212	439	26,4	28,2	85	15,5	27,8	91,2	17,2
G15	13,5	7,1	0	3,2	28	156	436	24,6	28,0	55	19,9	27,6	30,9	14,0
G16	15,6	7,2	0	5,7	68	188	458	22,7	22,8	51	18,6	26,8	37,4	14,6
G17	18,0	7,3	0	5,3	62	144	499	22,4	23,5	46	20,8	26,3	55,6	12,8
G18	19,1	7,3	0,1	n.d.	n.d.	219	654	26,0	26,0	43	17,8	26,0	26,1	12,9

Dissous	**Ag**	**As**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Mo**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**Th**	**U**	**V**	**Zn**
<0,20 µm	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
G1	2,0	2730	7,51	724	1520	578	49	686	354	110	430	137	3700	1320
G2	0,6	1720	11,6	766	902	432	153	971	58,1	153	158	62,7	2020	1300
G3	3,4	1710	14,7	625	1800	969	80,8	739	263	131	488	164	3250	1370
G4	1,8	4250	9,8	732	1010	1260	148	855	415	134	242	189	3310	1530
G5	1,0	1930	11,6	785	988	473	149	1010	103	155	201	71,7	2160	1450
G6	1,0	2880	14,7	690	1010	650	147	974	232	145	216	90,7	2820	1480
G7	1,1	2460	10,6	712	1010	554	148	946	145	142	209	88,9	2450	1200
G8	0,8	2510	9,04	910	1120	486	149	938	92,7	141	240	112	2400	1610
G9	2,6	9900	16,8	1280	1450	952	151	986	103	110	518	141	2890	2010
G10	l.d.	2240	21,0	959	577	2540	263	1290	79,9	181	72,8	169	1920	3980
G11	1,2	4710	5,74	1210	895	3710	290	992	1020	202	177	114	3570	965
G12	<0,5	2700	13,7	900	463	726	1150	1900	21,0	522	20,3	1150	1410	476
G13	1,4	5820	26,2	2460	766	845	840	2780	1960	611	100	293	2700	858
G14	1,1	3060	10,1	1100	1490	791	345	1230	381	220	121	147	2120	1990
G15	1,4	5550	11,1	1330	1850	913	409	1580	2110	243	176	202	4170	1710
G16	0,9	3540	13,8	930	909	1070	367	1380	1210	219	132	170	3070	1700
G17	1,1	5290	28,9	1010	852	1120	457	1430	2060	245	138	197	4300	2050
G18	1,6	4240	14,1	746	858	1070	407	1330	1400	226	134	160	4170	2170

MES	**Ag**	**As**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Mo**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**Th**	**U**	**V**	**Zn**
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
G1	0,167	51,4	0,384	25,1	43,4	11,2	0,798	8,18	37,5	1,14	7,87	2,12	131	82,3
G2	0,300	96,0	3,26	59,5	51,8	62,8	1,88	22,9	61,8	1,59	7,54	2,12	117	1806
G3	0,288	12,9	0,494	8,30	40,0	34,8	2,88	20,6	22,9	0,82	3,26	1,02	48,6	313
G4	0,419	72,5	3,36	24,4	79,2	46,6	2,95	60,0	53,0	1,67	10,8	2,53	136	670
G5	1,00	78,4	2,28	41,5	60,7	62,3	2,17	98,1	63,0	2,26	8,74	2,35	124	1145
G6	0,468	66,7	1,71	28,6	78,4	57,7	4,11	37,6	51,5	2,15	8,43	2,42	121	805
G7	1,09	88,7	2,94	33,6	65,7	58,2	2,55	28,2	209	1,90	8,20	2,30	118	1131
G8	0,345	94,2	6,24	31,2	77,3	50,5	4,66	71,7	55,4	2,26	8,63	2,81	123	944
G9	0,189	150	0,502	21,4	23,2	10,2	0,945	8,06	15,3	0,872	4,44	1,37	50,7	90,9
G10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
G11	0,657	106	0,773	45,3	38,5	23,5	2,30	14,2	55,6	1,80	6,99	2,63	116	250
G12	0,413	66,0	1,44	59,6	45,1	16,7	3,65	27,8	111	3,14	7,60	2,89	89,0	259
G13	0,415	66,4	1,74	30,9	89,3	26,6	2,86	43,3	88,8	4,05	16,1	4,27	152	380
G14	0,200	38,8	1,29	13,9	65,7	49,2	1,81	24,6	51,5	1,44	8,29	2,25	103	799
G15	0,306	48,0	3,21	17,2	97,2	99,7	3,80	58,0	88,6	2,97	10,7	2,68	124	764
G16	2,35	46,3	1,18	30,3	86,0	113	1,93	42,8	70,0	2,44	13,2	2,84	136	804
G17	0,543	60,8	1,80	36,7	75,7	50,2	2,29	40,3	78,7	2,87	10,8	2,69	131	953
G18	0,289	50,8	1,29	42,2	95,2	50,0	2,56	46,9	69,8	3,09	13,2	2,94	145	618

n.d.: non déterminé ; l.d. : inférieur à la limite de détection

Quantification et spatialisation de la contamination en éléments traces métalliques du système fluvio-estuarien girondin.

L'estuaire de la Gironde est affecté par une pollution polymétallique historique provenant de son bassin versant (affluent du Lot). L'analyse de 320 échantillons de sédiments couvrant l'ensemble de la surface estuarienne nous a permis d'établir les premières cartographies à haute résolution spatiale de la contamination métallique des sédiments de surface. Elles révèlent des zones d'accumulation préférentielle des ETM au niveau de la zone des îles en amont de l'estuaire et du chenal nord en aval de l'estuaire. Le facteur de contrôle dominant cette répartition est la granularité des sédiments. L'estimation des stocks métalliques potentiellement remobilisables, des facteurs d'enrichissement et de la toxicité potentielle du cocktail des ETM prioritaires nous ont permis d'évaluer un risque de toxicité faible à moyen des ETM vis-à-vis du biota.

La contamination en ETM des bassins versants affluents de l'estuaire de la Gironde inclus dans le périmètre du SAGE Estuaire a été appréhendée en couplant sous SIG les caractéristiques typologiques de 57 bassins versants et la géochimie des sédiments prélevés à l'exutoire de ces bassins. Les anomalies les plus importantes concernent les bassins proches de l'agglomération bordelaise et correspondent au cortège des « traceurs urbains » : Ag, Cd, Cu, Hg, Sb et Zn, ainsi que Cu pour les bassins viticoles. L'étude des variations temporelles et spatiales des concentrations en ETM sur les chenaux drainant deux bassins versants agricoles montre des apports ponctuels ou chroniques en Ag, As, Cu et U attribués aux activités anthropiques. Les zones de marais jouent un rôle important dans la spéciation des ETM en lien avec les transformations de la matière organique (e.g. As). Des expérimentations de laboratoire ont permis de caractériser les processus affectant les ETM issus des sols agricoles lors de leur transfert et de leur transport dans les systèmes aquatiques. Les phénomènes de relargage à long terme de Cu soulignent le rôle important des colloïdes organiques dans la mobilité et la biodisponibilité potentielle de cet élément.

Mots clefs : éléments traces métalliques, estuaire de la Gironde, contamination, cartographie, source, réactivité

Quantification and spatial distribution of trace element contamination in the Gironde fluvio-estuarine system.

The Gironde estuarine system is impacted by historic polymetallic pollution due to mining and smelting activities in the upper watershed. Based on a high spatial resolution sampling strategy, we propose the first maps of trace element (TE) contamination in the surface sediment at the estuarine scale. The highest TE concentrations occurred in the North Channel in the downstream estuary and in the island zone in the upper estuary. Estimation of potentially releasable TE fraction, of enrichment factors and a comparison between measured TE concentrations and sediment quality guidelines allow us to class a major part of the estuary as a low to medium priority zone in terms of potential toxicity for aquatic organisms.

The TE contamination in the intra-estuarine watersheds included in a project of water quality management of the Gironde estuary (SAGE), was assessed for 57 watersheds by coupling into GIS, typological characteristics of the watersheds and geochemical analyses of stream sediments. Highest anomalies were found for urban watersheds for which urban tracers were identified as Ag, Cd, Cu, Hg, Sb and Zn, and for vineyard watersheds with Cu. A study of temporal and spatial variations of TE concentrations in two small agricultural watersheds lead us to identify inputs from point and diffusive sources, especially for Ag, As, Cu and U related to anthropogenic activities. Marsh areas also play an important role in TE reactivity mainly due to organic matter transformations. In laboratory experiments simulating the transportation of TE from agricultural soils to aquatic systems and the maturing process of soil particles in the stream help us to identify processes responsible for TE release in the environment. Long term release of copper was mainly attributed to organic colloid transformation which implies an increase in the mobility, and consequently, the potential bioavailability/toxicity of Cu for aquatic organisms.

Key words: trace elements, Gironde estuary, contamination, spatial mapping, source, reactivity