

Le cadmium dans le Lot et la Garonne : sources et transport

Cadmium in the Lot and Garonne rivers: sources and transport

Gérard Blanc, Jörg Schäfer, Stéphane Audry, Cécile Bossy,
Gilbert Lavaux, Jean Pierre Lissalde

*Équipe « Traceurs Géochimiques et Minéralogiques (TGM) », UMR CNRS 5805 EPOC, Université
Bordeaux 1, Avenue des Facultés, 33405 Talence Cedex, France
g.blanc@epoc.u-bordeaux1.fr*

Résumé – La détermination précise des flux de Cd dissous et particulaire du Lot et de la Garonne impose la mise en place d'une stratégie d'échantillonnage spécifique. La fiabilité des méthodologies que nous employons a été vérifiée. Nous avons notamment montré que l'échantillonnage des MES par centrifugation de grands volumes d'eau (1000 L) est la méthode la plus adaptée pour calculer des flux, mais aussi pour accéder à la spéciation à l'état solide. Des mesures journalières de débits et de concentrations en MES combinées à des analyses de Cd dissous et particulaire permettent de proposer un bilan de masse de Cd pour le système fluvial du Lot et de la Garonne. Ce bilan montre que 70-80 % du Cd transporté en aval par la Garonne (La Réole) provient du Lot dont la majorité (~75 %) provient du bassin de Decazeville via la rivière Riou-Mort. Ce bilan montre également que les sédiments pollués en Cd et accumulés derrière les barrages hydroélectriques constituent une source secondaire en Cd dont la mobilisation dépend des variations hydrologiques, mais aussi des aménagements anthropiques. En considérant l'ensemble des apports fluviaux en Cd, nous estimons que 60-75 % du Cd apporté à l'estuaire de la Gironde est d'origine anthropique. Sur la base des données existantes, validées entre 1994 et 2000, les flux journaliers de Cd dissous ont été recalculés pour le Lot, et des relations caractéristiques entre flux de matières et débits ont été établies. Ainsi nous proposons un modèle prédictif empirique permettant une bonne estimation des flux de Cd dissous et particulaire à partir des seules données de débit. La comparaison de nos données de flux bruts avec les quelques données disponibles de flux nets (*e.g.* apports à l'océan) de Cd dissous suggère que plus de 50 % du Cd particulaire passent sous forme dissoute pendant les années humides (94 et 96) et que les flux de Cd dissous nets sont supérieurs aux flux totaux bruts pendant les années sèches (91 et 97). Ceci suggère que la réactivité estuarienne girondine libère progressivement sous forme dissoute, la quasi totalité du Cd apporté majoritairement sous forme particulaire par le fleuve.

Mots clés – Cadmium, Flux, Sources, Rivières, Aquitaine, France

Abstract – In the Lot and Garonne Rivers, the precise determination of the dissolved and particulate Cd fluxes lead us to develop a specific sampling strategy with adapted sampling

and analytical methods. This study proves that pumping/centrifugation is the most appropriate sampling/separation technique (recovery, representativity, contamination) for the determination of the metallic fluxes. Daily data of water discharge and total suspended sediment content (TSS) were combined together with high frequency analyses of heavy metal contents. That allows us to propose a Cd budget for the fluvial system of the Lot and Garonne Rivers. This budget shows that 70-80% of the Cd transported by the downstream Garonne (La Réole) is supplied by the Lot River that derive the major part of Cd (75%) from the Decazeville basin via the Riou-Mort River. This budget also shows that the dam lake sediments represent a secondary source for Cd. The mobilisation of this sediment enriched in Cd is relative to the hydrologic changes and also river bed dredging. With regard to the whole fluvial Cd input into the Gironde estuary, we estimate that 60-75% are due to pollution. With the data obtained between 1994 and 2000, the daily dissolved Cd fluxes were determined for the Lot River and characteristic relationships between fluxes and discharges were established. This allows us to propose an empiric predictive model giving a good estimation of the annual dissolved and particulate Cd fluxes without performing metal analyses. Comparison of gross fluvial input of Cd and net fluxes of dissolved Cd leaving the Gironde suggests that more than 50% of particulate Cd is solubilized during the wet years (94 and 96) and the net fluxes of dissolved Cd exceed the fluvial gross inputs (total Cd) during the dry year (91 and 97). This suggests that the long-term estuarine reactivity lead to a progressive solubilisation (addition) of almost all particulate Cd derived from the rivers.

Key words – Cadmium, Fluxes, Sources, Rivers, Aquitaine, France

1 INTRODUCTION

Les éléments métalliques en trace sont actifs sur les écosystèmes à l'état élémentaire et doivent être considérés comme des polluants indestructibles. La compréhension du transfert, de l'accumulation et du devenir des métaux d'origine anthropique dans les réservoirs géologiques est et sera de plus en plus nécessaire pour évaluer les risques pour les écosystèmes et la santé humaine.

À la surface de la terre, les éléments métalliques en trace sont échangés entre les réservoirs (atmosphère, hydrosphère, biosphère, sédiments, lithosphère) par l'intermédiaire de processus naturels contrôlés par les interactions entre les solutions gazeuses, solides et liquides qui interviennent dans le cycle hydrologique (Fergusson, 1990). L'eau en contact

avec de nombreux matériaux géologiques réactifs et les systèmes biologiques est le vecteur essentiel des échanges entre les compartiments (Bricker and Jones, 1995). Les activités humaines ont largement perturbé le cycle bio-géochimique global des éléments métalliques en trace. Les principales sources de métaux résultant de l'activité humaine sont l'exploitation de minerais et leur traitement ultérieur (extraction électrochimique ou par fusion, combustion, etc.). De plus, les métaux trouvent de multiples applications industrielles et agricoles parmi lesquelles la fabrication de batteries, de pigments et peintures, des engrais ou compléments nutritionnels pour l'agriculture, des pesticides, des produits pharmaceutiques, médicaux ou cosmétiques, des combustibles, etc. Des estimations montrent que ces apports anthropogéniques

représentent respectivement 35 et 85 % des flux globaux de Cd et Zn (Juste *et al.*, 1995). Le continuum rivière, estuaire et zone côtière est un important écosystème à l'interface continent-océan. Dans de nombreux cas, les eaux continentales subissent une pollution anthropogénique importante qui augmente les risques potentiels de pollution des eaux océaniques côtières dont les ressources sont intensivement exploitées pour la production de nourriture. Les estuaires sont, du point de vue des phénomènes de concentration dans la chaîne alimentaire, particulièrement sensibles aux activités humaines (Dryssen et Wedborg, 1980; Martin et Whitfield, 1983). Ainsi, pour comprendre et quantifier l'impact des activités humaines sur le cycle bio-géochimique des éléments métalliques en trace au sein de bassins versants et donc l'ampleur des pollutions engendrées, il faut être capable de procéder à l'identification et la quantification des valeurs de référence, des sources et des flux des éléments métalliques en trace dans les écosystèmes naturels. Il faut également améliorer notre connaissance des formes chimiques impliquées dans les processus bio-géochimiques de remobilisation et déterminant la biodisponibilité des contaminants métalliques. C'est dans ce but que le système fluvial et estuarien de la Gironde est étudié.

La Gironde est le système estuarien le plus vaste de la façade atlantique européenne. Ce système macrotidal a un fonctionnement proche d'un état de référence naturel, comme en témoigne la présence d'un ensemble de poissons migrateurs unique en Europe. Toutefois, cette interface continent-

océan est une zone vulnérable, sous la menace notamment d'une pollution métallique ayant des conséquences sur le biota notable avec des retombées économiques importantes. Bien que le Bassin d'Aquitaine soit une des régions les moins industrialisées de France, le système fluvial Lot-Garonne-Gironde (Fig. 1) peut être considéré comme un excellent modèle de pollution de métaux non-ferreux tel que Cd, Zn, Ba, As (Roux et Simonet, 1987).

Le cadmium (Cd), qui a une forte toxicité pour le biota, est considéré comme le polluant métallique majeur. Le Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin littoral (R.N.O.) a donné l'alerte en 1979, en montrant des concentrations atteignant $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ de matière sèche dans les huîtres de la Gironde (Boutier, 1981). Ces concentrations étaient alors, plus de 10 fois celles mesurées dans les parcs ostréicoles de Marennes-Oléron ($6-8 \mu\text{g.g}^{-1}$) situés à 30 km au nord de l'embouchure de l'estuaire de la Gironde et plus de 50 fois celles du Bassin d'Arcachon ($1-2 \mu\text{g.g}^{-1}$). Suite à cette constatation, la Gironde a été classée en zone D par la Communauté Européenne avec des conséquences négatives sur les activités socio-économiques de la région du nord-Médoc. Depuis 1979, on assiste à une baisse lente et non linéaire des concentrations qui restent à des taux préoccupants (20 à $60 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids secs, selon les sites et les saisons); la norme établie par l'OMS et par l'arrêté relatif au classement de salubrité des zones de production de coquillage étant de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$. En février 2002, cette norme a été réduite d'un facteur deux au niveau européen ($5 \mu\text{g.g}^{-1}$).

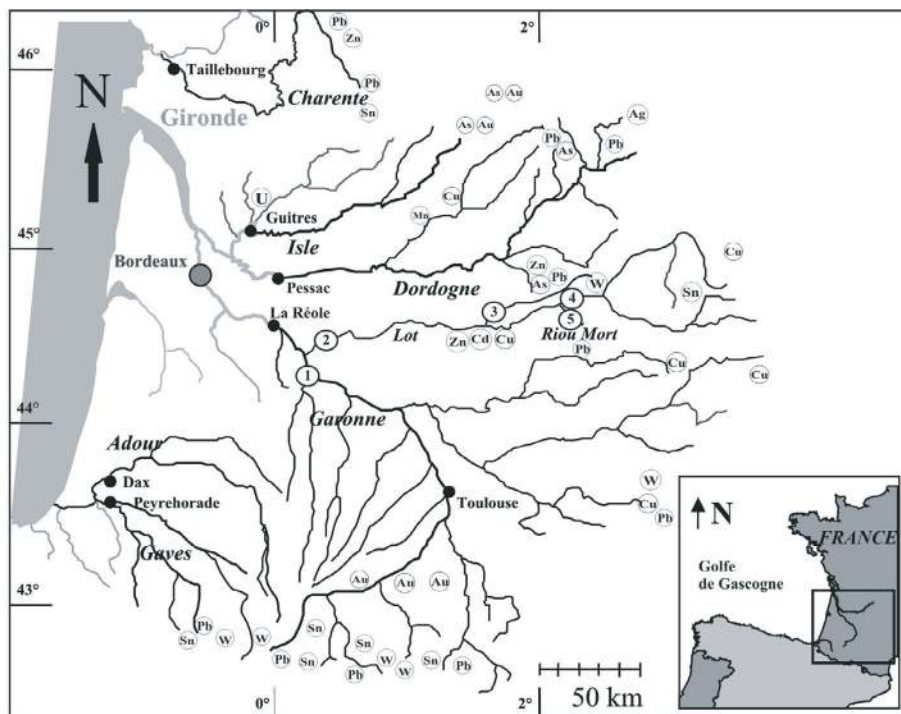


Fig. 1. Carte montrant la localisation des sites de prélèvements sur les principales rivières drainant le Bassin Adour-Garonne, sud-ouest de la France. Les symboles élémentaires indiquent la localisation et la nature des gisements métallifères. Les chiffres indiquent la localisation des sites de prélèvements : (1) Port Ste Marie, (2) Temple, (3) Célé, (4) Boisse-Penchoat, (5) Riou-Mort.

Fig. 1. Map showing the location of the sampling sites on the main river systems draining the Adour-Garonne Basin, Southwest of France. Element symbols indicate the location and the nature of the occurring ore deposits. Numbers indicate the location of the sampling sites: (1) Port Ste Marie, (2) Temple, (3) Célé, (4) Boisse-Penchoat, (5) Riou-Mort.

L'agence de l'eau Adour-Garonne a signalé que la source primaire majeure de Cd arrivant en Gironde provenait de la région industrielle de Decazeville dans le bassin du Lot, par l'intermédiaire d'un petit affluent le Riou-Mort, situé à environ 200 km en amont de la confluence Lot-Garonne. Cet affluent draine les eaux de ruissellement provenant des terrils non stabilisés et non isolés, ainsi que les rejets de l'usine de

Vieille-Montagne dont l'activité minière et de raffinage de minerais de zinc remonte à 1840. Cette pollution métallique du Lot était connue depuis 1971 (Roux et Simonet, 1987 ; Latouche, 1988, 1992). Suite à une importante pollution accidentelle en juillet 1986, des travaux d'aménagements ont été effectués pour isoler partiellement les boues de lixiviation de la nappe phréatique et du réseau hydrographique de

surface. Ces travaux ont permis de diminuer les flux métalliques issus de cette source ponctuelle. Les flux de cadmium estimés et communiqués par l'usine étaient de 84 kg.j^{-1} en 1985 et de $4,2 \pm 1,8 \text{ kg.j}^{-1}$ entre 1988 et 1993. De plus, cinq barrages hydro-électriques construits sur la vallée du Lot entre 1945 et 1960 qui s'ajoutent aux 62 retenues de taille plus limitée du cours inférieur du Lot régulent le régime du Lot et écrètent les ondes de crues (Massio, 1976). En conséquence, d'importantes quantités de sédiment enrichi en Cd se sont accumulées dans le cours inférieur du Lot. Entre le Riou-Mort et la Garonne, Lapaquellerie *et al.* (1996b) ont estimé que $9,47 \pm 0,9 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ de sédiment et 207 ± 42 tonnes de Cd étaient stockés en amont des barrages en 1991. L'analyse de ces données montre clairement que la construction d'un modèle prédictif de l'évolution temporelle des concentrations en Cd dans les huitres de la Gironde passe par la détermination précise des variations des flux annuels de la source ponctuelle, le Riou-Mort, et des sources diffuses : les sédiments, le ruissellement de surface, les villes avec notamment Bordeaux. Ces variations dépendent des paramètres forçant du système que sont le climat régional et les régulations anthropiques qui influencent la réactivité interne du système en terme d'échange entre phases dissoutes et particulaires.

Le but de cet article est de proposer des bilans de masse de Cd transporté du continent à l'océan par le système fluvio-estuarien de la Gironde. La validité de ce bilan de masse repose sur des stratégies d'échantillonnage adaptées dont nous décrivons ici

la représentativité et la fiabilité pour la détermination des flux métalliques dissous et particulaires. L'établissement de ces bilans de masse nous conduira à apporter des éléments de réponse aux questions suivantes :

- Peut-on établir une relation dynamique entre les gîtes métallifères du bassin Adour-Garonne et la signature métallique des matières en suspension (MES) fluviales ?
- Quelle est la variabilité temporelle des flux de Cd apportés à l'estuaire de la Gironde par ses trois principaux affluents Garonne, Dordogne et Isle ?
- Quelle est la quantité annuelle de Cd apportée chaque année par la source ponctuelle de Decazeville ?
- Peut-on établir un modèle prédictif de transport de Cd en fonction de l'hydrologie ?
- Quelles sont les conséquences des aménagements fluviaux de la vallée du Lot sur le transport du cadmium ?

2 MÉTHODES ANALYTIQUES ET PRÉLÈVEMENTS

Nous avons acquis au cours de ces dix dernières années une très bonne maîtrise du prélèvement de terrain et du conditionnement des échantillons en vue de l'analyse des métaux en trace (Lapaquellerie *et al.*, 1995, 1996b; Blanc *et al.*, 1998 et 1999; Schäfer et Blanc, 2002; Schäfer *et al.*, 2002). Pour déterminer les concentrations en MES, des prélèvements journaliers sont réalisés à l'aide d'échantillonneurs automatiques de type Bühler PB-MOS et Sigma 900. Ces échantillonneurs collectent 1 L

par jour par incrément d'un échantillon toutes les 90 min, et sont autonomes pendant 24 jours. Une fréquence d'échantillonnage adaptée à la variabilité hydrologique et du transport de MES du cours d'eau est indispensable pour l'estimation fiable des flux de matière (Coynel *et al.*, 2003; Coynel *et al.*, soumis). Les échantillons d'eau et de particules pour l'analyse du cadmium dissous et particulaire sont collectés au minimum une fois par mois sur chaque site de notre réseau d'observation. Les particules sont généralement récupérées dans la rivière par pompage de volumes pouvant excéder 1000 L. Cette récupération met en œuvre du matériel de pompage en polypropylène (PP) et une centrifugeuse de type Westfalia, 12 000 g. La phase liquide est échantillonnée à l'aide d'une PP bouteille (1 L) pré-lavée à l'acide et rincée avec l'eau du site. Pour assurer la meilleure conservation des échantillons et s'affranchir de problèmes de modifications de matrice et de contamination, tous nos échantillons sont conditionnés (filtré – Minisart[®], 0,2 µm et acidifié – HNO₃ ultrapur 1/1000) sur le terrain dans notre camion laboratoire équipé notamment d'une hotte à flux laminaire, d'une boîte à gants sous flux d'azote, d'une centrifugeuse, d'unités de filtration, d'un pH-mètre, d'un conductimètre et d'un oxymètre. Les concentrations en MES sont déterminées en filtrant 1 L d'eau de la rivière sur un filtre pré-pesé de type Whatman GF/F, 0,7 µm. Des filtres de 0,45 µm ne donnent pas des résultats de pesée significativement différents par rapport aux filtres de 0,7 µm.

Les échantillons collectés pour l'analyse chimique sont traités selon un protocole strict dans des

conditions contrôlées (air filtré, produits chimiques de haute pureté, vaisselle propre...) afin d'éviter toute contamination de l'échantillon. Les échantillons solides secs sont broyés et homogénéisés dans un mortier en agate. Des aliquotes représentatifs de 30-50 mg sont prélevés dans des réacteurs en Téflon propres (Saville[®]). Les échantillons sont mis en solution par une attaque tri-acide (HNO₃, HCl et HF, qualité suprapur) et repris par 10 ml de HNO₃ (1 %, dans eau MilliQ).

Les analyses de la concentration de Cd et des autres métaux dans les échantillons liquides (eaux douces et les solutions résultantes des attaques acides dans une matrice de HNO₃ 1 %) sont dosées par spectrométrie de masse après ionisation par plasma couplé (ICP-MS; Perkin Elmer Elan 5000). Pour cela, les échantillons sont aspirés et nébulisés dans une torche en quartz maintenant un plasma d'argon (ICP), celui-ci induit l'ionisation des éléments par transfert d'énergie (par collision). Les ions traversent ensuite une interface en nickel de diamètre 1 mm. Son rôle est d'extraire les ions de la torche (T=8000 K, P atm) vers le spectromètre de masse (MS) par un vide permanent (P = 10⁻⁶ torr). Les ions traversent des lentilles polarisées (réglées dans notre cas pour l'analyse de cations), puis le spectromètre de masse quadripôle discrimine les isotopes par déviation de leur trajet dans un champ électromagnétique de haute fréquence, en fonction de leur rapport masse sur charge. Le détecteur enregistre le nombre d'ions d'un isotope ayant traversé le spectromètre. L'ICP-MS est réglé en mode Peak-Hop : la mesure de chaque élément est

la moyenne de 21 lectures sur 3 dosages successifs.

La sensibilité de l'appareil est ajustée à l'aide d'une solution connue de $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ d'isotopes couvrant une large gamme de masse ($^{207,208}\text{Pb}$, ^{24}Mg et ^{103}Rh), le bruit de fond est mesuré à la masse 220. Le taux d'oxydes et le taux d'ions doublement chargés sont également vérifiés pour ne pas excéder 3 % lors de tous les dosages (typiquement autour de 2 %). Une calibration interne et externe est réalisée. Une solution-mère a été préparée pour notre étude avec des solutions de concentrations connues (AccuTrace™ Reference standard) : $\text{Zn} = 2500 \mu\text{g.l}^{-1}$; V , Cu , Pb , Ni , Cr , Ti , Co , $\text{Zr} = 500 \mu\text{g.l}^{-1}$; Cd , Sn , $\text{Mo} = 50 \mu\text{g.l}^{-1}$. Nous utilisons généralement une gamme de six étalons pour nos différentes séries d'analyses, la limite basse a été obtenue en diluant la solution-mère 1000 fois et la limite haute 25 fois. Les droites de calibration permettent de déterminer la concentration des éléments métalliques avec un coefficient de régression supérieur à 0,995. De plus, un étalon est mesuré entre le passage de 5 échantillons afin de déterminer la dérive de la sensibilité de l'appareil. Des blancs d'attaques sont mesurés, les valeurs obtenues sont soustraites des valeurs de concentration.

Pour les analyses des échantillons de MES récupérés par centrifugation ou des particules récupérées dans des pièges, l'attaque régulière des standards certifiés internationaux (CRM-320, métaux traces dans sédiment de rivière et PACS-1, sédiment marin, pollué, 1646a, sédiment d'estuaire) montre une erreur moyenne de la méthode analytique inférieure à 5 % (typi-

quement 3 %) et une reproductibilité de la méthode d'environ 3 à 10 %, certainement due à une homogénéité limitée des échantillons standards.

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Choix des sites pour un suivi des flux de cadmium dissous et particulaire

Les sites d'échantillonnage ont été choisis en amont de l'influence de la marée dynamique pour s'affranchir de l'inversion de la direction du courant et de toute intrusion saumâtre, mais le plus en aval possible pour intégrer le maximum de la zone de drainage. Les sites de Guîtres-sur-l'Isle, de Pessac-sur-Dordogne et de La Réole sur la Garonne (Fig. 1) présentent le meilleur compromis pour évaluer la décharge en eau vers l'océan par l'intermédiaire de l'estuaire de la Gironde. Les autres sites complétant le réseau d'observation en environnement que nous avons mis en place, sont : Port-Sainte-Marie, Temple, Célé, Riou-Mort et Boisse-Penchat (Fig. 1). Ces sites ont été choisis pour accéder à la partition des apports en Cd entre les bassins du Lot et de la Garonne et pour quantifier les apports du sous-bassin versant de Decazeville par rapport à l'ensemble du Bassin versant du Lot.

3.2 Les données nécessaires pour la détermination des flux

Pour suivre temporellement des flux fluviaux d'éléments en trace, il est nécessaire d'obtenir des données fiables de débits, de concentrations en matières en suspension (MES) et de

concentrations de Cd dissous et particulaire. Les flux de Cd sont calculés par les méthodes recommandées par Walling and Webb (1985), Meybeck (1992) et Meybeck *et al.* (1996). Les flux de MES sont déterminés à partir de données journalières de concentrations en MES. Deux raisons majeures concernant les débits et les concentrations en MES, imposent ces suivis journaliers pour notamment déterminer les flux à l'exutoire des bassins du Lot et de la Garonne. En début de période de crue, les débits du Lot et de la Garonne peuvent varier de facteurs compris entre 30 et 45 au cours d'une même journée et les concentrations en MES peuvent varier d'un facteur supérieur à 100 entre les périodes de crue et d'étiage. L'augmentation exponentielle des concentrations en MES au cours des périodes de crues amplifie fortement la variabilité des flux journaliers des MES par rapport aux flux hydriques. En conséquence, quelques jours dans l'année peuvent représenter la majeure partie des flux annuels de MES et donc des métaux associés. La figure 2 montre que plus de 60 % du flux annuel de MES est atteint en moins de 10 % de l'année.

Ainsi, pour obtenir des flux de polluants corrects dans des systèmes fluviaux turbides, il est nécessaire d'adapter la fréquence d'échantillonnage en fonction de la taille du bassin et de l'amplitude temporelle des crues (Maneux *et al.*, 1999). Les concentrations en Cd particulaire (*e.g.* Cd lié aux MES) montrent une variabilité temporelle très inférieure à celles des concentrations en MES. A titre d'exemple pour l'année, les concentrations en Cd particulaire à Temple sont de $12,5 \pm 3,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Blanc *et al.*,

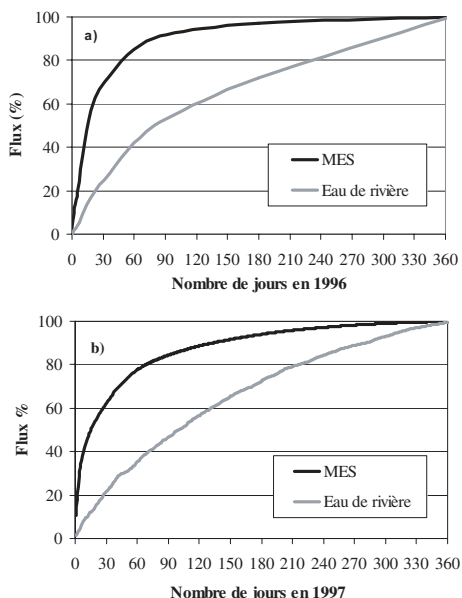


Fig. 2. Diagramme montrant la distribution journalière cumulée des flux hydriques et de MES pour 1996 (année humide) et 1997 (année sèche).

Fig. 2. Diagram showing the cumulative daily distribution of the river water and TSS fluxes in 1996 (humid year) and 1997 (dry year).

1999). Puisque les flux de cadmium sont calculés en considérant que les concentrations journalières de Cd dissous et particulaire sont constantes entre deux prélèvements, notre expérience de dix ans d'observation sur le Lot et la Garonne, a montré que pour obtenir une précision de l'ordre de 20 % sur les valeurs des flux calculés, la fréquence analytique optimale était de 16 à 18 échantillons par an.

Pour établir des bilans de masse sur les transferts de Cd, il est impératif de déterminer les flux entrants dans le système notamment via la source de

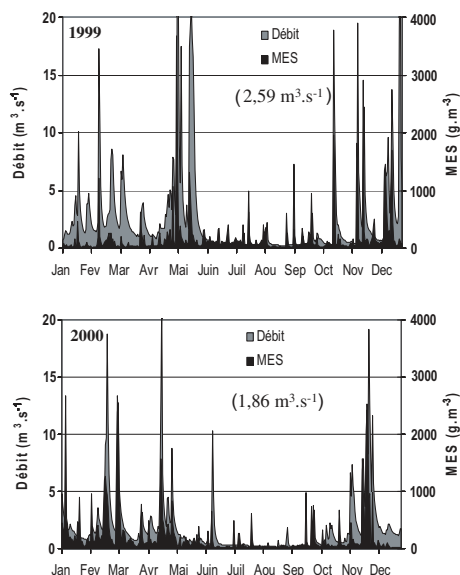


Fig. 3. Diagramme montrant les variations journalières de débits et de concentrations en MES dans le Riou-Mort au cours des années 1999 et 2000.

Fig. 3. Diagram showing the daily changes of flow and MES concentrations in the Riou-Mort River in 1999 and 2000.

pollution ponctuelle et chronique. Pour cela, une station de suivi est installée depuis 1998 dans la partie aval du Riou-Mort, affluent du Lot drainant le bassin de Decazeville. Contrairement aux autres stations sur le Lot, le régime torrentiel du Riou-Mort (Fig. 3) et la variabilité extrême des concentrations en Cd dissous et particulaire (Fig. 4), nous ont imposé d'augmenter considérablement notre fréquence d'échantillonnage pour garantir une précision de l'ordre de 20 % sur les flux.

Les résultats reportés dans la figure 4 montrent que pour le Riou-Mort, dont le bassin versant subit une

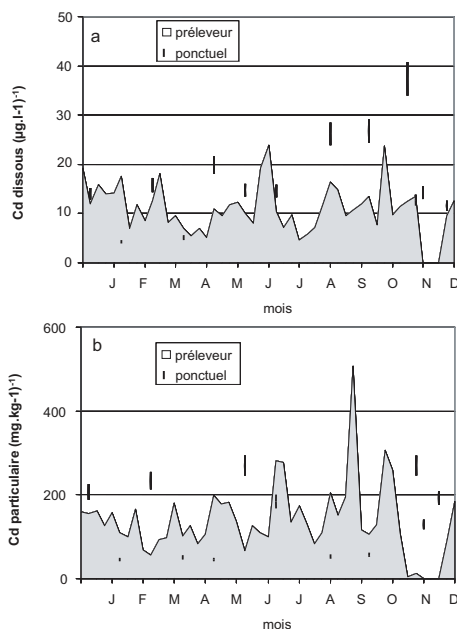


Fig. 4. Diagramme montrant la variabilité des concentrations en Cd dissous (a) et particulaire (b) dans le Riou-Mort en 2000. Les barres noires correspondent à des échantillons prélevés mensuellement. La ligne brisée est tracée à partir des concentrations déterminées dans des échantillons cumulant six jours de prélèvements.

Fig. 4. Diagram showing concentrations of dissolved (a) and particulate (b) cadmium in the Riou-Mort during the year 2000. Black bars yield the samples collected every month. The black line is obtained from Cd concentrations determined in samples including six days of collection.

forte pression anthropique (e.g. les concentrations en Cd sont deux à trois ordres de grandeur plus élevées que celles du Lot), les prélèvements mensuels ne garantissent pas une bonne représentativité de l'évolution annuelle très variable des concentrations. Les concentrations déterminées dans les échantillons cumulant six

jours de prélèvements montrent également une très forte variabilité. Toutefois, ces concentrations permettent d'accéder à une très bonne précision sur la détermination des flux puisqu'elles intègrent un échantillonnage exhaustif des phases dissoutes et particulaire de Cd.

3.3 Les méthodes de récupération des MES

Les principales méthodes pour extraire les fractions particulaires à partir de systèmes aquatiques naturels sont la filtration, l'utilisation de pièges à particules et la centrifugation d'un grand volume d'eau directement pompé dans la rivière. Chacune de ces méthodes présentent des avantages et des inconvénients (*e.g.* Duinker *et al.*, 1979; Gardner, 1980; Etcheber and Jouanneau, 1980).

La filtration est communément employée pour la quantification des concentrations en MES. Pour quantifier des concentrations en Cd particulaire représentatif du transport dans la rivière, cette méthode ne peut être utilisée que lorsqu'il est impératif d'effectuer un échantillonnage à très haute résolution comme cela est le cas pour le calcul des flux de Cd du Riou-Mort. Toutefois, cette méthode a deux inconvénients majeurs dans le cas de système fluvial turbide comme le Lot et la Garonne. Premièrement, la charge en MES dans l'eau, limite le volume d'eau filtrée et ne permet pas d'obtenir un échantillon ponctuel suffisamment représentatif du transport. Deuxièmement, la quantité de MES retenue sur les filtres est insuffisante pour obtenir une masse nécessaire (>2 g) à

des analyses physiques et chimiques autres que le cadmium (*e.g.* granulométrie, autres éléments en trace, micro-polluants organiques), et à des expériences en laboratoire de bilan et de cinétique des phénomènes d'adsorption – désorption.

Les deux autres méthodes, piège à particules et centrifugation permettant de récupérer suffisamment de matériel particulaire, ont été préalablement critiquées pour différentes raisons. Les pièges à particule séparent les MES de l'eau par sédimentation. Ce mode de récupération peut donc modifier la représentativité de la composition de l'échantillon par fractionnement granulométrique. C'est pour cela que les pièges à particules sont le plus souvent utilisés pour étudier des transports verticaux de particules dans des environnements marins. Toutefois, les pièges ont été utilisés dans les systèmes fluviaux (*e.g.* Siegel, 1985; Kelderman *et al.*, 1998; Bonté *et al.*, 2000). De plus, le temps de résidence relativement long (*e.g.* quelques jours) des particules dans le piège peut altérer l'échantillon par échanges entre phases dissoute et particulaire et par adsorption des composés sur les parois du container (*e.g.* Patterson *et al.*, 1976; Asper, 1988; Blanc *et al.*, 2002). Le principal inconvénient reporté pour la centrifugation est la possibilité de contamination des échantillons (Etcheber & Jouanneau, 1980).

Puisqu'il apparaît qu'aucune méthode de récupération de MES ne soit satisfaisante, nous avons testé les deux méthodes de récupération des MES par sédimentation et par centrifugation. Le but était d'évaluer quantitativement l'influence de ces techniques d'échantillonnage sur la composition

des MES collectées et de déterminer la méthode de récupération la plus fiable dans le cadre de l'installation de notre réseau d'observation en environnement. Ces tests ont été effectués dans les conditions hydrologiques normales et en crues pour les six rivières déterminants les flux bruts de la façade atlantique aquitaine. Ces rivières sont : Garonne, Dordogne, Isle, Charente, Adour et Gaves. Les données obtenues au cours de cette étude sont représentatives de celles acquises sur deux ans d'observation qui couvre toutes les conditions hydrologiques avec 15 à 24 échantillons par an pour chaque site.

3.4 Distribution granulométrique et concentrations métalliques

Les distributions de taille issues de l'analyse par micro-granulométrie laser des échantillons récupérés en régime hydrologique normal et en crue de la Garonne, de la Dordogne, de l'Isle et de la Charente sont présentées dans la figure 5. Ces courbes de distributions comprises entre 0,05 et 750 μm sont toutes bi-modales lorsque les échantillons sont collectés par centrifugation alors qu'elles sont uni-modales pour les prélèvements par piège. Ces résultats indiquent que le pompage-centrifugation permet de récupérer des échantillons les plus représentatifs du transport en suspension.

Pour tous les cours d'eaux testés en régime normal et en crue, les moyennes du grain médian varient respectivement de 20 à 23 μm et de 25 à 36 μm pour les deux méthodes de prélèvements (Fig. 6).

Cette différence plus marquée en crue indique deux populations différentes de particules échantillonnées. Le déplacement quasi systématique du spectre vers les fortes tailles de particules collectées par piégeage, a des conséquences importantes sur les concentrations en éléments en trace (Fig. 7).

Pour des vitesses de courant comprises entre 0,6 et 2,5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, les rapports de concentrations C/P (Centrifugation/Piège) montrent que les échantillons collectés par centrifugation présentent des valeurs 2 à 6 fois supérieures à celles mesurées sur les échantillons des pièges. Pour s'assurer que cette différence n'est pas due à une contamination métallique par abrasion du godet de centrifugation, un test de centrifugation répétitive du même matériel a été effectué. Ce test ne montre aucun enrichissement métallique même après quatre centrifugations successives (Tab. 1).

De plus, des rapports C/P supérieurs à 1 ont également été obtenus pour les micro-polluants organiques (Lapaquellerie *et al.*, 2000). En conséquence, nous considérons que le pompage-centrifugation est la méthode la mieux adaptée à la détermination des concentrations en éléments en trace transportés par les particules fluviales.

3.5 Sources des éléments métalliques transportés par les MES

La comparaison entre les concentrations en éléments en trace des MES des bassins Adour, Garonne et Charente et celles moyennant le

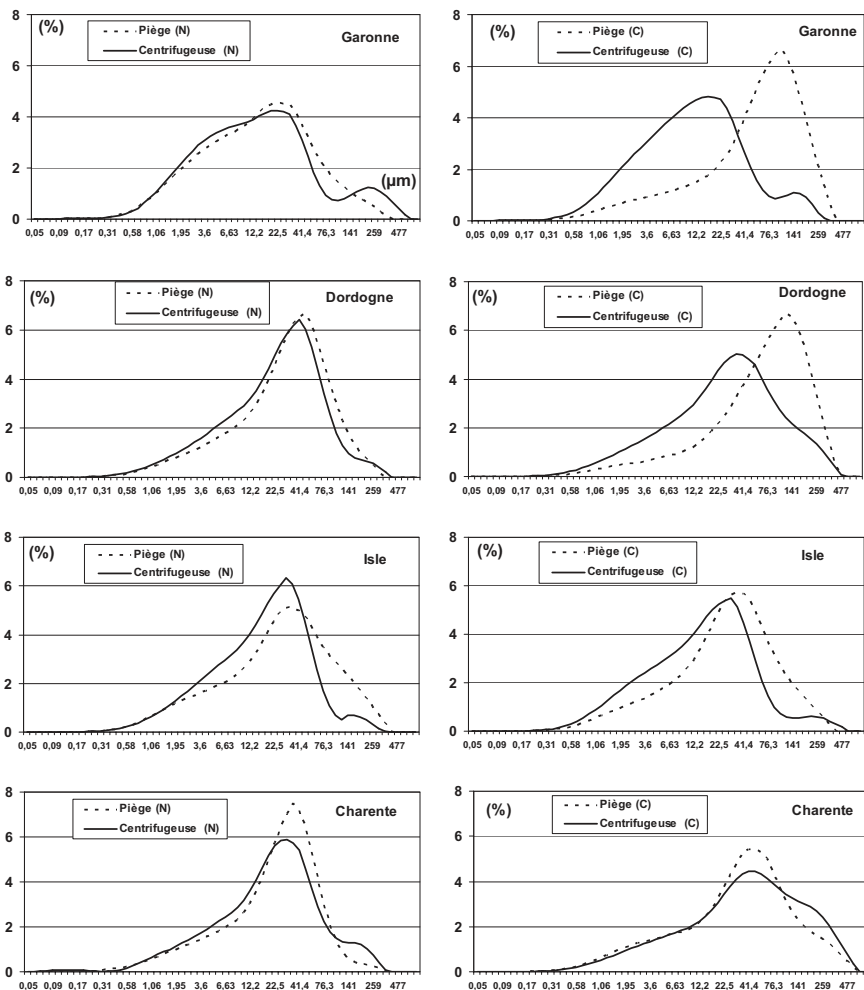


Fig. 5. Distribution en pourcentage de la taille des MES récupérées par pompage-centrifugation et à l'aide de piège à particules en régime hydrologique normal (N) et en crue (C).

Fig. 5. Grain size distributions of SPM sampled by pumping /centrifugation, and using a particle trap during normal discharge (N) and flood (C).

transport particulaire mondial (Martin & Whitfield, 1983) montre des enrichissements significatifs en Zn, Cd, Cu, Pb, As, Au, Ag en Aquitaine (Schäfer & Blanc, 2002). Puisque les distribu-

tions de la taille des particules transportées par la Garonne et l'Isle restent très similaires entre les régimes hydrologiques normaux (N) et de crue (C) (Fig. 5), les rapports de concentrations

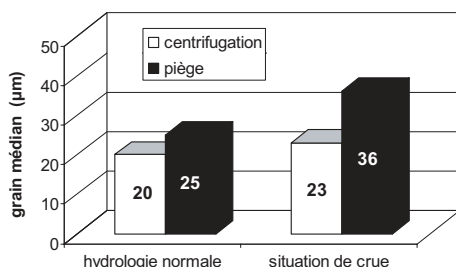


Fig. 6. Comparaison des tailles (μm) de grain médian moyen des MES échantillonnées en régime normal et en crue et pour les deux modes de récupération (centrifugation et pièges à particules).

Fig. 6. Comparison of the mean grain sizes of MES sampled by using pumping/centrifugation and trapping during normal flow and flood.

Tableau 1. Concentrations métalliques (mg.kg^{-1}) mesurées dans des particules du Lot après une et quatre centrifugations successives à partir des suspensions dans de l'eau potable.

Table 1. Metal concentrations (mg.kg^{-1}) determined in the particle matter from the Lot River after one and four runs of recovery by centrifugation from suspensions in tap water.

	(mg.kg^{-1}) 1 centrif.	4 centrif.	différence (%)
V	267	270	1,1
Cr	228	232	1,7
Co	40,6	40,3	<1
Ni	185	184	<1
Cu	236	241	2,1
Zn	2590	2620	1,2
Mo	3,35	3,47	3,6
Cd	20,3	20,3	<1
Sn	25,9	26,2	1,2
Pb	174	177	1,7

élémentaires N/C peuvent être considérés comme un indicateur de sources métalliques (Fig. 8).

Des rapports N/C compris entre 0,8 et 1,25 indiquent des variations inférieures à 25 %, ce qui est le cas pour la majorité des éléments métalliques particulaires de la Garonne. Toutefois, la figure 8 montre clairement que pour certains éléments (Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Sn, Au, Pb en Isle, Ag, W en Garonne) les rapports sont supérieurs à 1,25, alors que pour d'autres éléments (Cu, Zn, Cd en Garonne, Th, U, Co en Isle) les rapports sont égaux ou inférieurs à 0,8. Une analyse précise des cartes métallogéniques du BRGM, nous a permis d'établir une relation entre les gisements métallifères et la signature métallique des MES (Schäfer & Blanc, 2002). Ces gisements métallifères sont le plus souvent localisés sur les façades sud-ouest du Massif Central et nord des Pyrénées (Fig. 1), c'est-à-dire dans les parties amonts de bassins versants. Ces zones montagneuses apportent la majorité du matériel particulaire en régime hydrologique normal pendant lequel la contribution des zones de plaines est très faible, par contre en période de crue, le flux de MES est majoritairement déterminé par l'érosion des terrains meubles des zones de plaines.

Suivant ce paradigme, il est concevable que les concentrations métalliques particulaires soient diluées en période de crue et que les rapports N/C des éléments issus des gisements de montagne, soient supérieurs à 1,3. *A contrario*, la présence d'un gisement d'uranium localisé dans la partie aval du bassin de l'Isle permet d'expliquer le rapport N/C de 0,6 pour l'uranium particulaire au débouché du bassin. Alors que Zn, Cu et Cd dérivent essentiellement de gisements sulfurés du Massif central et des Pyrénées, des

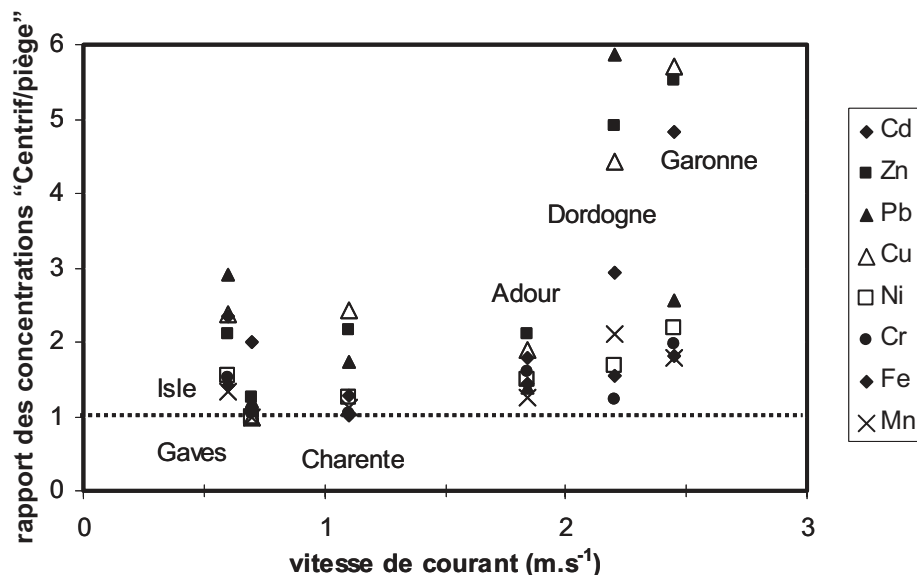


Fig. 7. Relation entre le rapport de concentrations en métaux traces dans les particules récupérées par les deux techniques différentes (centrifugation et piège à particules – « centrif/piège ») et la vitesse moyenne de courant pendant la période d'échantillonnage. Un rapport « centrif/piège » de 1 (ligne pointillée) indique des concentrations en métaux traces similaires dans les deux types d'échantillons et donc l'équivalence des deux techniques de prélèvement.

Fig. 7. Relation between the ratio of trace metal concentrations in particles sampled by using the different sampling techniques (centrifugation and sediment traps – "centrif/piège") and mean current velocity during sampling. A ratio "centrif/piège" (dashed line) indicates similar trace metal concentrations in the different sample types and, thus, equivalence of the two sampling techniques.

rapports N/C compris entre 0,6 et 0,8 ont été déterminés pour ces éléments à La Réole, exutoire de la Garonne. Ce type de gisements n'existant pas en plaine, l'augmentation en crue des concentrations en Zn, Cd et Cu peut être attribuée à l'érosion des dépôts anthropiques du Bassin de Decazeville et des sédiments pollués accumulés en amont des barrages hydroélectriques de la vallée du Lot. Un apport supplémentaire de Cu peut résulter de l'érosion des vignobles qui occupent d'importantes surfaces dans la partie basse du bassin de la Garonne.

3.6 Flux annuels bruts et nets de Cd

Les flux annuels de Cd dissous et particulaire entrant dans l'estuaire de la Gironde sont reportés dans la figure 9.

Ces flux constituent les flux bruts puisqu'ils ont été déterminés par la somme des flux de la Garonne, la Dordogne et l'Isle en amont de la marée dynamique (La Réole, Pessac, et Guîtres, Fig. 4). En regard de la décharge hydrologique annuel, du nombre et de l'intensité des crues, la décade d'observation comprise

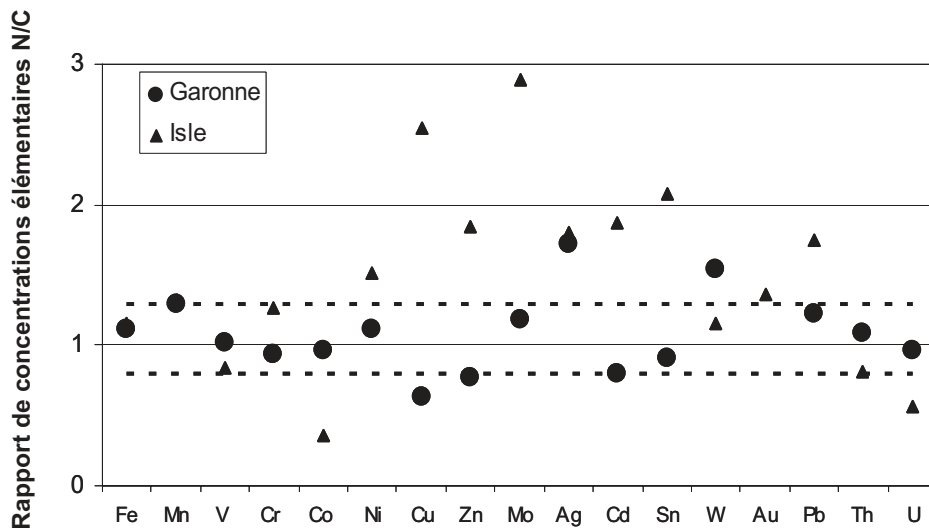


Fig. 8. Rapports de concentrations élémentaires N/C (N = régime hydrologique normal, C = crue) pour des MES de la Garonne et de l'Isle. Des valeurs inférieures à 0,8 et supérieures à 1,25 indiquent des différences significatives entre régime normal et crue.

Fig. 8. Concentration ratios of normal flow (N) /flood (C) for SPM from the Garonne and Isle Rivers. Values below 0.8 and greater than 1.3 indicate significant differences between normal flow and flood.

entre 1990 et 1999 est représentative d'une période beaucoup plus longue (1959-1999), (Probst & Tardy, 1985; Nagy-Breitenstein, 1993). Ces données permettent de caractériser des années hydrologiques moyennes en Garonne avec des moyennes de flux hydriques annuels comprises entre 500 et 800 m³.s⁻¹. En référence à ces valeurs, nous qualifions 1990, 1991, 1997 et 1998 d'années sèches, 1993, 1995 et 1999 d'années moyennes, et 1992, 1994 et 1996 d'années humides.

Sur la figure 9, nous constatons que les apports de Cd à la Gironde sont dominés par la contribution de la Garonne, dont les flux de cadmium sont fortement influencés par les flux de MES (Tab. 2).

Ainsi, les apports de Cd à la Gironde se font principalement sous forme particulaire pendant les années les plus humides. En comparant ces flux avec les flux calculés à l'aide de concentrations en Cd mesurées dans des rivières peu polluées du bassin versant (e.g. en 2000-2002 : 1-5 mg.kg⁻¹ et 20-30 ng.L⁻¹ dans le Lot amont de la confluence avec le Riou Mort, dans la Garonne amont de la confluence avec le Lot et dans la Dordogne), nous estimons que 70 à 80 % (≈7 à 8 t an⁻¹) du Cd transportés par la Garonne à la Réole résultent d'apports anthropogéniques et que la majorité de ces apports (≈5 à 6 t an⁻¹) dérivent du Bassin de Decazeville via le Riou-Mort (Fig. 1) (Lapaquellerie

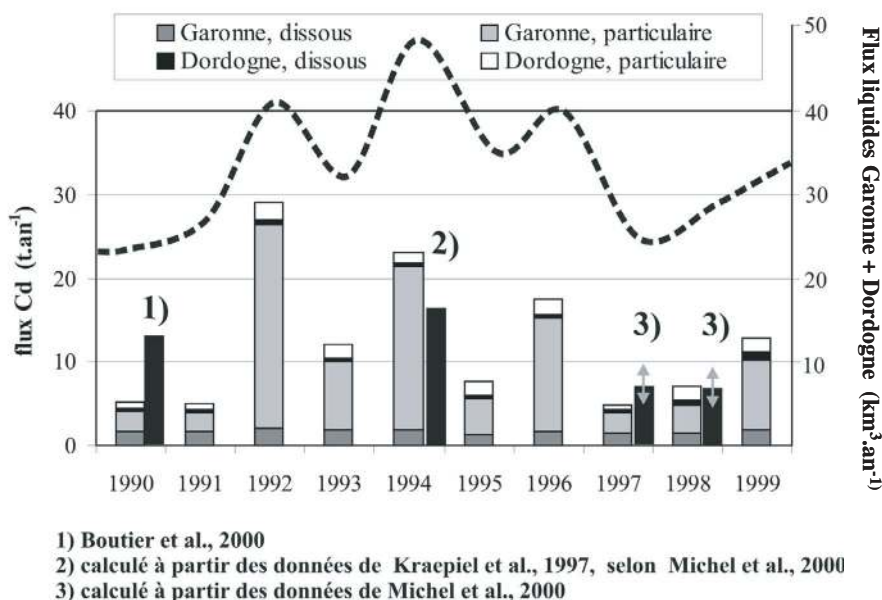


Fig. 9. Flux annuels bruts de Cd entrant dans l'estuaire de la Gironde pour la période d'observation 1990-1999. Les barres noires représentent les flux nets de Cd dissous pour les années 1990, 1994, 1997 et 1998, données de Kraepiel *et al.*, 1997; Boutier *et al.*, 2000 et Michel *et al.*, 2000.

Fig. 9. Annual gross fluxes of Cd incoming into the Gironde estuary for the observation period 1990-1999. The black bars yield the net fluxes of dissolved Cd leaving the Gironde in 1990, 1994, 1997, 1998, data from Kraepiel *et al.*, 1997; Boutier *et al.*, 2000 and Michel *et al.*, 2000.

et al., 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, Blanc *et al.*, 1999, Schäfer *et al.*, 2000). Les plus faibles concentrations de Cd dissous et particulaire mesurés dans le Lot amont, la Garonne (Port Ste Marie) et dans la Dordogne correspondent bien aux valeurs de concentrations en Cd dissous ($0,18 \text{ nmol.l}^{-1}$) et particulaires ($8,9 \text{ } \mu\text{mol.kg}^{-1}$) données par Martin & Whitfield (1983) comme les valeurs de référence de système non pollué à l'échelle mondiale. En utilisant ces valeurs, il apparaît qu'environ 45 % ($0,85 \text{ t.an}^{-1}$) du flux de Cd total apportés à la Gironde par la Dordogne est

d'origine anthropogénique. Ainsi, nous estimons que 60 à 75 % du flux brut total de Cd entrant en Gironde sont dus à la pollution métallique du bassin versant (Schäfer *et al.*, 2002).

Dans l'estuaire, la concentration de Cd dissous augmente avec la salinité (Jouanneau *et al.*, 1990, 1993; Kraepiel *et al.*, 1997). À partir de concentrations en Cd dissous mesurées ponctuellement dans les eaux estuariennes (Kraepiel *et al.*, 1997; Boutier *et al.*, 2000; Michel *et al.*, 2000), des flux nets de Cd dissous ont été estimés (Boutier *et al.*, 2000; Schäfer *et al.*, 2002). La comparaison

Tableau 2. Valeurs moyenne, minimum et maximum des flux en eau, en MES et en Cd pour la Gironde et ses affluents majeurs pour la période d'observation 1990-2000.**Table 2.** Mean concentrations on discharge and fluxes calculated for the Gironde and its major tributaries for the observation period 1990-2000.

1990-1999	Gironde	Système fluvial de la Garonne	Système fluvial de la Dordogne	Contribution relative : Garonne/Dordogne (%)
	Moyenne (min-max)	Moyenne (min-max)	Moyenne (min-max)	
Surface de bassin (km²)	77 000	55 000	22 000	71/29
Flux hydrique (10⁹ m³.an⁻¹)	34,3 (22,9-50,4)	20,2 (11,3-30,7)	14,1 (11,6-19,7)	59/41
Flux MES (10⁶ t.an⁻¹)	3,24 (0,93-7,71)	2,40 (0,55-6,5)	0,84 (0,33-1,48)	74/26
Flux COP³ (10³ t.an⁻¹)	119 (41,1-226)	72,5 (16,4-154)	46,1 (19,5-89,1)	61/39
Cd_{total} (t.an⁻¹)	12,4 (5,0-29)	10,6 (3,83-26,4)	1,85 (0,94-2,56)	85/15
Cd_{particulaire} (t.an⁻¹)	10,2 (2,85-26,5)	8,86 (2,16-24,5)	1,35 (0,64-1,60)	87/13
Cd_{dissous} (t.an⁻¹)	2,20 (1,69-2,86)	1,70 (1,41-1,96)	0,50 (0,30-0,96)	77/23

de ces flux nets avec les flux bruts montre que la majorité ~90 % du Cd particulaire apportée par les rivières passe sous forme dissoute dans l'estuaire. Toutefois, la réactivité interne de l'estuaire déterminant les échanges entre phases dissoutes et particulaire semble dépendre des conditions hydrologiques. En périodes de faibles débits fluviaux (*e.g.* année sèche 1991), nous constatons que le flux net est supérieur au flux brut de Cd, alors qu'en périodes de forts débits fluviaux (*e.g.* année humide 1994) le flux brut dépasse le flux net. Ces données sont interprétées en terme de mise en solution progressive de Cd à partir du Cd particulaire stocké temporairement dans les zones de maximum de turbidité (bouchon vaseux) et/ou de crèmes de vase de l'estuaire de la Gironde (concentrations en MES com-

prises entre 100 et 500 g.l⁻¹ ; Cd particulaire 0,5-1,5 mg.kg⁻¹, Cd dissous jusqu'à 120 ng.l⁻¹ ; Kraepiel *et al.*, 1997 ; Schäfer *et al.*, 2002 ; Robert, 2003 ; Robert *et al.*, sous presse).

3.7 Modèle prédictif des flux de Cd dans le Lot

Afin de comparer la variation inter-annuelle des concentrations de Cd dissous et particulaires, nous avons calculé les concentrations moyennes annuelles pondérées des flux (*e.g.* Conc. Pondérée Cd dissous = Flux Cd dissous/Débit) (Fig. 10).

À Temple, les concentrations de Cd dissous ont diminué de 295 à 112 ng.l⁻¹ (-60 %) entre 1990 et 1992 et les concentrations de Cd particulaire ont diminué de 30 à 14 mg.kg⁻¹

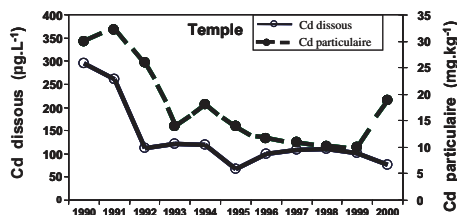


Fig. 10. Évolution des concentrations moyennes pondérées des flux annuels de Cd dissous et particulaire dans le Lot.

Fig. 10. Evolution of weighted mean concentrations of particulate and dissolved Cd in the Lot River.

(-53 %) entre 1990 et 1993. Ces importantes diminutions de concentrations peuvent être attribuées aux confinements des boues de lixiviation et aux re-traitements des eaux de ruissellement et de la nappe du site de l'usine de traitement de minerai de Zn de Decazeville. Depuis 1993, la faible variabilité inter-annuelle des concentrations suggère que la source anthropique a été stabilisée et que les variabilités des flux dissous et particulaire de Cd sont fonction des changements de débit.

En utilisant notre banque de données décennale des concentrations en MES, en Cd dissous et particulaires, et de débits, ces fonctions ont pu être établies, et les flux annuels de Cd dissous et particulaire ont pu être modélisés (Audry *et al.*, 2004a). Ce modèle nécessite au préalable une observation du système fluvial pour effectuer correctement une sélection des flux journaliers de Cd dissous et particulaire en fonction de situations hydrologiques représentatives du mode de décharge en eau de la rivière Lot et une détermination de la contribution relative des

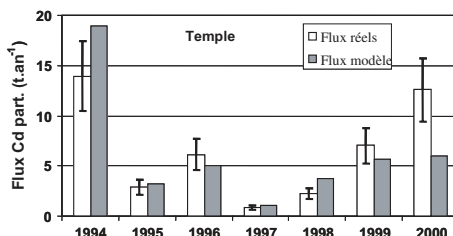
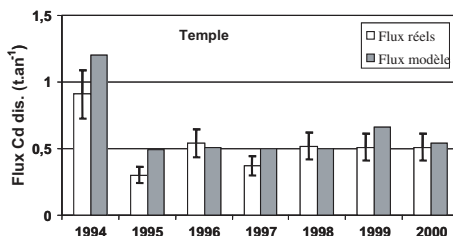


Fig. 11. Comparaison entre les flux de Cd dissous et particulaires calculés à partir des données de terrain et ceux issus de notre modèle prédictif.

Fig. 11. Comparison of the dissolved and particulate Cd fluxes calculated from the field data and resulted from our predictive model.

flux journaliers dissous et particulaire. Les résultats du modèle sont reportés dans la figure 11, en comparaison des flux calculés à partir des données de terrain.

La différence entre valeurs modélisées et calculées est dans la plupart des cas dans la marge d'erreur des flux calculés. Cette validation *a posteriori* montre que notre modèle empirique peut reproduire correctement les flux annuels de Cd dissous et particulaire. Il devient alors possible de prévoir les variations inter annuelles des flux de Cd sur la seule base des données de débits et en s'affranchissant de la nécessité de déterminer les concentrations métalliques.

3.8 Remobilisation anthropique des sédiments du Lot

Toutefois, la figure 11 montre que pour l'année 2000, notre modèle donne une valeur de flux particulaire d'environ 50 % inférieure à celle calculée à partir des données de terrain. Cette différence peut être expliquée à partir du bilan de masse de Cd pour le système Riou-Mort-Lot en 2000. Ce bilan montre que les apports de Cd sont répartis selon une contribution de l'ordre de 2 tonnes (0,2 t de Cd dissous et 1,8 t de Cd particulaire) provenant du bassin amont du Lot, incluant le Célé et de 6 tonnes provenant du Riou-Mort. Depuis 1998, notre observation journalière du Riou-Mort montre que les apports de Cd du bassin de Decazeville sont effectivement stabilisés autour d'une valeur de l'ordre de 6 t.an⁻¹ avec 75 % du transport sous-forme particulaire. Cette valeur est également comparable aux 5,3 tonnes estimées en 1996 à partir d'une première période d'échantillonnage, partiellement représentative du transport dans le régime torrentiel du Riou-Mort (Blanc *et al.*, 1999). Toutefois, on notera que le transport de Cd était à 80 % sous forme dissoute en 1996. Cette différence dans la phase de transport suggère un changement de procédé dans le traitement des effluents de l'usine de Vieille-Montagne. Si on ne considère aucune perte de Cd dans les sédiments du Lot, le flux total de Cd arrivant à Temple devrait être de l'ordre de 8 tonnes. Toutefois, les données issues du suivi journalier à Temple permettent de calculer un flux total annuel (en 2000) de $13 \pm 1,5$ tonnes. Ainsi, pour boucler le bilan de Cd en 2000, il faut une source

supplémentaire de Cd de l'ordre de 5 tonnes. La seule source possible de matériel contaminé en Cd correspond aux sédiments, dont de grandes quantités sont accumulés en amont des retenues hydroélectriques du Lot (Blanc *et al.*, 1999; Audry *et al.*, 2003). Toutefois, la distribution des valeurs de débits enregistrés sur le Lot en 2000 (moyenne annuelle de 185 m³.s⁻¹) ne permet pas d'expliquer un déstockage naturel de Cd sédimentaire d'une telle ampleur à partir des retenues. Par contre, les travaux de dragage liés à la construction d'une écluse au niveau de la retenue de Villeneuve (située en amont de Temple) sont très certainement responsables de la forte augmentation des flux de Cd à Temple (Audry *et al.*, 2004b). La distribution journalière des concentrations en MES, pour l'année 2000 à Temple confirme cette hypothèse (Fig. 12). L'augmentation brutale des concentrations de MES le 15 septembre 2000 ne correspond pas à un épisode de crue mais au début des travaux de dragage à Villeneuve.

4 CONCLUSION

Depuis 1990, la pollution cadmifère de la Gironde fait l'objet d'une surveillance scientifique par la mise en place d'un Réseau d'Observation en Environnement sur le système fluvio-estuarien Lot/Garonne. Depuis 1998, ce réseau couvre tout le continuum Riou Mort-Lot-Garonne-Gironde, comprenant six stations dont le mode et la fréquence d'échantillonnage ont été adaptés en fonction de la taille des sous-bassins versants et de l'amplitude temporelle des flux. Les tests effectués en régime hydrologique

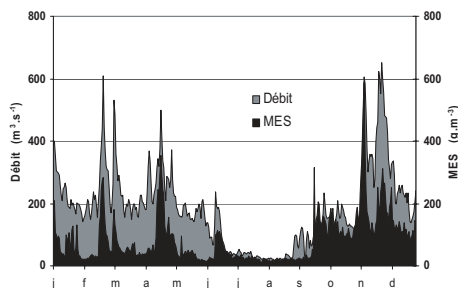


Fig. 12. Diagramme montrant les variations journalières de débits et de concentrations en MES dans le Lot au cours de l'année 2000. La période de travaux de dragage correspond à une nette augmentation de la concentration en MES à partir du 15 septembre 2000.

Fig. 12. Diagram showing the daily changes of flow and MES concentrations in the Lot River in 2000. The period of river bed dredging with an abrupt MES concentrations increase from September 15th, 2000 on.

normal et en crue sur les rivières déterminant les flux bruts de la façade atlantique aquitaine montrent que la méthode de récupération des MES par pompage-centrifugation est la méthode la mieux adaptée à la détermination des concentrations en éléments en trace transportés par les particules fluviales.

Nos résultats indiquent que les signatures métalliques des MES à l'exutoire des rivières du bassin Adour-Garonne dérivent principalement de la présence de nombreux gisements métallifères dans les parties montagneuses du bassin. Toutefois, l'augmentation en crue des concentrations en Cd, Zn, et Cu particulaires de la Garonne à La Réole est déterminée par l'érosion du site pollué de Decazeville et par la remobilisation partielle des sédiments de barrage du

Lot. Au cours de la décade 1990-1999, notre suivi des flux de Cd à La Réole permet d'estimer que 70 à 80 % (7-8 t.an⁻¹) du Cd transporté par la Garonne résultent d'apports anthropogéniques dont la majorité (5-6 t.an⁻¹) dérivent du Bassin de Decazeville via le Riou-Mort dont le débit est d'environ 1 % celui du Lot. Les apports de Cd en Gironde se font principalement sous forme particulaire et sont essentiellement contrôlés par les changements de régime hydrologique. La comparaison des flux bruts obtenus avec quelques données de flux nets suggère fortement que l'estuaire macrotidal de la Gironde régule les apports de Cd dissous à l'océan et que la quasi totalité du Cd apporté pluri-annuellement par les rivières sera transférée à l'océan sous forme dissoute. Grâce au suivi depuis 1990, des concentrations en MES, Cd dissous et particulaires, nous pouvons aujourd'hui proposer un modèle empirique (Audry *et al.*, 2004a) permettant de reproduire correctement les flux annuels de Cd dissous et particulaire sur la seule base des données de débits journaliers. Pour l'année 2000, la sous-estimation des flux particulaire de Cd prévu par notre modèle indique que les apports de Cd dans le Lot ont été fortement perturbés par une source anthropique supplémentaire. Le bilan de masse du Cd en 2000, incluant les apports du Riou-Mort (6 tonnes) et le bassin versant du Lot (2 tonnes) montrent que cette source doit être de l'ordre de 5 tonnes pour expliquer les 13 tonnes qui sont passées à Temple cette année. Notre suivi journalier des concentrations de MES à Temple indique que les travaux de construction de l'écluse de Villeneuve

sur Lot sont responsables d'une remobilisation anthropique importante de sédiment du Lot riche en Cd.

REMERCIEMENTS

La présente étude s'intègre dans le cadre des programmes du GIS ECOBAG, soutenus par l'Agence de l'Eau Adour-Garonne, la région Aquitaine, le CNRS INSUE, le Ministère de la Jeunesse, de l'Éducation Nationale et de la Recherche et le FEDER Aquitain.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Asper V.L., 1988, A review of the sediment trap technique. *MTS Journal*, 21: 18-25.
- Audry S. 2003, Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, France.
- Audry S., Schäfer J, Blanc G., Veschambre S. and Jouanneau J.M. 2003, A 40+ years record of the polymetallic pollution of the Lot River system, France. EGS-AGU-EUG Joint Assembly, 6-11 April 2003, Nice, France.
- Audry S., Blanc G. and Schäfer J. 2004a, Cadmium fluxes in the Lot-Garonne River system (France) – temporal variability and empiric model. *The Science of the Total Environment*, 319, 197–213.
- Audry S., Schäfer J. et Blanc G. 2004b, Anthropogenic components on Heavy metal budgets (Cd, Zn, Cu and Pb) in the Lot-Garonne fluvial system (France) *Appl. Geochem.*, 19, 769–786.
- Blanc G., Lapaquellerie Y., Maillet N., Anschutz P., Latouche C. & Buat-Menard P., 1998, Temporal and spatial dynamics of the cadmium pollution within the Lot-Garonne fluvial system (France). *8th SETAC-Europe Congress* – Bordeaux 14 avril – 18 avril 1998.
- Blanc G., Lapaquellerie Y., Maillet N. & Anschutz P., 1999, A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France). *Hydrobiologia*, 410: 331-341.
- Blanc G., Schäfer J., Lapaquellerie Y., Maillet N., Bossy C. & Lavaux G., 2002, Géochimie de Cd, Zn, Pb, Cu et Hg dans les marais Nord-Médoc (GIS-ECOBAG). *Final Scientific and Technical Report*, 6-41.
- Bonté Ph., Mouchel J.M., Thomas A.J., Le Cloarec M.F., Dumoulin J.M., Sogon S. & Tessier L., 2000, Buffering of suspended sediment transport in lowland river during low water stages: quantification in river Seine using environmental radionuclides. *Acta Geologica Hispanica*; 35: 339-355.
- 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., Chiffolleau J.F., Gonzalez J.L., Lazure P., Auger D. & Truquet I., 2000, Influence of the Gironde estuary outputs on cadmium concentrations in the coastal waters: consequences on the Marenne-Oléron bay (France). *Oceanologica Acta*, 23: 745-757.
- Bricker O.P. & Jones B.F., 1995, Main factors affecting the composition of the natural waters. In: *Trace elements in Natural Waters*; Eds Salbu B. & Steinnes E.; CRC Press, pp. 1-20.
- Coyne A., Hurtrez J.E., Schäfer J., Etcheber H. and Blanc G. 2003, How does sampling frequency control accuracy of fluvial suspended particulate matter flux estimates? EGS-AGU-EUG Joint Assembly, 6-11 April 2003, Nice, France.
- Coyne A., Schäfer J., Hurtrez J.E., Dumas J., Etcheber H. and Blanc G.: Sampling frequency and accuracy of SPM flux estimates in two contrasted drainage basins. *Sci. Tot. Environ.*, (soumis sept 2003).
- Dryssen D. & Wedborg M., 1980, Major and minor elements, chemical speciation in estuarine waters. In: *Chemistry*

- and Biogeochemistry of estuaries*. Eds Olausson E. & Cato I., Wiley & Sons, pp. 71-121.
- Duinker J.C., Nolting R.F. & Van der Sloot H.A., 1979, The determination of suspended metals in coastal waters by different sampling and processing techniques (filtration, centrifugation). *Netherlands J. of Sea Research*, 13(2): 282-297.
- Etcheber H. & Jouanneau J.M., 1980, Comparison of the different methods for the recovery of suspended matter from estuarine waters: Deposition, filtration and centrifugation; Consequences for the determination of some heavy metals. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 11: 701-707.
- Fergusson J.E., 1990, Heavy elements in the environment. In: *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental impact and Health Effects*. Pergamon Press, pp. 143-166.
- Gardner W.D., 1980, Field assessment of particle trap: a laboratory evaluation. *Journal of Marine Research*, 38: 17-39
- Jouanneau J.M., Boutier B., Chiffolleau J.F., Latouche C. & Phillips I., 1990, Cadmium in the Gironde fluvioestuarine system: behaviour and flow. *Science of the Total Environment*, 97/98: 465-469.
- Jouanneau J.M., Lapaquellerie Y. & Latouche C., 1993. Origin and pathways of Cd contamination in the Gironde estuary, Garonne river and tributaries. In: *Environment contamination*, J.P. Vernet (ed.), Elsevier: 373-389.
- Juste C., Chassin P., Gomez A., Linères M. & Mocquot B., 1995. Les micropolluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épurations urbaines. Convention ADEME: INRA, 209 p.
- Kelderman P., Kassie D.B., Bijlsma M., Okonkwo L.C. & Doppenberg A., 1998, Effect of external shipping traffic on the transport of polluted sediments into the inner city of Delft (The Netherlands). *Water Science and Technology*, 37(6-7): 63-70.
- Kraepiel A.M.L., Chiffolleau J.F., Martin J.M. & Morel F.M.M., 1997, Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61: 1421-1436.
- Lapaquellerie Y., Maillet N., Latouche C. & Jouanneau J.M., 1991, 1992, 1993, 1994, Suivi de l'évolution des flux de Cadmium dans le Lot et la Garonne. *Technical report*, Agence de l'Eau Adour-Garonne, Toulouse, France.
- Lapaquellerie Y., Maillet N. & Latouche C., 1995, Suivi de l'évolution des flux de Cadmium dans le Lot et la Garonne. *Technical report*, Agence de l'Eau Adour-Garonne, Toulouse, France.
- Lapaquellerie Y., Maillet N. & Latouche C., 1996a, Suivi de l'évolution des flux de Cadmium dans le Lot et la Garonne. *Technical report*, Agence de l'Eau Adour-Garonne, Toulouse, France.
- Lapaquellerie Y., Jouanneau J.M., Maillet N. & Latouche C., 1996b, Pollution en cadmium des sédiments du Lot (France) et calcul du stock de polluant. *Environ. Technol.*, 16: 1145-1154.
- Lapaquellerie Y., Maillet N. & Latouche C., 1997, Suivi de l'évolution des flux de Cadmium dans le Lot et la Garonne. *Technical report*, Agence de l'Eau Adour-Garonne, Toulouse, France.
- Lapaquellerie Y., Maillet N. & Blanc G., 1998, Suivi de l'évolution des flux de cadmium dans le Lot et la Garonne. *Technical report*, Agence de l'Eau Adour-Garonne, Toulouse, France.
- Lapaquellerie Y., Maillet N., Schäfer J. & Blanc G., 1999, Suivi de l'évolution des flux de cadmium dans le Lot et la Garonne. *Technical report*, Agence de l'Eau Adour-Garonne, Toulouse, France.
- Lapaquellerie Y., Maillet N., Schäfer J. & Blanc G., 2000, Etude comparative de deux méthodes de récupération des MES : Pièges à particules et pompage-centrifugation. *Technical report*, Agence de l'Eau Adour-Garonne, Toulouse, France.

- Latouche C., 1988, La pollution en cadmium de l'Estuaire de la Gironde, *Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine*. 44: 15-21.
- Latouche C., 1992, La pollution par le cadmium des huîtres sauvages de l'Estuaire de la Gironde. Origine. Mécanismes responsables de la fixation du cadmium. *Ichthyophysiologica Acta*. 15: 139-152.
- Maneux E., Dumas J., Clément O., Veyssy E., Etcheber H. & Rimmelin P., 1999, Assessment of suspended matters inputs to the oceans by small mountainous coastal rivers: Case of the Bay of Biscay. *C.R. Acad. Sci.*, Paris, série IIa, 329: 413-420.
- Martin J.M. & Whitfield M., 1983, The significance of the river input of chemical elements to the oceans. In: *Trace metals in Sea Water*, C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton & E.D. Goldberg (Editors), Plenum, New-York: pp. 265-296.
- Massio J.C., 1976, Facteurs d'évolution des matières en suspension minérales et organiques dans les eaux du Lot. Thèse Université P. Sabatier, Toulouse : 135 pp.
- Meybeck M., 1992, Etablissement des flux polluants. Final technical report, Agence de l'Eau Adour-Garonne, Toulouse, France.
- Meybeck M., Pasco A. & Ragu A., 1996, Evaluation des flux polluants dans les eaux superficielles. Etude Interagence de l'eau – Ministère de l'Environnement, 3 tomes.
- Michel P., Boutier B. & Chiffolleau J.F., 2000, Net fluxes of dissolved As, Cd, Cu, Zn, N and P from the Gironde Estuary (France): seasonal variations and trends. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 51: 451-462.
- Nagy-Breitenstein G., 1993, Analyse quantifiée de l'évolution hydro-morphologique séculaire de l'estuaire amont de la Gironde. Ph.D. Thesis: 193 pp. ; Université Bordeaux 1, France.
- Patterson C., Settle D. & Glover B., 1976, Analysis of lead in polluted coastal seawater. *Marine Chemistry*, 4: 305-319.
- Probst J.L. & Tardy Y., 1985, Fluctuations hydroclimatiques du Bassin d'Aquitaine au cours des 70 dernières années. *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn.* 26: 61-77.
- Robert S. 2003, Bilan géochimique des éléments traces métalliques dans l'estuaire de la Gironde. Réactivité interne et anthropisation. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, France.
- Robert S., Blanc G., Schäfer J., Abril G. & Lavaux G., 2004, Metal mobilisation in the fluid Mud of the Gironde Estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry*, 87, 1-13.
- Roux M. & Simonet F., 1987, Pollutions accidentelles du Lot : Flux polluant. *Revue de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne*. 34: 7-9.
- Schäfer J., Lapaquellerie Y., Maillet N., G. Lavaux, C. Bossy & Blanc G., 2000a, Suivi de l'évolution des flux de cadmium dans le Lot et la Garonne. Technical report, Agence de l'Eau Adour-Garonne, Toulouse, France.
- Schäfer J., Blanc G., Lapaquellerie Y., Maillet N., Maneux H. & Etcheber H., 2002, Ten-Year-Observation of the Gironde Fluvial System: Fluxes of Suspended Matter, Particulate Organic Carbon and Cadmium. *Mar. Chem.* 79: 229-242.
- 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. Tot. Environ.*, 298: 103-118.
- Siegel F.R., 1985, In-situ recovery of suspended sediments from streams. *J. Geol. Education*, 33: 132-3.
- Walling D.E. & Webb D.W., 1985, Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers. *Mar. Poll. Bull.*, 16: 488-492.