

Nouveau modèle analytique pour une meilleure estimation des flux nets annuels en métaux dissous. Cas du cadmium dans l'estuaire de la Gironde

New computation for a better estimation of the annual dissolved metal net fluxes. The case of the cadmium in the Gironde estuary

F. Pougnet¹, G. Blanc^{1,a}, E. Mulamba-Guilhemat^{2,b}, A. Coynel¹, T. Gil-Diaz¹, C. Bossy¹, E. Strady^{3,b}, J. Schäfer¹

¹ UMR 5805 EPOC, Université Bordeaux/CNRS, Allée Geoffroy Saint Hilaire Bat B18N, CS 50023, 33615 Pessac Cedex, France gerard.blanc@u-bordeaux.fr

² Onepoint, 28 avenue Léonard de Vinci, 33600 Pessac, France

³ Université de Grenoble Alpes, CNRS, IRD, Grenoble INP, IGE, 38000 Grenoble, France

Résumé – Malgré d'importants efforts d'aménagement initiés en 1987 et 2007 et la diminution consécutive des émissions issues du bassin versant de la Gironde, les teneurs en cadmium (Cd) présentent dans les huîtres de l'aval de la Gironde restent supérieures à la norme de consommation (5 mg/kg, p.s., CE). Des concentrations en cadmium dissous ont été mesurées dans les eaux de surface collectées dans l'estuaire de la Gironde au cours de neuf campagnes océanographiques (2014–2015). Les concentrations théoriques en cadmium dissous (Cd_d^0) et les flux nets journaliers de Cd_d ont été obtenus, selon la méthode de Boyle. Ils confirment une diminution de la pollution en Cd par paliers décennaux, correspondant à celle observée dans les huîtres girondines grâce au réseau national de surveillance des contaminants prioritaires. Cette observation invalidant les précédentes méthodes d'estimation des flux nets annuels, nous proposons un modèle empirique original appliqué aux quatre dernières décennies et basé sur quatre fonctions exponentielles tronquées. Chaque fonction est représentative d'une situation distincte de la pollution du bassin versant relative aux principaux processus de remédiation entrepris au cours des quatre dernières décennies. Les résultats nous ont permis de proposer un abaque de quantification des flux nets annuels de Cd_d utilisant uniquement les données de débit moyen annuel. Ainsi, cette étude démontre l'efficacité de la géochimie de terrain pour obtenir une meilleure quantification de l'exportation de polluants dissous et biodisponibles, des bassins continentaux vers l'océan côtier.

Mots-clés – estuaire, cadmium dissous, modélisation, flux nets

^a Auteur à joindre

^b Auteur actuelle

Abstract – Despite major management efforts initiated in 1987 and 2007 and decreasing emissions in the Gironde watershed, cadmium (Cd) levels in oysters from the downstream Gironde estuary are still higher to the consumption limit (5 mg/kg, dw, EC). Dissolved Cd concentrations were measured in surface water collected in the Gironde estuary during nine cruises (2014–2015). The obtained theoretical (Cd_d^0) concentrations and the daily net Cd_d fluxes, using the Boyle's method, confirm a decadal stepping decrease of the Cd pollution corresponding to that observed in the oysters from the long term national monitoring for priority contaminants at the estuary mouth. As this observation invalidates the previous estimating methods for estimating annual net Cd_d fluxes, we propose an original empirical model applicable for the four last decades. This model is based on four exponential functions with defined boundaries for low water discharges. Each of them is representative of one distinct situation of Cd pollution in the watershed relative to major remediation processes implemented in the last four decades. These results allow to develop a direct estimation of the annual net Cd_d fluxes only based on the data of the annual mean discharge. Thus, this study demonstrates the strength of the field research in geochemistry to obtain a better quantification of the exportation of dissolved bioavailable pollutants from the continental watersheds to the coastal ocean.

Keywords – estuary, dissolved cadmium, computation, net fluxes

1 Introduction

À l'interface continent-océan sont distingués les flux bruts (F_{bruts}), c'est-à-dire les flux entrants dans l'estuaire au point amont de la marée dynamique et les flux nets (F_{nets}), c'est-à-dire les flux exportés dans le domaine marin. Pour un élément non conservatif (influencé par la réactivité estuarienne) comme le cadmium (Cd), ces flux ne sont pas égaux. De plus, la détermination de F_{net} d'un estuaire est plus délicate, principalement en raison de l'inversion des courants (flot/jusant) et du mélange de deux masses d'eau (fluviale/marine).

La quantification de l'exportation en zone côtière des métaux dissous, et notamment du cadmium dissous (Cd_d), utilise la méthode de [Boyle *et al.* \(1974, 1982\)](#) qui permet l'estimation d'un flux net journalier. Cette méthode nécessite l'acquisition au cours d'un cycle de

marée de données de concentrations métalliques dissoutes sur la totalité du gradient de salinité estuarien. Cette acquisition de terrain est seule capable de décrire le comportement non conservatif des métaux dissous dans les eaux intermédiaires et de déterminer la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de dilution résultant du mélange physique entre l'eau de mer et les eaux douces. Selon la méthode de [Boyle *et al.* \(1974\)](#), cette ordonnée à l'origine est la concentration métallique à salinité zéro dont le produit avec le débit de la rivière donne une valeur du flux net journalier (en kg/jour). Toutefois, la justesse des valeurs de F_{nets} dissous annuels métalliques reposent essentiellement sur la connaissance de la variabilité des concentrations métalliques à salinité zéro (C^0) en fonction des débits. Cette variabilité temporelle au sein d'un système estuarien macrotidal comme l'estuaire de la

Gironde introduit une difficulté majeure dans la détermination des flux nets annuels de métaux dissous. Ainsi cette étude propose une méthode de quantification des flux nets annuels de métaux dissous plus précise que celle précédemment publiée (e.g. [Chester, 1990](#); [Dabrin et al., 2009](#)). L'utilisation de la nouvelle méthode de calcul permettra de décrire plus précisément l'évolution des flux nets annuels de cadmium dissous de 1989 à 2017, c'est-à-dire sur la majeure partie de la période de décroissance de la pollution cadmiée en Gironde. L'impact et les modes de la pollution cadmiée en Gironde ont été décrits par les travaux de l'IFREMER (cf. [Boutier et Chiffolleau, 1986](#); [Boutier et al., 1989](#); [Claisse et al., 1992](#); rapports [RNO/ROCCH, 2016](#)) et de nombreuses publications originales (e.g. [Kraepiel et al., 1997](#); [Blanc et al., 1999](#); [Audry et al., 2004a, b](#); [Robert et al., 2004](#); [Audry et al., 2005, 2007a, b](#); [Dabrin et al., 2009, 2014](#); [Larrose et al., 2010](#), [Strady et al., 2011a, b](#)). Ces travaux montrent que trente ans après l'arrêt de la métallurgie du zinc aveyronnaise, cause principale de la pollution cadmiée en Gironde, les teneurs en Cd dans le corps mou des huîtres sauvages girondines restent au dessus de la norme de consommation et celles de Marennes-Oléron ne montrent pas une franche diminution. Ainsi cette pollution reste d'actualité, et une meilleure quantification des flux nets annuels de cadmium dissous ($F_{\text{nets Cd}_d}^{\text{an}}$) est nécessaire pour démontrer la vergence de la résilience de l'écosystème girondin vis-à-vis de cette pollution qui impacte encore la conchyliculture de Marennes-Oléron.

2 Matériels et méthodes

Pour atteindre l'objectif de modélisation analytique des flux nets métalliques, il est impératif d'obtenir un échantillonnage représentatif des situations hydrologiques de l'estuaire (débits d'étiage sévère à forte crue, coefficients de marée de morte et vive eau) sur une période relativement courte pour s'affranchir de facteurs forçant externes (dérive climatique et variation d'activités anthropiques au sein du bassin versant). Pour cela, deux types de programmes d'observations ont été sollicités entre mars 2014 et novembre 2015 ([Tab. 1](#)).

Les eaux estuariennes ont été collectées à l'aide de bouteilles « Niskin » au cours de trois campagnes océanographiques MGTS (Métaux Gironde Transferts et Spéciation) et lors de 6 campagnes océanographiques SOGIR (Service d'Observation de la Gironde de l'OASU, Observatoire Aquitain des Sciences de l'Univers). Les campagnes MGTS ont été réalisées à bord du « Thalia », navire IFREMER (Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer) intégré dans la flotte océanographique française. Les campagnes SOGIR sollicitent le navire « Côtes de la Manche » de la flotte côtière de l'INSU (Institut national des sciences de l'univers). Les campagnes MGTS ont permis un prélèvement dynamique de l'ensemble du gradient de salinité, du point kilométrique 0 (PK 0) à Bordeaux à PK 110 en zone côtière ([Fig. 1](#)). Les campagnes SOGIR ont échantillonné le gradient salin de 15 à 30 à PK 52, PK 67 et PK 86.

Tableau I. Synthèse des missions effectuées sur l'estuaire de la Gironde entre mars 2014 et novembre 2015.**Table 1.** Summary of the hydrological conditions during MGTS and SOGIR cruises between March 2014 and November 2015.

Mission	Date	Débit (m ³ /s)	Coefficient de marée	Conditions hydriques
MGTS 1	mars 2014	1203	93–92	Décrue
MGTS 2	mars 2015	3450	67–79	Crue
SOGIR 1	avril 2015	670	46–47	Débites moyens
SOGIR 2	mai 2015	779	56–60	Débites moyens
SOGIR 3	juin 2015	358	72–72	Étiage
SOGIR 4	juillet 2015	163	84–84	Étiage
SOGIR 5	août 2015	179	67–62	Étiage
MGTS 3	octobre 2015	248	75–85	Étiage
SOGIR 6	novembre 2015	210	61–53	Étiage

Pour s'affranchir des problèmes de contamination parasite, la vaisselle utilisée du prélèvement à l'analyse des métaux dissous est en polypropylène (PP), préalablement nettoyée avec un détergent chauffé (RBS[®]; LABWASH pure) pendant 1 h, puis décontaminée dans un bain d'acide nitrique 10 % (HNO₃, Baker Analysed; $M = 63,01 \text{ g/mol}$) pendant 72 h et rincée soigneusement à l'eau ultra-pure (Milli-Q[®], 18,2 M Ω , Millipore) comme préconisé dans les études antérieures (e.g. Masson *et al.*, 2006; Dabrin *et al.*, 2009; Lanceleur *et al.*, 2011a). Les échantillons d'eau pour l'analyse de cadmium dissous (Cd_d) sont conditionnés par une filtration à 0,2 μm sur filtre seringue ($\varnothing 22 \text{ mm}$) en acétate de cellulose (Sartorius[®]). Les filtrats sont récupérés dans des flacons en PP de 60 ml décontaminés. Les échantillons sont acidifiés à l'HNO₃ (0,5 %, PlasmaPur Ultrex[®]) et conservés à 4 °C jusqu'à analyse. L'analyse de Cd_d a été réalisée sur un ICP-MS Xserie2, Thermo Scientific après une étape de pré-concentration

nécessaire pour s'affranchir des interférences dues à la matrice saline des eaux salines. Cette étape est une extraction liquide/solide utilisant la cartouche DigiSEP Bleu[®] (SCP Science) selon un protocole préalablement établi par Dabrin *et al.* (2009) et Strady *et al.* (2009). La justesse des analyses et le rendement des techniques d'extraction de la matrice saline ont été contrôlés par l'analyse des matériaux de références certifiés : SLEW-3[®] (eaux d'estuaire) et CASS-5[®] (eau de mer côtière). Leur analyse durant cette étude montre une justesse de mesure comprise dans l'incertitude du certifié et un rendement d'extraction de Cd supérieur à 95 % (Tab. II).

3 Résultats

3.1 Les concentrations en cadmium dissous (Cd_d en ng/l)

La distribution des concentrations en Cd_d pour les trois campagnes présente une forme en cloche, avec des maxima de concentrations

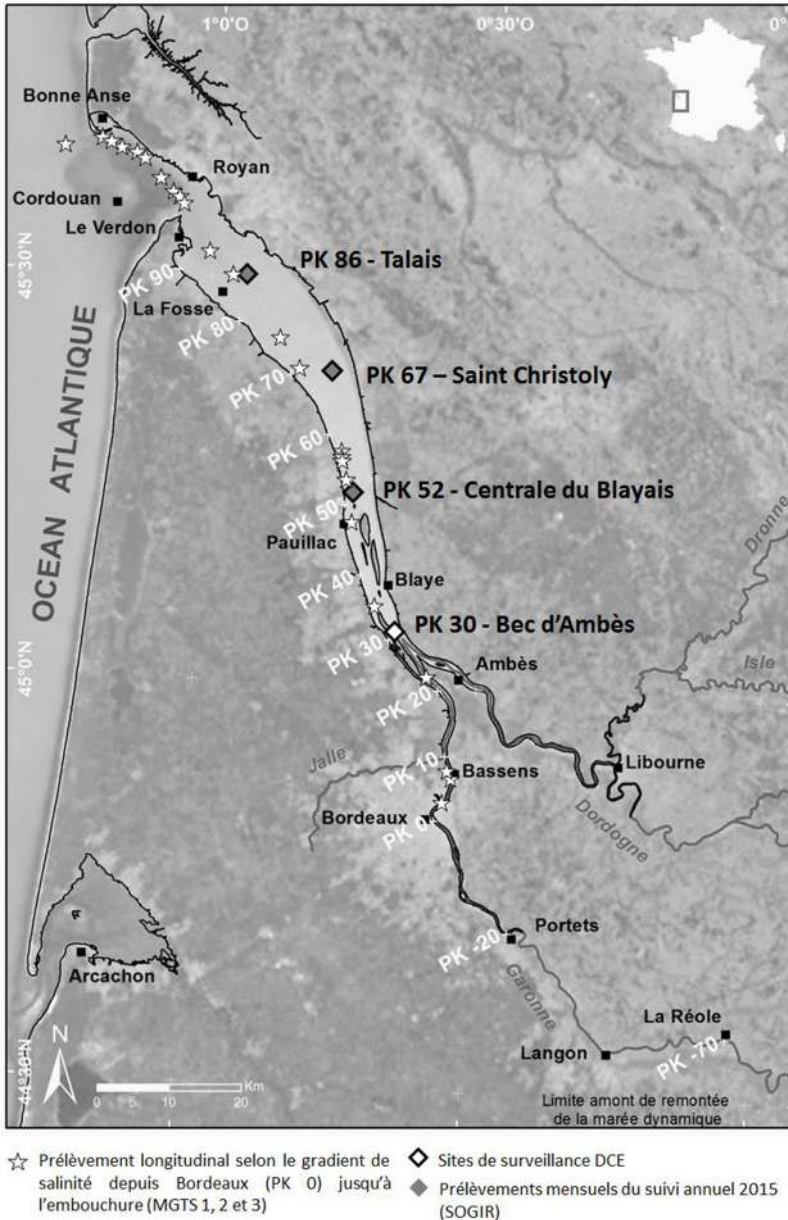


Fig. 1. Carte des sites de prélèvement lors des campagnes MGTS et SOGIR. Les points kilométriques (PK) représentent la distance depuis Bordeaux (PK 0).

Fig. 1. Samples location during MGTS and SOGIR cruises. The kilometric points (PK) measure the distance from Bordeaux (PK 0).

Tableau II. Contrôle qualité et limite de détection (LD) de l'extraction solide/liquide de Cd dissous.
Table 2. Dissolved cadmium concentrations of two certified standards and detection limit (LD).

	CASS-5 (ng/l; n=26)	SLEW-3 (ng/l; n=6)	LD (ng/l; n=22)
Valeur certifiée	21,5 ± 1,8	48 ± 4	
Valeur mesurée	21,0 ± 2,8	47 ± 3	3,2
Rendements	98 %	97 %	

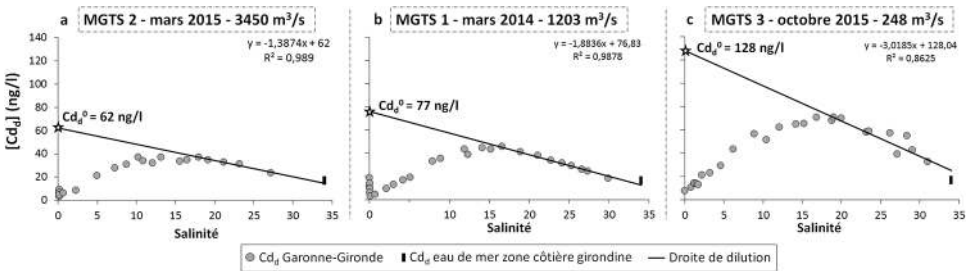


Fig. 2. Distribution des concentrations en Cd_d dans le gradient de salinité pour les trois missions MGTS 1 à 3. Les Cd_d^0 sont déterminées à l'aide des régressions linéaires représentant la dilution des eaux estuariennes par les eaux marines.

Fig. 2. Diagram showing the dissolved cadmium concentrations *versus* the salinity during the MGTS cruises. The linear regressions are applied to obtain the most probable intercept at zero salinity (Cd_d^0) following the method of [Boyle *et al.* \(1974, 1982\)](#).

(Cd_d max), de 37, 46 et 71 ng/l pour respectivement MGTS 2, MGTS 1 et MGTS 3 ([Fig. 2](#)), obtenues pour une gamme de salinité moyenne, variant entre 15 et 20. Au-delà des maxima, les concentrations en Cd_d diminuent linéairement vers l'aval, en suivant la droite de mélange physique avec les eaux marines et tendent vers une valeur comprise entre 15 et 20 ng/l. La valeur de 15 ng/L est déterminée dans les eaux côtières à salinité 33 lors de missions océanographiques réalisées entre 2001 et 2009 en Gironde ([Dabrin *et al.*, 2009](#); [Strady *et al.*, 2011a](#)). La compilation des concentrations de Cd_d mesurées en zone côtière entre 1991 et 2006 donne une valeur de 20 ng/L ([Boutier](#)

[et al., 2000](#); [Blanc *et al.*, 2019](#)). Les valeurs de Cd_d max restent, néanmoins largement en dessous de la Norme de Qualité Environnementale-Moyenne Annuelle (NQE-MA) de 200 ng/l, fixée par la [Directive 2013/39/UE](#) pour les eaux marines ou de transition. Cette NQE-MA ne semble pas applicable à des masses d'eau baignant des zones de conchyliculture, puisque les huîtres sauvages de Gironde restent au dessus de la norme de consommation fixée à 5 mg/kg p.s. par la réglementation (CE) n° 466/2001 du 08/03/2001. Ainsi, le processus naturel d'addition de Cd_d le long du gradient de salinité agit comme une source de Cd_d biodisponible dans les eaux estua-

riennes et dans les eaux côtières durant les périodes de dessalure lors des forts débits hivernaux et printaniers (Strady *et al.*, 2011a).

3.2 Les concentrations théoriques en cadmium dissous à salinité zéro (Cd_d^0 en ng/l) selon la méthode de Boyle *et al.* (1974).

Cette étude confirme le comportement non conservatif, additif de Cd_d qui augmente la biodisponibilité de Cd pour les organismes aquatiques, dans les environnements macrotidaux tels que l'estuaire de la Gironde (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1987; Jouanneau *et al.*, 1990; Kraepiel *et al.*, 1997; Boutier *et al.*, 2000; Michel *et al.*, 2000; Robert *et al.*, 2004; Dabrin *et al.*, 2009), l'Amazone (Boyle *et al.*, 1982), l'estuaire de la Seine (Chiffoleau *et al.*, 1994, 1999, 2001), l'estuaire et le panache du Chang Jiang (Edmond *et al.*, 1985), l'estuaire de la Loire (Boutier *et al.*, 1993). Ces résultats attestent de l'importance du débit hydrique face à l'intensité de l'addition de Cd. En effet, l'addition la plus faible est mesurée en période de crue ($3450 \text{ m}^3/\text{s}$; Fig. 2) et la plus forte en période d'étiage ($248 \text{ m}^3/\text{s}$; Fig. 2). Cette addition différentielle en fonction des débits conditionne la valeur de la concentration de Cd_d à salinité zéro (Cd_d^0). Ainsi les valeurs de Cd_d^0 (ordonnées à l'origine) et la pente des régressions linéaires varient du simple au double entre forte crue et étiage (Fig. 2). Six profils de concentrations correspondant à la dilution de Cd_d dans les gammes de salinité 15 à 35 ont été acquis durant les campagnes SOGIR. Ces missions ont permis la détermination de neuf nouvelles concentrations à

salinité 0 (Cd_d^0), selon la méthode de Boyle et ainsi de compléter et réactualiser la banque de données préexistantes (Tab. III). Les résultats de Cd_d^0 de 36 campagnes, réalisées sur l'estuaire de 1982 à 2015, sont classés dans le tableau III par gamme de débits (étiage, moyen et crue). Les Cd_d^0 estimées en période de crue ($Q > 1000 \text{ m}^3/\text{s}$; pendant ou quelques jours après le passage de la crue) varient de 62 à 504 ng/l . Ces concentrations théoriques sont comprises entre 71 et 1041 ng/l en débit moyen ($500 < Q < 1000 \text{ m}^3/\text{s}$) et entre 128 et 1070 ng/l en étiage ($Q < 500 \text{ m}^3/\text{s}$). Avec des concentrations théoriques comprises entre 62 et 77 ng/l en période de crue, entre 71 et 92 ng/l en période de débit moyen et entre 128 à 217 ng/l en période d'étiage, les Cd_d^0 déterminées avec les données des campagnes MGTS et SOGIR obtenues entre 2014 et 2015 sont les plus faibles depuis 1982. Ainsi, les Cd_d^0 ont diminué ces quatre dernières décennies et il n'y a pas de relation simple entre les Cd_d^0 et les débits journaliers.

4 Discussion

4.1 Les flux nets journaliers en cadmium dissous ($F_{\text{nets}}^j Cd_d$ en kg/j)

Le produit de la concentration théorique (Cd_d^0 en ng/l) par le débit de l'estuaire le jour du prélèvement (Q_j en m^3/s) donne le flux net journalier de cadmium dissous ($F_{\text{nets}}^j Cd_d$ en kg/j). Ici Q_j Gironde est déduit de la somme des Q_j Garonne + Q_j Dordogne + Q_j Isle, les trois principaux tributaires de l'estuaire de la Gironde. Ainsi, la décroissance temporelle des valeurs de Cd_d^0 détermine

Tableau III. Concentrations théoriques Cd_d^0 et flux nets journaliers (F_{net}) estimés pour toutes les missions effectuées sur l'estuaire de la Gironde de 1982 à 2015. Sont reportés les dates, débits hydriques journaliers (Q_j), gammes de salinité utilisées pour la régression linéaire, ainsi que le coefficient de détermination (R^2) et le nombre d'échantillon (n).

Table 3. Summary of the name, dates and mean discharges (Q_j , m^3/s) of the cruises performed in the Gironde estuary between 1982 and 2015. The salinity range used for establishing the linear regressions used to calculate the theoretical Cd_d^0 concentrations at $S=0$. The daily Cd net fluxes estimates (F_{net} , kg/day) are also reported.

Source	Mission	Date	Q_j (m^3/s)	Gamme de salinité	Régression linéaire	Cd_d^0 (ng/l)	n	R^2	F_{net} (kg/j)
				Période de crue					
Boutier <i>et al.</i> (2000)		mai 1991	1028			504			45
Kraepiel <i>et al.</i> (1997)		février 1994	2100			206			37
Michel <i>et al.</i> (2000)	Flugir1	février 1994	1224			119			13
—	Biomet 2	janvier 1998	1530			124			16
Dabrin <i>et al.</i> (2009)	Gimet 2	mars 2001	2040	15–29	$[Cd] = -6,4*[S] + 222$	222	8	0,79	39
—	Gimercad 3	mars 2007	2600	12–26	$[Cd] = -3,8*[S] + 160$	160	4	0,77	36
Strady (2010)	Gimercad 6	avril 2008	2070	21–30	$[Cd] = -1,8*[S] + 93$	93	4	0,88	17
Cette étude	MGTS 1	mars 2014	1203	17–34	$[Cd] = -1,9*[S] + 77$	77	10	0,99	8
—	MGTS 2	mars 2015	3450	18–34	$[Cd] = -1,4*[S] + 62$	62	6	0,99	18
				Période de débit moyen					
Jouanneau <i>et al.</i> (1990)	Intersite3	septembre 1985	600			1041			54
Michel <i>et al.</i> (2000)	Biomet 3	février 1998	830			231			17
Dabrin <i>et al.</i> (2009)	Gimet 3	juin 2001	548	17–32	$[Cd] = -6,4*[S] + 230$	230	6	0,92	11
—	Girox1	février 2002	506	18–32	$[Cd] = -4,5*[S] + 176$	176	9	0,97	8
—	Reagir 3	mai 2005	687	15–30	$[Cd] = -5,7*[S] + 219$	219	6	0,99	13
—	Gimercad 1	mai 2006	705	19–30	$[Cd] = -5,0*[S] + 202$	202	6	0,96	12
Strady (2010)	Gimercad 8	novembre 2008	670	17–28	$[Cd] = -5,5*[S] + 201$	201	6	0,86	12
—	Metogir2	mars 2009	730	18–32	$[Cd] = -4,0*[S] + 158$	158	10	0,93	10
—	SOGIR 1	avril 2015	670	16–34	$[Cd] = -1,6*[S] + 71$	71	6	0,90	4
—	SOGIR 2	mai 2015	779	15–34	$[Cd] = -2,4*[S] + 92$	92	6	0,94	6

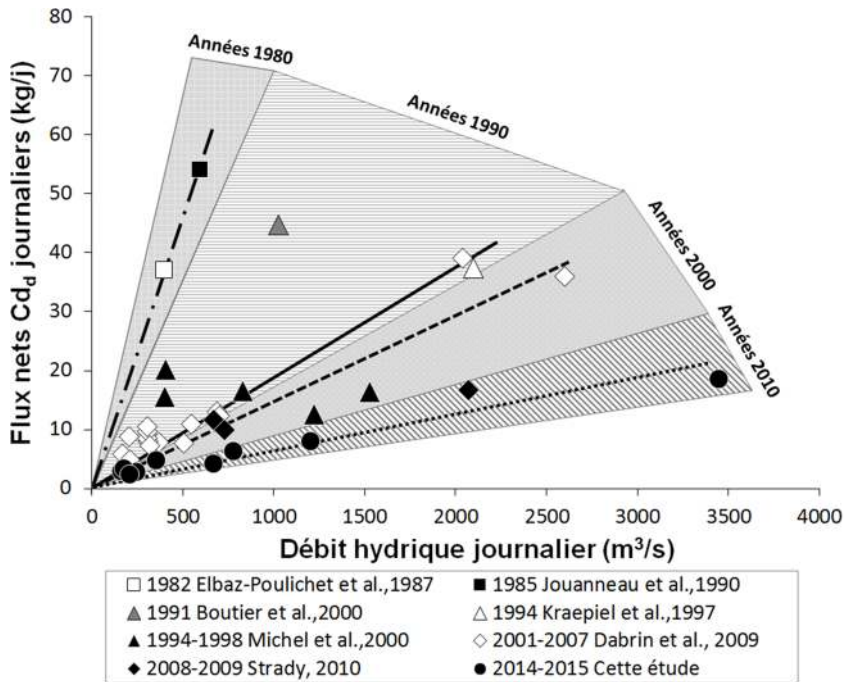


Fig. 3. Flux nets journaliers de cadmium dissous (Cd_d) en fonction des débits hydriques pour toutes les missions effectuées sur l'estuaire de la Gironde entre 1982 et 2015 (d'après [Strady, 2010](#) modifiée).

Fig. 3. Diagram showing daily Cd net fluxes ($kg \cdot day^{-1}$) versus daily discharges (m^3/s) during Gironde estuary cruises from 1982 to 2015 (after [Strady, 2010](#), modified).

une diminution des $F_{nets}^i Cd_d$ depuis 1982 comme préalablement constaté entre 1982 et 2010 par [Strady \(2010\)](#) qui proposait une diminution décennale des $F_{nets}^i Cd_d$ ([Fig. 3](#)).

Les neuf nouvelles valeurs de $F_{nets}^i Cd_d$ acquises confirment cette tendance décennale à la décroissance. Dans les années 2010, un flux de 18 kg/j est obtenu pour un débit supérieur à 3000 m^3/s ([Fig. 3](#)), alors que pour les années 2000 ([Michel et al., 2000](#); [Dabrin et al., 2009](#)), des flux similaires sont constatés pour une gamme de débit proche de 1000 à 2000 m^3/s . Pour les années 1990, des flux de 18 à

20 kg/j sont délivrés pour des débits compris entre 500 et 1000 m^3/s ([Kraepiel et al., 1997](#); [Michel et al., 2000](#)). Entre 1982 et 1992, des flux de 35 à 55 kg/j sont reportés pour des débits proches de ceux précédemment cités ([Elbaz-Poulichet et al., 1987](#); [Jouanneau et al., 1990](#); [Boutier et al., 2000](#)). Cette diminution temporelle des $F_{nets}^i Cd_d$ est à mettre en relation avec les activités métallurgiques du zinc de Viviez en Aveyron qui constitue la principale source de cadmium de l'estuaire de la Gironde ([Latouche, 1988](#); [Blanc et al., 1999](#); [Schäfer et al., 2002](#); [Schäfer et Blanc, 2002](#); [Audry, 2003](#);

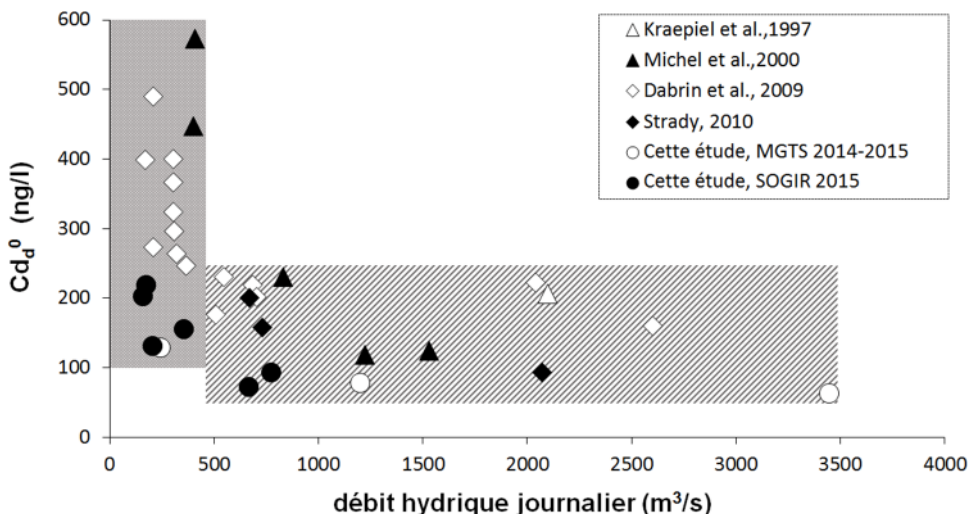


Fig. 4. Compilation des données (1994 à 2015) de concentrations théoriques en cadmium dissous (Cd_d^0) dans l'estuaire de la Gironde en fonction du débit hydrique journalier. Les données de cette étude sont représentées par des cercles noirs et blancs. Le rectangle gris représente la zone $Q_j < 500 \text{ m}^3/\text{s}$ avec des Cd_d^0 comprises entre 100 et 600 ng/l. Le rectangle hachuré représente les Cd_d^0 comprises entre 50 et 250 ng/l pour des débits moyens à forts (d'après Dabrin *et al.*, 2009, modifié).

Fig. 4. Theoretical Cd_d^0 concentrations over the whole range of water discharges recorded for the cruises from 1994 to 2015. Black and white circles correspond to the data of this study (2014–2015). Grey area highlights Cd_d^0 concentrations ranged from 100 to 600 ng/l. Hatched area highlights Cd_d^0 concentrations ranged from 50 to 250 ng/l. (after Dabrin *et al.*, 2009, modified).

Audry *et al.*, 2004a; Blanc *et al.*, 2006). Les séries sédimentaires fluviales et estuariennes ont enregistré l'évolution temporelle de la pollution cadmiée en fonction de l'augmentation de la production industrielle depuis les années 1950, de l'arrêt de la métallurgie en 1987, et de la première étape de remédiation de site industriel finalisée en 1994 (Grousset *et al.*, 1999; Audry *et al.*, 2004c; Larrose *et al.*, 2010). Ainsi, les $F_{\text{nets}}^I Cd_d$ dépendent à la fois des débits hydriques et de la pression anthropique résultant principalement des rejets de Cd industriel du bassin versant de Decazeville. Sachant que le cadmium anthropique est à plus de 98 % transporté dans la rivière

adsorbé sur les particules (Blanc *et al.*, 1999; Schäfer *et al.*, 2002; Schäfer et Blanc, 2002; Audry *et al.*, 2004a) et que ce Cd anthropique est majoritairement libéré et stabilisé en phase dissoute sous-forme de chloro-complexes dans les eaux intermédiaires et marines (Mantoura *et al.*, 1978; Mantoura, 1981; Comans et van Dijk, 1988), il est normal de constater une forte variabilité des Cd_d^0 . La figure 4 montre une forte variabilité des valeurs de Cd_d^0 pour des débits inférieurs à $500 \text{ m}^3/\text{s}$ (étiage) et une plus faible variabilité pour des débits supérieurs à $500 \text{ m}^3/\text{s}$ (débits moyens et crues). Ces variabilités de Cd_d^0 dépendent évidemment des débits

qui déterminent également les apports solides dans l'estuaire mais aussi de la charge en Cd anthropique portée par les particules fluviales. Les temps de résidence des eaux (de 20 à 90 jours) et des particules fluviales (de 20 jours à 3 ans) dans l'estuaire (Casting et Jouanneau, 1979) agissent de façon asynchrone sur l'addition de Cd dissous dans l'estuaire. Ainsi, les valeurs obtenues pour les flux nets journaliers de cadmium dissous dérivent de la diminution de la source fluviale et de la réactivité estuarienne lors de la dilution des particules fluviales dans le gradient de salinité. En conséquence, une transposition des flux nets de Cd_d journaliers en flux annuels sur une base d'extrapolation numérique utilisant les banques de données de débits journaliers est une démarche qui donne des résultats crédibles sur l'estimation moyenne des flux annuels mais qui génèrent de fortes marges d'erreurs. Cette démarche était, cependant, jusqu'à présent la plus performante pour estimer la variabilité interannuelle des flux nets de Cd_d (e.g. Dabrin *et al.*, 2009). Les estimations antérieures des flux nets annuels par simple extrapolation à l'échelle annuelle d'une seule valeur de Cd_d^0 impliquent nécessairement de fortes incertitudes (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1987; Boutier *et al.*, 2000).

4.2 Les flux nets annuels en cadmium dissous ($F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ Cd_d en t/an)

Dans le but d'estimer plus précisément l'export interannuel de Cd_d en zone côtière, nous proposons pour la première fois, une démarche utilisant un modèle empirique analytique de calcul de $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ Cd_d . Le modèle

analytique a été construit en utilisant initialement les données acquises entre 2014 et 2015 qui sont nombreuses dans un temps d'observation suffisamment court pour s'affranchir des variations dues à des facteurs forçant autres que le débit. Ce modèle a été ensuite adapté pour rendre compte de la variabilité des données de Cd_d^0 acquises antérieurement entre 1982 et 2010. Il utilise des techniques mathématiques traditionnelles de type analyse de régression pour développer des équations, incluant des paramètres d'ajustement et décrivant le mieux possible la distribution des données de Cd_d^0 en fonction des débits. La banque de données d'observation semble suffisante pour que les modèles proposés rendent compte des variations saisonnières de débits fluviaux et de la baisse des apports fluviaux de Cd industriel depuis 1982.

La détermination des $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ Cd_d entre 1982 et 2015 s'appuie sur quatre équations de type exponentielles décroissantes tronquées (Fig. 5). Ces équations et leurs paramètres d'ajustement sont reportés dans le tableau IV.

Dans ces paramètres, les variables a et c correspondent aux valeurs de l'ordonnée à l'origine lorsque $y = ae^{bx}$ ou $y = ce^{dx}$, où $y = Cd_d^0$ (concentration théorique à salinité zéro) et $x = Q_j$ (débit hydrique journalier résultant de la sommation des débits des tributaires majeurs de l'estuaire déterminés en amont de la marée dynamique). Les variables b et d sont les vitesses de décroissance relatives de Cd_d^0 par rapport à Q_j . Si $b > d$, cela implique une décroissance de Cd_d^0 pour les faibles débits plus importante que pour

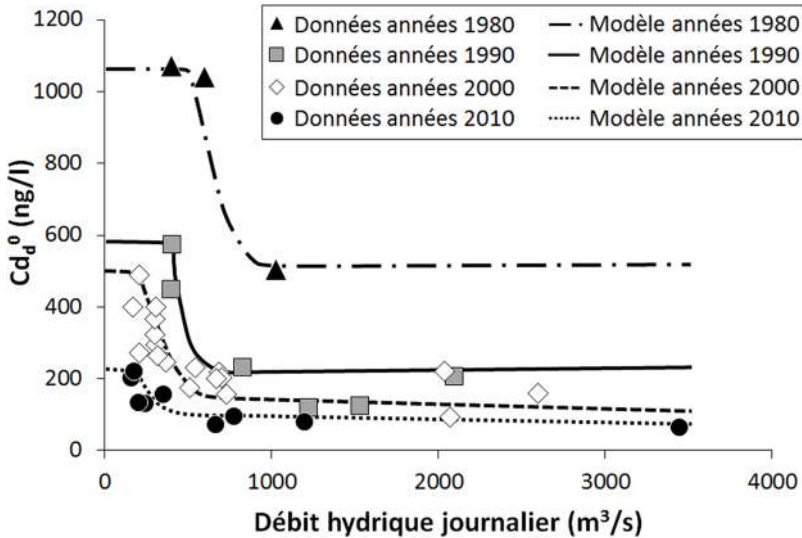


Fig. 5. Diagramme présentant les lignes des fonctions exponentielles tronquées utilisées pour estimer les flux nets annuels de Cd dissous (t/an). Les cercles noirs correspondent aux données acquises en 2014 et 2015.

Fig. 5. Diagram showing lines of the exponential functions with bounds used for estimation of the annual dissolved Cd net fluxes (t/an) over the four earlier decades. Black circles correspond to the data of this study.

Tableau IV. Paramètres d'ajustement et équations utilisées pour estimer les flux nets annuels de cadmium dissous pour les quatre dernières décennies.

Table 4. Fitting parameters and mathematical functions used to estimate the values of the annual net Cd_d fluxes over the last earlier decades.

Décennie	1980 – 1990	1990 – 2000	2000 – 2010	2010 – 2016
Equation	$y = a \cdot \exp(b \cdot (x - u)) + c \cdot \exp(d \cdot (x - u)) + v$	$y = a \cdot \exp(b \cdot x) + c \cdot \exp(d \cdot x)$	$y = a \cdot \exp(b \cdot x) + c \cdot \exp(d \cdot x)$	$y = a \cdot \exp(b \cdot x) + c \cdot \exp(d \cdot x)$
Cd _d ⁰ max	1070	573	490	217
a	136200	86870	1306	445,1
b	-1,50 E-02	-1,40 E-02	-6,01 E-03	-8,77 E-03
c	203,1	201	121,1	98,07
d	2,79 E-05	3,26 E-05	7,59 E-06	-1,47 E-04
u	300	–	–	–
v	250	–	–	–

les hauts débits (Q_j). La sommation des deux exponentielles donne l'équation : $y = ae^{bx} + ce^{dx}$. Cette sommation permet un bon ajustement des données de Cd_d⁰ acquises lors des missions de

cette étude en 2014 et 2015 mais aussi pour celles des années 1990 et 2000. Il est nécessaire d'utiliser 2 équations exponentielles pour représenter les différentes vitesses de décroissance

entre Cd_d^0 et les débits, en deçà et au dessus de $1000 \text{ m}^3/\text{s}$. En effet, une seule équation tirerait les Cd_d^0 vers l'axe X. Ce choix explique la création de modèles empiriques et *à priori* non mécanistiques. Néanmoins, d'un point de vue mécanistique, il existe deux cinétiques différentes pour un seul processus de relargage. En effet, 2 vitesses de décroissances sont nécessaires pour expliquer la désorption de Cd dans l'estuaire, selon le temps de résidence des particules. Exemple : pour de forts Q ($Q > 1000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), la cinétique de désorption est limitée par un temps de résidence des particules plus court par rapport à des conditions d'étiage, impliquant des Cd_d^0 plus faibles et peu variables.

Pour les données plus éparées, acquises antérieurement dans les années 1980, l'obtention du meilleur compromis entre la courbe-modèle et les données nécessite la prise en considération des variables u et v . Bien que le modèle des années 1980 soit basé sur la mesure de 3 points, nous avons choisi de baser son approximation sur la distribution des Cd_d^0 des décennies plus récentes. Ainsi, nous avons privilégié un comportement semblable pour les 4 modèles pour $Q > 1000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Ce choix implique la création de 2 variables « u » et « v » supplémentaires pour les années 1980, justifiant une forme mathématique différente de celles proposées pour les autres décennies. Ces variables sont nécessaires à l'ajustement des équations exponentielles aux forts Cd_d^0 . Par rapport à l'équation précédente, u modifie la valeur de l'abscisse et v celle de l'ordonnée.

Chaque équation correspond à une borne horizontale représentant les quatre valeurs les plus fortes de Cd_d^0 déterminées, respectivement pour chaque décennie et pour $Q_j < 500 \text{ m}^3/\text{s}$ ($Cd_d^0 \text{ max}$; Tab. III). Le choix de l'ajout d'une troncature se justifie car : (i) par définition, l'équation exponentielle tend naturellement vers l'infini pour de faible débit, ce qui ne semble pas être un comportement cohérent d'un point de vue mécanistique ; (ii) des conditions d'étiage extrême n'étant pas représentatives des conditions annuelles de débits sur l'estuaire de la Gironde implique le choix de prendre une valeur constante pour ces faibles débits. De plus, la valeur de cette troncature ne change pas significativement la valeur du flux annuel. En considérant par exemple, des valeurs de Cd_d^0 un ordre de grandeur supérieur à la valeur constante choisie pour le modèle décennal (2010), avec une moyenne de jour d'étiage extrême ($Q < \sim 150 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) de 25 jours à l'année, l'erreur d'estimation sur les flux nets annuels est de l'ordre du 1 %. De plus, la décroissance observée de 1070 à 217 ng/l pour les $Cd_d^0 \text{ max}$ depuis les années 1980 à 2010 témoigne de la diminution de la pollution cadmiée d'un facteur 5. Ce taux de décontamination est comparable à la baisse des concentrations en Cd de 100 à 20 mg/kg p.s. mesuré dans le corps mou des huîtres sauvages au site d'observation Ifremer RNO-ROCCH « La Fosse » localisé en aval de l'estuaire (Fig. 1). Il semble que cette décontamination se fasse par seuils successifs quasi décennaux (Fig. 6) en relation avec les étapes de décontamination du site

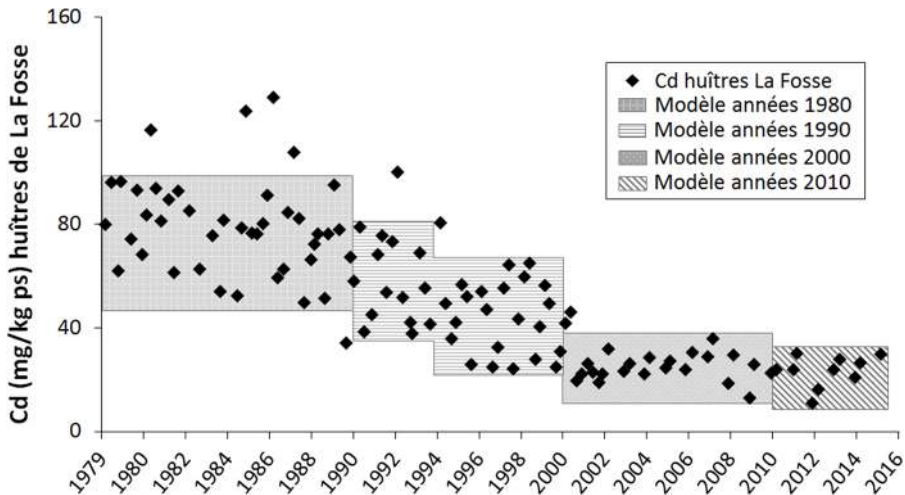


Fig. 6. Concentrations en cadmium (mg/kg p.s.) dans les huîtres creuses (*Crassostrea gigas* ou nouvellement nommée *Magallana Gigas*) du site de surveillance La Fosse sur l’Estuaire de la Gironde entre 1979 et 2016 (d’après données du RNO/ROCCH de l’Ifremer). Les rectangles grisés et hachurés montrent une décroissance de la pollution cadmiée par seuils successifs quasi décennaux qui correspondent aux modèles de flux nets utilisés pour les quatre dernières décades.

Fig. 6. Cadmium concentrations (mg/kg d.w.) of the oysters (*Crassostrea gigas*) from the monitoring “La Fosse” site, downstream Gironde) (after RNO/ROCCH data, Ifremer). Grey and hatched areas show Cd pollution decreases over the four earlier decades and correspond to the four flux models.

métallurgique du Viviez Aveyron (Audry *et al.*, 2004c; Lanceleur *et al.*, 2011a, b).

La figure 6 permet de formuler l’hypothèse qu’une autre relation Cd_d^0 versus débits a pu exister durant la période 1990–1994 correspondant au premier confinement des déchets métallurgiques. En effet, les concentrations en Cd dans le corps mou des huîtres de La Fosse ont chuté d’environ 25 % entre les périodes 1990–1994 et 1995–2000 (Fig. 6). Ainsi pour rendre compte de cette décontamination en Cd entre 1980 et 2016, chaque courbe-modèle a été utilisée pour une seule décennie afin de déterminer les flux de Cd_d nets annuels correspondant ($F_{nets}^{an} Cd_d$). Les valeurs des $F_{nets}^{an} Cd_d$ en t/an sont reportées dans le tableau V et sont présentées dans la figure 7, avec les

valeurs des flux nets précédemment publiées et la variation interannuelle des débits hydriques. Pour la détermination de ces valeurs de $F_{nets}^{an} Cd_d$, il ne semble pas justifié de discuter de la robustesse des modèles empiriques proposés puisque ces derniers sont basés sur l’exploitation d’une banque de données unique issue de l’observation pluriannuelle du milieu naturel associées à des contraintes mathématiques (cf. troncature comme limite imposée) nécessaires à la création des équations. Nos valeurs de $F_{nets}^{an} Cd_d$ déterminées entre 2001 et 2007 sont globalement du même ordre de grandeur que les bornes basses de Dabrin *et al.* (2009). En 1982, la valeur de 14 t/an (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1987) est 30 % inférieure à celles données par le présent modèle alors que celle

Tableau V. Débits moyens annuels (m^3/s) avec les résultats des flux nets annuels et leurs moyennes décennales en Cd_d (t). Les rapports des flux nets annuels (t/an) *versus* flux hydriques annuels (km^3/an) sont aussi reportés pour la période 1982 à 2016 comme des concentrations moyennes pondérées (ng/l).

Table 5. Annual mean discharges (m^3/s) and calculated annual Cd_d net fluxes showing decadal averages (t). Ratios of the annual Cd_d net fluxes (t/an) *versus* the annual discharges (km^3/year) are also reported as average discharge-weighted concentrations (ng/l).

	Débit hydrique annuel moyen (m^3/s)	Flux nets Cd_d (t/an)	Concentrations moyennes pondérées (ng/l)
1982	1016	19,8	620
1983	829	17,1	660
1984	948	18,3	630
1985	881	17,3	620
1986	871	17,3	630
1987	818	16,4	635
1988	1118	21,3	600
1989	518	12,4	760
Moy. décennale années 1980	875	17	620
1990	568	5,34	300
1991	697	5,81	260
1992	1150	8,64	240
1993	863	6,79	250
1994	1305	9,45	230
1995	906	7,31	260
1996	1087	8,40	255
1997	671	5,98	280
1998	789	6,02	240
1999	950	7,32	240
Moy. décennale années 1990	899	7	250
2000	954	4,33	140
2001	941	4,48	150
2002	668	3,58	170
2003	795	3,94	160
2004	910	4,44	155
2005	553	3,27	190
2006	669	3,53	170
2007	698	3,67	170
2008	887	4,22	150
2009	737	4,02	170
Moy. décennale années 2000	781	4	160
2010	789	2,22	89
2011	445	1,51	108
2012	603	1,82	95
2013	1078	2,74	81
2014	939	2,40	81
2015	639	1,88	94
2016	829	2,26	87
Moy. décennale années 2010	760	2	83

de 20,7 t/an en 1985 (Jouanneau *et al.*, 1990) est de 15 % supérieure. Des écarts similaires sont constatés pour l'année 1985 ($F_{\text{net}}^{85} = 11$ t/an; Boutier *et al.*, 2000) et pour l'année 1998

($F_{\text{net}}^{98} = 7,4$ t/an; Michel *et al.*, 2000). Par défaut, cette comparaison valide le concept de décroissance par décade puisque les données antérieures sont entachées de plus fortes marges d'erreur

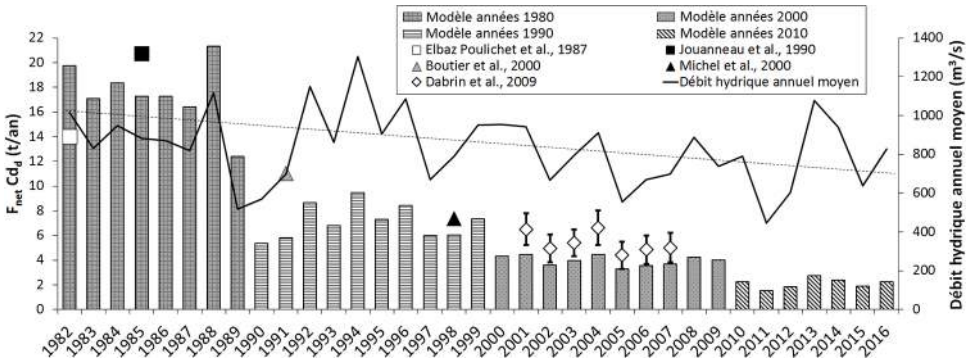


Fig. 7. Les barres grisées et hachurées donnent les variations interannuelles et inter-décennales des flux nets de Cd_d en tonne/an. La variation interannuelle des flux hydriques en m^3/s est également reportée. Les figurés blancs, noirs et gris correspondent aux valeurs des flux nets publiés antérieurement.

Fig. 7. Grey and hatched vertical bars correspond to the annual and decadal variations of dissolved Cd net fluxes (t/an). The black, grey and white symbols correspond to previously published annual Cd_d net flux data. The black line is the annual water discharge (m^3/s) and the dashed line indicates its decreasing trend between 1982 and 2016.

mais que les ordres de grandeur de la décontamination du système girondin entre chaque décennie sont comparables. Toutefois, les valeurs, reportées entre 1990 et 1994 dans la [figure 7](#), sont certainement sous-estimées. En considérant qu'il existe une certaine proportionnalité entre les $F_{nets}^{an} Cd_d$ et les concentrations de Cd accumulées dans le corps mou des huîtres ([Fig. 6](#)), cette sous-estimation pourrait être de l'ordre de 15 à 25%. L'amplitude de baisse générale des débits sur 26 ans est de l'ordre de $200 m^3/s$, dans un contexte de variations interannuelles deux à trois fois supérieures ([Fig. 7](#)). Le bilan hydrique régional inclut toutefois, les précipitations pluviales et nivales, l'évapotranspiration et les prélèvements d'eau pour la culture irriguée. La normalisation de $sF_{nets}^{an} Cd_d$ en t/an par rapport aux débits hydriques annuels en km^3/an donne des concentrations moyennes pondérées (ng/l) qui montrent que les

seuils de décroissance décennale sont conservés ([Tab. V](#)). Ainsi, les variations interannuelles de débits ne peuvent être la seule cause des variations constatées des F_{nets}^{an} de Cd_d . De plus, le changement climatique global et ses conséquences régionales ne constituent pas un facteur forçant significatif sur les F_{nets}^{an} en Cd_d et par extension sur les autres polluants métalliques et organiques.

La tendance générale des F_{nets}^{an} en Cd_d depuis 1982 ([Fig. 7](#)) montre la nette décroissance de l'exportation de Cd_d en zone côtière. En effet, le F_{net}^{an} diminue d'environ de moitié par palier décennal avec une moyenne de $F_{net}^{an} = 17 t/an$ pour les années 1980, $F_{net}^{an} = 7 t/an$ pour les années 1990, $F_{net}^{an} = 4 t/an$ pour les années 2000 et $F_{net}^{an} = 2 t/an$ pour les années 2010 ([Tab. V](#)). L'évolution des F_{net}^{an} de 1982 à 2016 montre ainsi une diminution de l'export de Cd_d par la Gironde d'environ 85%. Ces résultats sont très

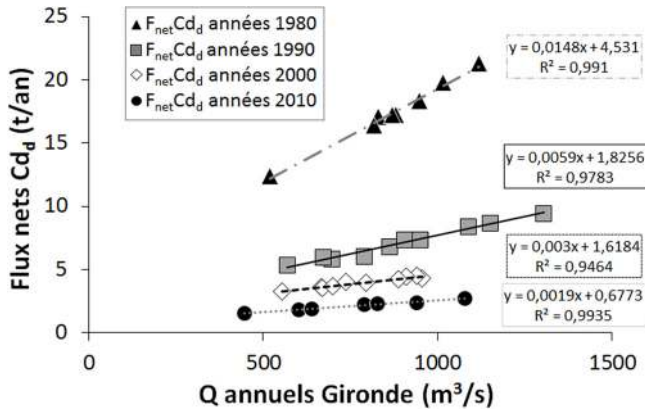


Fig. 8. Diagramme montrant les quatre régressions linéaires servant d'abaques pour l'estimation des flux nets annuels de cadmium dissous (Cd_d) exportés par la Gironde pour les quatre dernières décades.

Fig. 8. Diagram showing the four linear functions used as a chart to estimate of the annual Cd_d net fluxes over the four last decades.

encourageants et montrent que le temps de résilience des systèmes fluviaux et estuariens dépend majoritairement des investissements consentis à la restauration de bassins versants pollués. La diminution par paliers successifs des flux nets en Cd_d en Gironde est principalement due aux deux grandes étapes de travaux de réhabilitation du site métallurgique de Viviez, après l'arrêt en 1987 des activités industrielles de production de zinc. La conséquence majeure de ces deux étapes de confinement des déchets métallurgiques est une forte baisse des apports de Cd à la Gironde *via* le Lot et la Garonne.

Nous devons cependant constater que la dernière réhabilitation (2009–2017) n'a pas permis aux concentrations en Cd des huîtres sauvages de la Gironde de passer en dessous de la norme de consommation. Dans l'attente d'une résilience satisfaisante, l'effort d'observation du ROCCH de l'IFREMER devra être poursuivi.

Concernant l'évolution future des F_{nets}^{an} en Cd_d , les données acquises montrent qu'il existe une relation directe entre les F_{nets}^{an} en Cd_d en t/an et les débits hydriques annuels moyens de la Gironde en m^3/s (Fig. 8). Cette figure montre que les pentes de régression diminuent de 0,006 à 0,003 puis 0,002, respectivement pour les années 1990, 2000 à 2010 en fonction de la baisse de la pression anthropique. Ainsi, en utilisant le modèle issu du traitement des données acquises en 2014–2015, les flux nets en Cd_d pour l'année 2017 est de 1,7 t/an pour un débit moyen annuel de $527 m^3/s$. L'utilisation de cet abaque pour donner dans les prochaines années, les flux nets de Cd_d à partir des seules données de débits moyens annuels de la Gironde sera possible tant que le corps mou des huîtres sauvages montrera des concentrations Cd comparables à celles mesurées depuis 2010 (Fig. 6).

5 Conclusion

Les données de concentrations de cadmium dissous (Cd_d) dans le gradient de salinité estuarien et les concentrations théoriques de Boyle « Cd_d^0 » acquises en Gironde en 2014 et 2015 en fonction des débits hydriques, ont permis de proposer pour la première fois un modèle empirique analytique pour calculer plus précisément des flux nets annuels de cadmium dissous. Ce modèle a été étendu à la banque de données préexistantes pluri-décennales des « Cd_d^0 ». Ainsi, la variation interannuelle des flux nets de Cd_d sur les 30 dernières années, proposée dans cette étude intègre les variations des concentrations de Boyle en fonction des débits hydriques, des coefficients de marée et de la diminution par paliers décennaux de la pollution cadmiée. Les flux nets annuels de Cd_d déterminés pour les années 2014 et 2015 sont les plus faibles depuis 30 ans. Ces nouvelles données montrent qu'entre les années 1980 et 2010, les flux de Cd_d exportés à la mer sous forme dissoute dans les années 2010 seraient huit fois plus faibles que ceux exportés dans les années 1980. Toutefois, la baisse de la pollution cadmiée dans le corps mou des huîtres sauvages de la Gironde n'est que d'un facteur cinq (RNO/ROCCH, 2016). Ce nouveau modèle confirme une diminution de l'export net de Cd dissous malgré des variations liées à des conditions de marée et de débits extrêmes ou aux travaux d'aménagement du bassin versant du Lot. Ce modèle valide les effets positifs de la réduction de la source métallurgique

suite aux plans de remédiation réalisés sur le site émetteur majoritaire industriel. Cependant, les émissions de Cd dans le bassin de la Garonne semblent encore trop importantes pour constater une résilience acceptable d'un point de vue sanitaire, de la pollution des huîtres en Gironde. Ce nouveau modèle montre également les limites des modèles numériques précédemment conçus par l'insuffisance de données de terrain et les limites des nombreuses tentatives de calcul de flux sur la base de données de terrain non représentatives des transferts de masse spécifiques du bassin versant étudié. De plus, ce nouveau modèle a permis de proposer un abaque estimant les valeurs futures du flux annuel de cadmium dissous exporté à l'océan en utilisant uniquement les données de débit hydrique annuel des principaux tributaires de l'estuaire de la Gironde. Le lien établi dans cette étude entre la diminution par paliers temporels, des flux nets et des concentrations en Cd en mg/kg p.s. dans le corps mou des huîtres sauvages projette la validité future de l'abaque proposé, jusqu'à la constatation d'un nouveau seuil dégressif des concentrations en Cd des huîtres de La Fosse (site aval Gironde, réseau RNO-ROCCH de l'Ifremer). Lorsqu'un nouveau seuil sera constaté, il deviendra indispensable de programmer de nouvelles missions océanographiques de prélèvements afin de proposer une nouvelle équation analytique pour déterminer les flux annuels. Au-delà de la diminution des apports de contaminants par la source principale et des effets d'un changement éventuel de régimes hydriques de la

Garonne dû à des causes climatiques et/ou d'exploitation trop forte de la ressource en eau, les flux nets de Cd_d sont aussi fonction de l'amplitude de l'addition dans le gradient de salinité estuarien. Des investigations portant sur des modifications des réactions de sorption de Cd, seront nécessaires pour quantifier plus précisément la dépollution de l'estuaire en Cd mais aussi pour étudier les variations de la dynamique estuarienne d'autres polluants métalliques et organiques en fonction de cette dépollution.

REMERCIEMENTS

Cette étude a été financée par l'Agence de l'Eau Adour Garonne et nous tenons à remercier Jean Pierre Rebillard, Chef de Service Département Connaissance et Système d'Information. Cette étude a reçu le soutien de la Flotte Scientifique Nationale (INSU) et du FEDER *via* les programmes européens de la Région Aquitaine.

RÉFÉRENCES

- Audry S., 2003. Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde, 413 p. *Thèse de Doctorat*. Université de Bordeaux 1.
- Audry S., Blanc G. & Schäfer J., 2004a. Cadmium transport in the Lot-Garonne river system (France) – temporal variability and a model for flux estimation, *Sci. Total Environ.* 319: 197–213.
- Audry S., Blanc G. & Schäfer J., 2004a. Cadmium transport in the Lot-Garonne River system (France) – temporal variability and a model for flux estimation, *Sci. Total Environ.* 319: 197–213.
- Audry S., Schäfer J., Blanc G., Bossy C. & Lavaux G., 2004b. Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France), *Appl. Geochem.* 19: 769–786.
- Audry S., Schäfer J., Blanc G. & Jouanneau J.-M., 2004c. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot river reservoirs (France), *Environ. Pollut.* 132: 413–426.
- Audry S., Blanc G. & Schäfer J., 2005. The impact of sulphide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs into the Lot-Garonne fluvial system (France), *Appl. Geochem.* 20: 919–931.
- Audry S., Blanc G., Schäfer J., Guérin F., Masson M. & Robert S., 2007a. Budgets of Mn, Cd and Cu in the macrotidal Gironde estuary (SW France), *Mar. Chem.* 107: 433–448.
- Audry S., Blanc G., Schäfer J. & Robert S., 2007b. Effect of estuarine sediment resuspension on early diagenesis, sulfide oxidation and dissolved molybdenum and uranium distribution in the Gironde estuary, France, *Chem. Geol.* 238: 149–167.
- Blanc G., Lapaquellerie Y., Maillet N. & Anschutz P., 1999. A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France). In: *Man and River Systems*, pp. 331–341. Springer.
- Blanc G., Schäfer J., Audry S., Bossy C., Lavaux G. & Lissalde J.P., 2006. Le cadmium dans le Lot et la Garonne: sources et transport. *Hydroéco. Appl.* 15: 19–41.
- Blanc G., Schäfer J., Coynel A., Bossy C. & Dutruch L., 2019. La contamination métallique de l'estuaire de la Gironde. Dans : « *Estuaire de la Gironde : état des lieux d'un écosystème sous pression, fragile et vulnérable* » Livre blanc de l'estuaire, TH2, Chap.1. Pessac: PUB (Presse Universitaire de Bordeaux) .

- Boyle E.A., Husted S.S. & Grant B., 1982. The chemical mass balance of the amazon plume-II. Copper, nickel, and cadmium, *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 29: 1355–1364.
- Boyle E., Collier R., Dengler A., Edmond J., Ng A. & Stallard R., 1974. On the chemical mass-balance in estuaries, *Geochim. Cosmochim. Acta* 38: 1719–1728.
- Boutier B. & Chiffolleau J.-F., 1986. La contamination par le cadmium en Gironde et son extension sur le plateau continental (N° DERO-86.12-MR). Direction de l'Environnement et des Recherches Océaniques. Plouzané : Département Milieu et Ressources.
- Boutier B., Chiffolleau J.-F., Jouanneau J.-M., Latouche C. & Philipps I., 1989. La contamination de la Gironde par le cadmium : origine, extension, importance (Rapport scientifiques et techniques de l'IFREMER N° 14–1989).
- Boutier B., Chiffolleau J.-F., Auger D. & Truquet I. 1993. Influence of the Loire River on dissolved lead and cadmium concentrations in coastal waters of Brittany, *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 36: 133–145.
- Boutier B., Chiffolleau J.-F., Gonzalez J.-L., Lazure P., Auger D. & Truquet I., 2000. Influence of the Gironde estuary outputs on cadmium concentrations in the waters: Consequences on the Marennes-Oléron bay (France), *Oceanol. Acta* 23: 745–757.
- Castaing P. & Jouanneau J., 1979. Temps de résidence des eaux et des suspensions dans l'estuaire de la Gironde, *J. Rech. Océan.* IV: 41–52.
- Chester R., 1990. *The transport of material to the oceans: Relative flux magnitudes*, *Mar. Geochem*, pp. 149–191. London: Springer, Academic Division of Unwin Hyman Ltd.
- Chiffolleau J.-F., Auger D. & Chartier E., 1999. Fluxes of selected trace metals from the Seine estuary to the eastern English channel during the period August 1994 to July 1995, *Cont. Shelf Res.* 19: 2063–2082.
- Chiffolleau J.-F., Cossa D., Auger D. & Truquet I., 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime, *Mar. Chem.* 47: 145–158.
- Chiffolleau J.-F., Auger D., Chartier E., Michel P., Truquet I., Ficht A., Gonzalez J.-L. & Romana L.-A. 2001. Spatiotemporal changes in cadmium contamination in the Seine estuary (France), *Estuaries* 24: 1029–1040.
- Claisse D., Joanny M. & Quintin J.-Y., 1992. Le réseau national d'observation de la qualité du milieu marin (RNO), *Analisis: M19–M22*.
- Comans R.N. & van Dijk C.P., 1988. Role of complexation processes in cadmium mobilization during estuarine mixing, *Nature* 336: 151–154.
- 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.
- Dabrin A., Schäfer J., Bertrand O., Masson M. & Blanc G., 2014. Origin of suspended matter and sediment inferred from the residual metal fraction: Application to the Marennes Oleron Bay, France, *Cont. Shelf Res.* 72: 119–130.
- Directive 2013/39/UE du Parlement Européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.

- Edmond J.M., Spivack A., Grant B.C., Ming-Hui H., Zexiam C., Sung C. & Xiushau Z., 1985. Chemical dynamics of the Changjiang estuary, *Cont. Shelf Res.* 4: 17–36.
- Elbaz-Poulichet F., Martin J., Huang W. & Zhu J., 1987. Dissolved Cd behaviour in some selected French and Chinese estuaries. Consequences on Cd supply to the ocean, *Mar. Chem.* 22: 125–136.
- 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.
- Jouanneau J.M., Boutier B., Chiffoleau J.-F., Latouche C. & Philipps I., 1990. Cadmium in the Gironde fluvioestuarine system: Behaviour and flow, *Sci. Total Environ.* 97: 465–479.
- Kraepiel A.M., Chiffoleau J.-F., Martin J.-M. & Morel F.M., 1997. Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: 1421–1436.
- Lanceleur L., Schäfer J., Bossy C., Coynel A., Larrose A., Masson M. & Blanc G., 2011a. Silver fluxes to the Gironde estuary—Eleven years (1999–2009) of monitoring at the watershed scale, *Appl. Geochem.* 26: 797–808.
- Lanceleur L., Schäfer J., Chiffoleau J.F., Audry S., Auger D., Renault S., Baudrimont M. & Blanc G., 2011b. Long-term (30 years) records and relationships of cadmium and silver contamination in sediment and oysters from the Gironde fluvial-estuarine continuum, *Chemosphere* 85: 1299–1305.
- 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, *Appl. Geochem.* 25: 1912–1923.
- Latouche C., 1988. Cadmium pollution in the Gironde estuary, *Bull. L'Institut Géologique Bassin D'Aquitaine Bordx* 44: 15–21.
- Mantoura R., 1981. Organo-metallic interactions in natural waters, *Elsevier Oceanogr. Ser.* 31: 179–223.
- Mantoura R., Dickson A. & Riley J., 1978. The complexation of metals with humic materials in natural waters, *Estuar. Coast. Mar. Sci.* 6: 387–408.
- 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.
- 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, *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 51: 451–462.
- RNO/ROCCH, 2016. Qualité du Milieu Marin Littoral Bulletin de la surveillance 2016. Départements : Gironde, Landes, Pyrénées Atlantiques. Océanographie et Dynamique des Ecosystèmes Unité Littoral Laboratoire Environnement Ressources d'Arcachon. Bulletin de surveillance. Juin 2017–ODE/LITTORAL/LERAR/17-004.
- 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., Bossy C., Guérin F., Lapaquellerie Y., Lavaux G., Lissalde J. P., Masson M., Maillet N. & Robert S., 2002. Budget of the metal inputs into the

- Gironde estuary: Cd desorption process in the salinity gradient (Bilan des apports métalliques à l'estuaire de la Gironde: processus de désorption de cadmium dans le gradient de salinité), *Final Sci. Rep. Liteau Program*.
- Strady E., 2010. Mécanismes biogéochimiques de la contamination des huîtres *Crassostrea gigas* en Cadmium en baie de Marennes Oléron, 251p. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux 1.
- 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), *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 83: 550–560.
- Strady E., Blanc G., Baudrimont M., Schäfer J., Robert S. & Lafon V., 2011a. Roles of regional hydrodynamic and trophic contamination in cadmium bioaccumulation by Pacific oysters in the Marennes-Oléron Bay (France), *Chemosphere* 84: 80–90.
- Strady E., Kervella S., Blanc G., Robert S., Stanisière J.Y., Coynel A. & Schäfer J., 2011b. Spatial and temporal variations in trace metal concentrations in surface sediments of the Marennes Oléron Bay. Relation to hydrodynamic forcing, *Cont. Shelf Res.* 31: 997–1007.