

N° d'ordre : 2703

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

Ecole Doctorale Sciences du Vivant,
Géosciences, Sciences de l'Environnement

Par M^r **Stéphane AUDRY**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Biogéochimie de l'Environnement

Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde

Soutenue le : 1^{er} Octobre 2003

Après avis de :

M. **Hubert Bril**, Professeur, Université de Limoges

M. **Bernard Dupré**, Directeur de Recherche CNRS, Université Toulouse III

Devant la commission d'examen formée de :

M. **Olivier Atteia**, Professeur, Université Bordeaux III

M. **Gérard Blanc**, Professeur, Université Bordeaux I

M. **Jacques Boulègue**, Professeur, Université Paris VI

M. **Hubert Bril**, Professeur, Université de Limoges

M. **Patrick Buat-Menard**, Directeur de Recherche CNRS, Université Bordeaux I

M. **Bernard Dupré**, Directeur de Recherche CNRS, Université Toulouse III

M. **Jörg Schäfer**, Maître de Conférences, Université Bordeaux I

Examineur

Directeur de thèse

Examineur

Rapporteur

Président

Rapporteur

Invité

AVANT-PROPOS

Voilà ! Cette aventure est terminée. Une autre se dessine à l'horizon, encore indistincte mais bien présente.

Un travail de thèse n'est pas un travail solitaire, loin s'en faut, mais le résultat de l'interaction avec une multitude de personnes, apportant chacune ses compétences et ses idées, contribuant à faire avancer le navire vers la destination fixée. Aussi, dans les quelques lignes qui vont suivre, j'aimerais remercier les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail de thèse.

En premier lieu, Gérard Blanc, directeur de cette thèse, qui m'a accueilli au sein de son équipe depuis mon DEA, et qui m'a fait confiance en me proposant ce travail de thèse. Cette thèse ne serait pas ce qu'elle est sans son soutien et son enthousiasme. Merci aussi de m'avoir laissé une grande liberté de choix et de pensée.

Je voudrais remercier Hubert Bril et Bernard Dupré, pour avoir manifesté de l'intérêt pour mon travail et avoir excepté d'en être les rapporteurs. J'aimerais également remercier Olivier Atteia, Jacques Boulègue et Patrick Buat-Menard d'avoir accepté de juger mon travail.

Un grand merci également à Jörg Schäfer pour avoir contribué de façon significative à ce travail, pour sa disponibilité, ses compétences analytiques et son aide précieuse sur le terrain. Merci aussi de m'avoir fait découvrir une si bonne bière (une des meilleures que je connaisse) et un vin blanc non moins excellent.

Je voudrais également remercier Pierre Anschutz pour sa contribution déterminante aux données obtenues à l'aide des électrodes polarographiques et pour avoir, dès le DEA, participé à mon « éducation » géochimique.

La qualité des données présentées dans cette thèse doit beaucoup aux personnes suivantes, auxquelles j'adresse de vifs remerciements pour leur disponibilité : Gilbert Lavaux, qui n'a pas compté son temps pour m'instruire des mystères de ces satanées machines et dont les connaissances analytiques et la rigueur m'ont été d'une aide précieuse ; Gwen Abril, pour l'alcalinité ; Cécile Bossy, pour l'ICP-MS ; Gérard Chabaud, pour la granulométrie laser ; Alexandra Coynel, pour les données de débits ; Hervé Derriennic pour le carbone et le soufre ; Henri Etcheber, pour le COD ; Jean-Marie Jouanneau, pour le ^{210}Pb et le ^{137}Cs ; Michel Leconte et Emmanuelle Lemaire, pour la chlorophylle ; Jean-Pierre Lissalde, pour le soutien logistique ; Robert Rouault et Jean Samuel, à Strasbourg, pour les éléments majeurs et les terres rares.

Enfin, une mention particulière à Noëlle Maillet et Yvon Lapaquellerie pour leur aide inestimable sur le terrain, en particulier ces longues soirées (nuits ?) de pompages sur les bords du Lot, pour le partage de leurs connaissances concernant le Lot et le Riou-Mort, pour toujours savoir choisir les bons restos.

Du côté des « potos », beaucoup de monde à remercier. Car sans eux...

Jérômus Hollandus, pour être présent, même loin là bas dans le plat pays, pour les soirées aux pubs, les week-ends en Dordogne, le squash, et moult choses encore autant futiles qu'indispensables. Bob, Jocolat et Space Worm, pour les soirées à l'appart, les bons moments à la plage et au chalet, et pour toutes les bonnes choses à venir. Anne « la jardinière », pour ton soutien, ta sincérité et pour aimer le vin rouge ; et fait bien attention à ne pas pédaler à coté de ton vélo ! Gwen, pour les électrodes et ton aide sur le terrain, pour les discussions « philosophiques » sur la diagénèse précoce et pour les crises de rires. Fred aka Gaston Lagaffe, pour aimer la BD, l'électro (not alone at last) et pour aimer discuter de choses futiles aussi bien que sérieuses. Seb, pour me faire courir au squash. Vincent, pour arcview, la pétanque et les cocktails. Bruno « petite raie sur le coté », pour la caricature et tes mauvais goûts musicaux. Master Jo, pour les concerts, le Djumbe dans « Amibus et les neurones » et tout le toutim. Junghyun, pour les sushis, le thé ; un jour, je visiterai la Corée. Maxime, pour les barbecues et le ping-pong ; Fred, pour ma défaite au ping-pong. Dorothee, pour les invitations à dîner ; Matthieu (avec 2T), Franck et Tim, pour l'ambiance dans le bureau ; Dr. Flo, pour ton ouverture d'esprit. Sarah, pour toujours gagner au Yatzee. Sophie, pour l'intro et plus encore ; et, non, je n'aime pas la tisane. Cahouette et Ludo, it's all in the family. Les potos, bien qu'éparpillés aux quatre coins (!) du monde, c'est aussi Camille, Bergère et Mouton.

Marie-Christine et Georges, simplement pour être présents.

A mes parents, dont les efforts m'ont permis d'arriver jusque là.

A Karine, pour ta patience, ton soutien, pour tous les bons moments passés, ceux qui restent à venir, et une infinité d'autres belles choses encore...

Sommaire

Introduction générale.....	3
-----------------------------------	----------

CHAPITRE 1 . Éléments traces métalliques (ETM) dans les systèmes fluviaux et analyse de spéciation particulaire... 11	11
--	-----------

1.1. INTRODUCTION.....	11
1.2. LES ETM DANS LES SYSTÈMES FLUVIAUX.....	11
1.2.1. Transferts de matière et hydrosphère	11
<i>i. Les apports géologiques.....</i>	<i>15</i>
<i>ii. Les apports par l'atmosphère</i>	<i>16</i>
<i>iii. La composante biologique</i>	<i>16</i>
<i>iv. La composante anthropique</i>	<i>18</i>
1.2.2. Contrôles biogéochimiques des comportements métalliques dans les systèmes fluviaux.....	19
<i>i. Distinction entre phase dissoute, colloïdale et particulaire</i>	<i>19</i>
<i>ii. Spéciation métallique.....</i>	<i>21</i>
<i>iii. Réactions de surface</i>	<i>21</i>
<i>iv. Les oxydes de fer et de manganèse.....</i>	<i>23</i>
<i>v. La matière organique naturelle</i>	<i>25</i>
<i>vi. Matière organique naturelle et toxicité des ETM.....</i>	<i>26</i>
<i>vii. Surfaces composites.....</i>	<i>27</i>
<i>viii. La diagenèse précoce</i>	<i>29</i>
<i>ix. Conclusions</i>	<i>32</i>
1.3. ANALYSE DE SPÉCIATION DES ETM PARTICULAIRES : CONCEPTS GÉNÉRAUX ET MISE EN ŒUVRE.....	33

1.3.1. Définition	34
1.3.2. Analyse de spéciation des ETM : Pourquoi ?	34
1.3.3. Procédures d'extractions.....	36
<i>i. Principes</i>	<i>36</i>
<i>ii. Diversité des procédures d'extractions</i>	<i>36</i>
<i>iii. Critiques faites aux extractions sélectives</i>	<i>37</i>
<i>iv. Choix de la procédure d'extraction</i>	<i>38</i>
1.4. CONCLUSIONS.....	43

CHAPITRE 2 . Matériels et méthodes 47

2.1. INTRODUCTION : CONTEXTE GÉNÉRAL DE L'ÉTUDE.....	47
2.2. PRÉSENTATION DU LOT ET DE LA GARONNE.....	50
2.2.1. Le Lot	50
<i>i. Hydrologie.....</i>	<i>50</i>
<i>ii. Géologie.....</i>	<i>51</i>
2.2.2. La Garonne	53
2.3. CHOIX ET PRÉSENTATION DES SITES	54
2.3.1. Carottages	54
2.3.2. Suivi saisonnier	57
2.4. CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE.....	60
2.4.1. Carottes sédimentaires	60
<i>i. Carottages</i>	<i>60</i>
<i>ii. Microélectrodes polarographiques.....</i>	<i>62</i>
<i>iii. Échantillonnage et conditionnement</i>	<i>64</i>
2.4.2. Prélèvements ponctuels (suivi saisonnier).....	67
<i>i. Véhicule-laboratoire.....</i>	<i>67</i>
<i>ii. Mesures physicochimiques.....</i>	<i>67</i>
<i>iii. Échantillons d'eau</i>	<i>68</i>
<i>iv. Échantillons de MES.....</i>	<i>69</i>
2.5. MÉTHODES ANALYTIQUES	73
2.5.1. Environnement analytique	73
2.5.2. Fraction solide	73

<i>i. Teneur en eau et porosité</i>	74
<i>ii. Granulométrie</i>	74
<i>iii. Chlorophylle</i>	74
<i>iv. Carbone Organique Particulaire (COP) et Soufre Total (ST)</i>	76
<i>v. Datation des sédiments</i>	77
<i>vi. Éléments majeurs et terres rares (Lanthanides)</i>	78
<i>vii. Protocoles d'extractions sélectives et totale</i>	80
2.5.3. Fraction dissoute	83
<i>i. Carbone Organique Dissous (COD)</i>	83
<i>ii. Alcalinité totale (TAlk)</i>	83
<i>iii. Chlorures (Cl⁻) et sulfates (SO₄²⁻)</i>	84
<i>iv. Sels nutritifs (nitrites, nitrates, ammonium)</i>	84
2.5.4. Dosages des métaux par FAAS et ICP-MS	86
<i>i. Spectrométrie d'Absorption Atomique de Flamme (FAAS)</i>	86
<i>ii. Spectrométrie de masse à plasma couplé (ICP-MS)</i>	87
<i>iii. Validité des résultats et limites de détection</i>	88

CHAPITRE 3 . Flux d'éléments traces métalliques dans le système Lot-Garonne 95

3.1. INTRODUCTION	95
3.2. ARTICLE #1 : CADMIUM TRANSPORT IN THE LOT-GARONNE RIVER SYSTEM (FRANCE) – TEMPORAL VARIABILITY AND A MODEL FOR FLUX ESTIMATION	96
3.2.1. Résumé des principaux résultats	96
3.3. ARTICLE #2 : ANTHROPOGENIC COMPONENTS OF HEAVY METAL (CD, ZN, CU, PB) BUDGETS IN THE LOT-GARONNE FLUVIAL SYSTEM (FRANCE) .	98
3.3.1. Résumé des principaux résultats	98
3.4. CONCLUSIONS	100

CHAPITRE 4 . Éléments majeurs et terres rares dans les particules en suspension 157

4.1. INTRODUCTION.....	157
4.2. HYDROLOGIE ET MATIÈRES EN SUSPENSION	158
4.2.1. Débits et turbidités journaliers	158
4.2.2. Débits moyens annuels.....	161
4.3. ÉLÉMENTS MAJEURS, TRACES ET ALTÉRATION	161
4.3.1. Normalisation à la croûte continentale superficielle.....	162
4.3.2. Indices élémentaires d'altération	164
<i>i. Définition et calcul des indices d'altération</i>	<i>164</i>
<i>ii. Indices d'altération, débits et MES.....</i>	<i>165</i>
<i>iii. Relation entre les indices d'altération</i>	<i>170</i>
4.4. LES TERRES RARES DANS LE SYSTÈME LOT-GARONNE	172
4.4.1. Généralités	173
4.4.2. Fractionnement et phases porteuses	174
<i>i. Concentrations en terres rares</i>	<i>174</i>
<i>ii. Normalisation et fractionnement</i>	<i>176</i>
<i>iii. Fractions minérales porteuses des terres rares.....</i>	<i>182</i>
4.5. CONCLUSIONS.....	186

CHAPITRE 5 . Effet de l'oxydation des phases sulfurées sur le transport des ETM dissous 191

5.1. INTRODUCTION.....	191
5.2. COMPORTEMENTS DES ETM DISSOUS.....	192
5.2.1. Caractéristiques des eaux de surface	192
<i>i. Paramètres physico-chimiques.....</i>	<i>192</i>
<i>ii. Nutriments et carbone organique dissous</i>	<i>194</i>
<i>iii. Chlore, sulfate et alcalinité.....</i>	<i>197</i>
5.2.2. ETM dissous et phases porteuses	202
<i>i. Concentrations moyennes.....</i>	<i>202</i>

ii. ETM dissous dans le Riou-Mort.....	202
iii. ETM dissous dans le Lot et la Garonne	210
5.2.3. Oxydation de la pyrite et transport des ETM associés	213
i. Taux d'oxydation de la pyrite	213
ii. Flux métalliques associés à l'oxydation de la pyrite	215
5.3. CONCLUSIONS.....	217

CHAPITRE 6 . Spéciation solide et partition des éléments traces métalliques dans la colonne d'eau 221

6.1. INTRODUCTION.....	221
6.2. COMPORTEMENTS DES ETM PARTICULAIRES.....	222
6.2.1. Variabilité temporelle des ETM particulaires	222
i. Concentrations moyennes totales	222
ii. Variabilité temporelle	224
6.2.2. Spéciation chimique des ETM particulaires.....	228
i. Biodisponibilité des ETM	228
ii. Phases porteuses des ETM particulaires	230
6.2.3. Conclusions	245
6.3. RELATIONS ENTRE PHASES DISSOUTES ET PARTICULAIRES.....	247
6.3.1. Le concept du K_d	247
6.3.2. Valeurs moyennes du K_d.....	248
6.3.3. Paramètres contrôlant le K_d.....	251
i. Influence du pH.....	251
ii. Effet de la charge totale en métaux	252
iii. Effet de la matière organique	253
iv. Effet de la concentration en particules (Particle Concentration Effect : PCE)	256
6.3.4. Conclusions	262

CHAPITRE 7 . Diagenèse précoce dans des sédiments de barrages. 267

7.1. INTRODUCTION.....	267
7.2. DISTRIBUTION DES ESPÈCES MAJEURES RÉACTIVES	267
7.2.1. Carbone et soufre particulaires.....	267
7.2.2. Composition des eaux interstitielles	269
7.2.3. Fraction solide réactive.....	275
7.2.4. Processus de diagenèse précoce	276
<i>i. Dans les 5 premiers centimètres</i>	<i>276</i>
<i>ii. Au delà de 5 cm de profondeur.....</i>	<i>282</i>
7.3. DISTRIBUTION DES ETM.....	283
7.3.1. Description des profils	283
7.3.2. Comportements diagénétiques des ETM	285
<i>i. Cadmium, zinc, cuivre, plomb et thorium.....</i>	<i>286</i>
<i>ii. Cobalt et nickel</i>	<i>288</i>
<i>iii. Chrome et vanadium.....</i>	<i>288</i>
<i>iv. Uranium</i>	<i>289</i>
7.3.3. Spéciation et mobilité des métaux	293
7.4. CONCLUSIONS.....	299

CHAPITRE 8 . Enregistrement historique d'une pollution polymétallique 305

8.1. INTRODUCTION.....	305
8.2. MESURES PHYSIQUES	305
8.2.1. Granulométrie	305
8.2.2. Teneur en eau et porosité	307
8.3. PROFILS DE ²¹⁰PB, ¹³⁷CS ET GÉOCHRONOLOGIE.....	309
8.3.1. Activité des radionucléides	309
8.3.2. Repères chronologiques et taux de sédimentation	312

8.4. PROFILS DE CONCENTRATIONS DANS LES COLONNES SEDIMENTAIRES	313
.....	
8.4.1. Concentrations métalliques totales.	313
8.4.2. Normalisation des concentrations métalliques	317
8.5. ENREGISTREMENT SEDIMENTAIRE HISTORIQUE POLYMETALLIQUE...	321
8.5.1. Les sédiments de la retenue de Cajarc.	322
<i>i. De 1952 à 1960 (123-103 cm de profondeur)</i>	<i>322</i>
<i>ii. De 1960 à 1973 (103-75 cm de profondeur)</i>	<i>323</i>
<i>iii. De 1973 à 1985 (75-45 cm de profondeur)</i>	<i>323</i>
<i>iv. 1986 (42,5 cm de profondeur)</i>	<i>324</i>
<i>v. De 1987 à 2001 (40-0 cm de profondeur)</i>	<i>324</i>
8.5.2. Les sédiments de la retenue de Temple	326
8.6. IMPACT DE LA POLLUTION POLYMETALLIQUE SUR LE LOT	327
8.6.1. Comparaison avec le bruit de fond naturel et avec d'autres sites	
pollués	327
8.6.2. Évaluation du stock d'ETM dans les sédiments du Lot	331
8.6.3. Facteur d'enrichissement et indice de géoaccumulation	332
8.7. CONCLUSIONS	335
Conclusions générales	339
<hr/>	
Bibliographie	347
<hr/>	
Annexes	379
<hr/>	

Liste des figures

CHAPITRE 1

Figure 1-1 : Schéma des transferts de matière entre les différents réservoirs terrestres (d'après Fergusson, 1990).	12
Figure 1-2 : Cycle hydrologique, temps de résidence et flux de matières entre les réservoirs (d'après Drever, 1988 ; modifié) ; les chiffres sont de Garrels et Mackenzie (1971).....	13
Figure 1-3 : Distribution des colloïdes organiques et inorganiques en fonction de la taille dans les systèmes aquatiques (D'après Buffle et Van Leeuwen, 1992).	20
Figure 1-4 : Coupe transversale de la surface d'un oxyde métallique (1) et possibles réactions de complexation à la surface de cet oxyde (2) (adapté de Warren et Zimmerman, 1993).	22
Figure 1-5 : Représentation schématique des profils des composés intervenant dans la dégradation de la matière organique (M.O.) au cours de la diagenèse précoce. (adapté d'après Froelich et al., 1979).....	31
Figure 1-6 : processus principaux et interactions entre les espèces métalliques dissoutes et particulaires dans les eaux de surface (d'après Salomons et Förstner, 1984).	33
Figure 1-7 : Représentation schématique des facteurs d'accroissement de la mobilité des métaux (élargissement des flèches) en fonction des variations de pH et des conditions redox dans les sols et les sédiments (in Förstner, 1987).	35
Figure 1-8 : Cinétique d'extraction de Mn (A) et (Fe) par une solution d'ascorbate durant 6 jours (in Desmazes, 2000, modifié).	41
Figure 1-9 : Cinétique d'extraction de Mn (A) et Fe (B) par une solution d'HCl (1N) durant six jours (in Desmazes, 2000, modifié).....	43

CHAPITRE 2

Figure 2-1 : Carte du système fluvial Lot-Garonne-Gironde. Les étoiles noires montrent la localisation des sites d'échantillonnages.....	48
Figure 2-2 : Histogramme des débits moyens inter-annuels classés (1973-2000) du Lot à Temple (d'après Probst, 1983, modifié).....	51
Figure 2-3 : Géologie du bassin versant du Lot (in Gagneur, 1976 ; modifiée).	52
Figure 2-4 : Histogramme des débits moyens inter-annuels classés (1914-2000) de la Garonne au Mas d'Agenais (d'après Probst et Tardy, 1985, modifié).	53
Figure 2-5 : Système fluvial du Lot ; principaux barrages hydroélectriques, sites de prélèvements (carottages, eaux et MES)	55
Figure 2-6 : Carte de la retenue de barrage de Cajarc montrant la lithologie des sédiments, les sites de prélèvements ponctuels et de carottage.	56
Figure 2-7 : Localisation du site d'échantillonnage dans la zone industrielle de Decazeville.	58
Figure 2-8 : Vue générale du carottier-interface et détail de la tête de l'outil.	61
Figure 2-9 : Carottage à l'aide du carottier-tube dans la vase de la retenue de Cajarc.	61
Figure 2-10 : Montage opérationnel des microélectrodes polarographiques.	63

Figure 2-11 : Protocole d'échantillonnage des carottiers « interface » et « tube », conditionnement des échantillons et nature des composés dosés au laboratoire.	66
Figure 2-12 : Véhicule-laboratoire de terrain et matériels embarqués.	68
Figure 2-13 : Centrifugeuse (Wesfalia Separator) et détail du bol de centrifugation.	71
Figure 2-14 : Protocole d'échantillonnages ponctuels d'eau et de MES, conditionnement des échantillons et nature des composés dosés au laboratoire.	72
Figure 2-15 : Protocole schématique des différentes extractions sélectives menées dans notre étude.	82

CHAPITRE 3

Figure 3-1 : Comparaison entre les flux annuels de Cd particulaire à Temple estimés à partir des données de terrain (barres blanches) et calculés à l'aide du modèle empirique (barres noires).	98
--	----

CHAPITRE 4

Figure 4-1 : Variations journalières des débits et des concentrations en matières en suspensions (MES ; surface grisée) du Riou-Mort (Viviez) et du Lot (Temple) en 2000 et 2001. Les étoiles représentent les jours d'échantillonnages mensuels d'eau et de MES ; la ligne horizontale marque le seuil de débit ($500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) pour lequel le Lot est considéré en régime de crue.	159
Figure 4-2 : Variations journalières des débits et des concentrations en matières en suspensions (surface grisée) de la Garonne amont (Port-Ste-Marie) et à la limite de l'influence de la marée dynamique (La Réole) en 2000 et 2001. Les étoiles représentent les jours d'échantillonnages mensuels d'eau et de MES ; la ligne horizontale marque le seuil de débit ($1500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) pour lequel la Garonne est considérée en régime de crue. ..	160
Figure 4-3 : Diagrammes de normalisations à la croûte continentale superficielle (UCC) des matières en suspensions du Lot, du Riou-Mort, du Célé et de la Garonne. Les éléments sur l'axe des abscisses sont ordonnés par rapport à leur enrichissement progressif dans l'UCC par rapport au manteau primitif de la Terre (Hofmann, 1988) permettant ainsi de mettre en évidence le fort appauvrissement des particules fluviales en éléments facilement mobilisables durant l'altération chimique des sols.	163
Figure 4-4 : Indices élémentaires d'altération (α_i) en fonction du débit pour le Lot, le Célé, la Garonne et le Riou-Mort (montré pour chaque indice dans un diagramme individuel). 166	166
Figure 4-5 : Relation entre α_{Na} et les concentrations en MES dans le système fluvial Lot- Garonne.	168
Figure 4-6 : Relations entre α_{Na} et α_{K} (a), α_{Na} et α_{Ba} (b) et entre α_{Na} et α_{Ca} (c) pour le système fluvial Lot-Garonne (la présente étude) et pour d'autres rivières mondiales (données de Gaillardet et al., 1999).	171
Figure 4-7 : Relation entre les concentrations en soufre total (%) et Ba/P dans les MES du Riou-Mort, identifiant deux sources de phosphore (voir explications dans le texte).	176
Figure 4-8 : Diagrammes de distribution des TR normalisées aux chondrites (a), au NASC (b) et à l'UCC (c). Les normalisations aux chondrites et au NASC sont caractérisées par un appauvrissement en TR lourdes ; la normalisation à l'UCC montre un enrichissement en TR moyennes.	177
Figure 4-9 : Comparaisons des distributions en TR normalisées au NASC (a) et à l'UCC (b) entre les MES du Lot et de la Garonne et d'autres rivières mondiales. Les données concernant les rivières mondiales sont de Goldstein et Jacobsein (1988), Yang et al.	

(2000) pour le Chanjiang, Tricca et al. (1999) pour le Rhin et Roy et al. (1999) pour la Seine.....	179
Figure 4-10 : Valeurs du rapport $(Eu/Eu^*)_{UCC}$ pour chacun des sites de prélèvements. Le Riou-Mort (Viviez) est caractérisé par une forte anomalie en Eu alors que les autres sites ne montrent aucun enrichissement en cet élément par rapport à l'UCC.....	180
Figure 4-11 : Relation entre l'anomalie en Eu $[(Eu/Eu)^*]$ calculée dans les MES du Riou-Mort et les concentrations en carbone organique particulaire (COP).....	181
Figure 4-12 : Relations entre les abondances en terres rares (La et Yb) et les éléments associés aux minéraux lourds (a : Th ; b : P ; c : Ti ; d : Zr), Y (e) et COP (f).....	183
Figure 4-13 : Diagramme Al-La pour le Lot, le Célé, le Lot et la Garonne.....	185
Figure 4-14 : Relation entre la concentration totale en TR (ΣTR) et la concentration totale en Fe et Mn dans le système Lot-Garonne.....	185

CHAPITRE 5

Figure 5-1 : Variations mensuelles de la température (a) du potentiel d'oxydoréduction (b), de la conductivité (c), des concentrations en oxygène dissous (d), du pH (e) et de la chlorophylle a (f) dans les eaux de surfaces.....	193
Figure 5-2 : Concentrations moyennes, minimales et maximales en nutriments (a-d) et carbone organique dissous (e), pour le Lot, le Riou-Mort, le Célé et la Garonne. BP : Boisse-Penchot ; RM : Riou-mort (Viviez) ; PSM : Port-Ste-Marie ; LR : La Réole. ..	195
Figure 5-3 : Relation entre PO_4 et NO_3^- dans le Riou-Mort.....	196
Figure 5-4 : Relations entre PO_4 (a), NO_3^- (b) et le débit du Riou-Mort, montrant la dilution des sources ponctuelles de nutriments par les apports amonts.....	197
Figure 5-5 : Concentrations moyennes, minimales et maximales en Cl^- (a), en SO_4^{2-} (b) et alcalinité (c), pour le Lot, le Riou-Mort, le Célé et la Garonne. BP : Boisse-Penchot ; RM : Riou-mort (Viviez) ; PSM : Port-Ste-Marie ; LR : La Réole.	198
Figure 5-6 : Relations entre SO_4^{2-} (a), l'alcalinité (b) et le débit du Riou-Mort.....	199
Figure 5-7 : Corrélation linéaire entre sulfates et alcalinité montrant une source commune.	199
Figure 5-8 : Concentrations moyennes, minimales et maximales en métaux dissous des eaux du Lot, du Riou-Mort, du Célé et de la Garonne. BP : Boisse-Penchot ; RM : Riou-mort (Viviez) ; PSM : Port-Ste-Marie ; LR : La Réole.	203
Figure 5-9 : Relations entre débits du Riou-Mort et les concentrations en ETM dissous.....	204
Figure 5-10 : Évolutions des concentrations métalliques dissoutes en fonction des concentrations en SO_4^{2-} dans les eaux du Riou-Mort.....	205
Figure 5-11 : Relation linéaire entre l'alcalinité et les concentrations en Cu et U dissous des eaux du Riou-Mort.	206
Figure 5-12 : Variations temporelles du débit ($m^3.s^{-1}$) et des concentrations en ETM dissous ($\mu g.L^{-1}$) à Boisse-Penchot (Lot amont) et à Temple (Lot aval).	208
Figure 5-13 : Variations temporelles du débit ($m^3.s^{-1}$) et des concentrations en ETM dissous ($\mu g.L^{-1}$) à Port-Ste-Marie (Garonne amont) et à La Réole (Garonne aval).....	209
Figure 5-14 : Concentrations métalliques dissoutes (V, Mo et Co) en fonction des concentrations de SO_4^{2-} dans les eaux de Cajarc, Albas, Temple et La Réole.....	211
Figure 5-15 : Variations des concentrations en SO_4^{2-} en fonction du débit dans le Lot amont et aval, le Riou-Mort et le Célé.....	214

CHAPITRE 6

Figure 6-1 : Concentrations moyennes, minimales et maximales (mg.kg^{-1}) en métaux particulaires pour tous les sites de prélèvements.	223
Figure 6-2 : Concentrations moyennes, minimales et maximales des MES en S total et en COP pour tous les sites de prélèvement.	224
Figure 6-3 : Variations temporelles du débit ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), des MES (mg.L^{-1}) et des concentrations en ETM particulières (mg.kg^{-1}) à Viviez (Riou-Mort).....	225
Figure 6-4 : Variations temporelles du débit ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), des MES (mg.L^{-1}) et des concentrations en ETM particulière (mg.kg^{-1}) à Boisse-Penchot (Lot amont) et à Temple (Lot aval)..	226
Figure 6-5 : Variations temporelles du débit ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), des MES (mg.L^{-1}) et des concentrations en ETM particulière (mg.kg^{-1}) à Port-Ste-Marie (Garonne amont) et la Réole.	227
Figure 6-6 : Contributions moyennes (%) de la fraction métallique extraite par HCl (1N) à la teneur métallique totale, pour le Lot, le Riou-Mort, le Célé et la Garonne.....	229
Figure 6-7 : Spéciations chimiques montrant la contribution moyenne de chaque fraction extraite [I (acétate), II (ascorbate), III (H_2O_2) et R = résiduelle) à la teneur métallique totale.	232
Figure 6-8 : Relation linéaire entre vanadium et fer particulaires totaux.....	234
Figure 6-9 : Relations entre (a) Co et Mn particulaires à Cajarc et (b) entre Co et carbone organique particulaires à Boisse-Penchot et Cajarc.	237
Figure 6-10 : Relations entre les concentrations de Cu extraites par la solution de H_2O_2 et le pourcentage de soufre dans les particules en suspension du Riou-Mort.....	239
Figure 6-11 : Corrélations linéaires entre le soufre particulaire total et le plomb particulaire pour le Lot amont (Boisse-Penchot) et le Riou-Mort. Dans ce dernier cas, ont été exclus de la corrélation les échantillons aux fortes concentrations en Pb ($\sim 600 \text{ mg.kg}^{-1}$; losanges pleins), car représentant probablement une source ponctuelle non identifiée de Pb particulaire non représentative du fonctionnement général du Riou-Mort.	241
Figure 6-12 : Relations entre les concentrations en Cd total (a) et Cd extrait par H_2O_2 (b) et les concentrations en soufre total dans les MES du Riou-Mort.....	242
Figure 6-13 : Relations linéaires entre les concentrations en Zn et Cd particulaires et les concentrations en Mn particulaire (a) et soufre total (b) à Boisse-Penchot.	244
Figure 6-14 : Valeurs moyennes et écart type du coefficient de repartition (K_d) pour tous les sites de prélèvements.....	250
Figure 6-15 : Variations de $\text{Log } K_{d(\text{HCl})}$ en fonction du pH pour Cu, Pb, Zn et Cd.	251
Figure 6-16 : Relation entre $\text{Log } K_d$ et la concentration métallique totale (i.e. la somme des concentrations dissoute et particulaire pour un métal donné et exprimée en $\mu\text{g.L}^{-1}$) pour tous les sites cumulés. Dans le cas de Zn et Cd, le Riou-Mort est présenté à part en raison de fortes concentrations métalliques totales comparées aux autres sites. Une décroissance significative du K_d avec la concentration totale est observée pour U, Co et Ni.....	253
Figure 6-17 : Relations entre les concentrations en carbone organique dissous (COD) et le $\text{Log } K_d$ pour Cu, Pb, Zn et Cd.	254
Figure 6-18 : Corrélation linéaire entre K_d^{Cu} et le COD dans le Lot amont.	255
Figure 6-19 : Variations de $\text{Log } K_d$ de Cu, Pb, Zn et Cd en fonctions des concentrations en carbone organique particulaire (COP).....	255
Figure 6-20 : Corrélation linéaire négative entre K_d^{Zn} et les teneurs en carbone organique particulaire (COP) des MES de Port-Ste-Marie.....	256
Figure 6-21 : Coefficient de repartition [$K_{d(\text{HCl})}$] en fonction de la concentration en particules en suspension pour différents métaux : (a) Lot ; (b) Garonne. L'effet de la concentration en particules (PCE) est évident pour Zn, Cd, Cu et Pb dans le Lot, et Zn et Cu en Garonne.	257

Figure 6-22 : Coefficient de répartition (Kd) en fonction de la concentration en particules en suspension dans le Riou-Mort, pour Ni, Co, Cu, Zn, Cd et Pb. Seul Pb montre un PCE.
 261

CHAPITRE 7

Figure 7-1 : Profils de carbone organique particulaire, inorganique et total, et soufre total pour Marcenac, Cajarc et Temple. M_i, C_i, T_i : carottier interface ; M_T, C_T, C_{T2}, T_T : carottier tube. 269

Figure 7-2 : Concentrations en fonction de la profondeur des espèces majeures dissoutes sensibles aux conditions redox, mesurées par microélectrodes polarographiques. La ligne pointillée horizontale représente la profondeur de pénétration de O₂. La profondeur zéro marque l'interface eau (valeurs négatives)-sédiment. 270

Figure 7-3 : Distribution verticale des espèces majeures sensibles aux conditions redox et des ETM, dans les 20 premiers centimètres des sédiments de la retenue de Marcenac. 271

Figure 7-4 : Distribution verticale des espèces majeures sensibles aux conditions redox et des ETM dans les 20 premiers centimètres des sédiments de la retenue de Cajarc. 272

Figure 7-5 : Distribution verticale des espèces majeures sensibles aux conditions redox et des ETM, dans les 20 premiers centimètres des sédiments de la retenue de Temple. 273

Figure 7-6 : Concentrations de U particulaire en fonction des teneurs en carbone organique particulaire des sédiments de Marcenac, Cajarc et Temple. 290

Figure 7-7 : Distribution des ETM dans les sédiments de la retenue de Marcenac. 294

Figure 7-8 : Distribution des ETM dans les sédiments de la retenue de Cajarc. 295

Figure 7-9 : Distribution des ETM dans les sédiments de la retenue de Temple. 296

Figure 7-10 : Contributions moyennes (exprimée en % de la teneur totale) des concentrations métalliques extraites par ascorbate, H₂O₂ et HCl (1N) dans les sédiments de Marcenac (M), Cajarc (C) et Temple (T). 298

CHAPITRE 8

Figure 8-1 : Grain médian (µm) et contribution de la fraction < 63 µm (%) pour les colonnes sédimentaire de Marcenac, Cajarc et Temple. C_i, T_i = carottier interface ; M_T, C_T, T_T = carottier tube. 306

Figure 8-2 : Profils des teneurs en eau (carrés) et porosité (cercles) des colonnes sédimentaires de Marcenac, Cajarc et Temple. 308

Figure 8-3 : Profils verticaux de ²¹⁰Pb_{ex} dans la retenue de barrage de Cajarc. C_i = carottier tube ; C_{T2} = carottier tube. 310

Figure 8-4 : Profils verticaux des activités de ¹³⁷Cs observées (a), calculées (b), taux de sédimentation et géochronologie associés (c) pour deux carottes sédimentaires de la retenue de Cajarc. Carottier interface : cercles pleins (C_i) ; carottier tube : cercles vides (C_{T2}). 311

Figure 8-5 : Profils de concentrations métalliques totales dans les sédiments de la retenue de Marcenac. 314

Figure 8-6 : Profils de concentrations métalliques totales dans la retenue de Cajarc. 315

Figure 8-7 : Profils de concentrations métalliques totales dans les sédiments de la retenue de Temple. 316

Figure 8-8 : Profils des ETM à Marcenac normalisés par rapport au scandium. 318

Figure 8-9 : Profils des ETM à Cajarc normalisés par rapport au scandium. 319

Figure 8-10 : Profils des ETM à Temple normalisés par rapport au scandium. 320

Figure 8-11 : Mise en relation entre l'enregistrement sédimentaire de la pollution polymétallique (exemple du Cd normalisé au Sc) dans les sédiments de la retenue de Cajarc et les changements historiques de l'activité de l'usine Vieille Montagne.....	325
Figure 8-12 : Rapport Zn/Cd en fonction des concentrations en Cd dans les MES du Riou-Mort, les sédiments de Marcenac, de Cajarc (a) et de Temple (b).....	329
Figure 8-13 : Facteur d'enrichissement (FE) et indice de géoaccumulation (I_{geo}) de Cu, Zn, Cd et Pb dans les colonnes sédimentaires des retenues de barrage de Cajarc (a et c) et de Temple (b et d).	334

Liste des tableaux

CHAPITRE 1

Tableau 1-1 : Concentrations moyennes des constituants majeurs de l'eau de rivière et de l'eau de mer (d'après Riley et Chester, 1971 ; Martin et Whitfield, 1983).	14
Tableau 1-2 : Concentrations moyennes en éléments en traces de l'eau de mer et des phases fluviales particulaire et dissoute (d'après Martin et Meybeck, 1979 ; Martin et Whitfield, 1983).....	14
Tableau 1-3 : Principales réactions primaires de la diagenèse précoce liées à la dégradation de la matière organique, et réactions secondaires impliquant les produits des réactions primaires.....	30

CHAPITRE 2

Tableau 2-1 : Valeurs moyennes des débits, des concentrations en MES et des flux calculés pour le Lot et La Garonne pour la période 1990-2000 (Rapport pour l'Agence de l'Eau Adour-Garonne, 2000, modifié).....	59
Tableau 2-2 : Résumé des échantillonnages sur le Lot et la Garonne.....	59
Tableau 2-3 : Potentiels spécifiques de détection des composés dissous par microélectrodes polarographiques.....	63
Tableau 2-4 : Justesse et reproductibilité (n=5) du dosage du carbone et du soufre.....	77
Tableau 2-5 : Justesse du dosage des éléments majeurs par ICP-AES.....	79
Tableau 2-6 : Coefficient de variation des mesures de COD.....	83
Tableau 2-7 : Gammes étalons et matrices utilisées pour les dosages de Fe et Mn par FAAS.....	87
Tableau 2-8 : Masses atomiques utilisées pour l'analyse des ETM par ICP-MS en fonction de la matrice de dosage. # : fraction dissoute (HNO ₃ ,1%) ; 1 : fraction « carbonates » ; 2 : fraction « oxydes de Fe et Mn » ascorbate ; 3 : fraction « matière organique et sulfures » H ₂ O ₂ + NH ₄ OAc ; 4 : fraction « réductible » HCl 1N ; 5 : fraction totale (HNO ₃ ,1 %).....	88
Tableau 2-9 : Limites de détection (3σ) des ETM dissous et particulaires par dosages ICP-MS.....	89
Tableau 2-10 : Justesse et reproductibilité du dosage des ETM par ICP-MS estimées par l'analyse du standard SLRS-4.....	89
Tableau 2-11 : Justesse et reproductibilité de l'extraction totale de Fe et Mn par dosage FAAS estimées par l'analyse du standard CRM 320.....	90
Tableau 2-12 : Justesse et reproductibilité de l'extraction totale des ETM par dosage ICP-MS estimées par l'analyse des standards PACS-1 et CRM 320.....	90
Tableau 2-13 : Reproductibilité (n=3) des extractions sélectives pour les ETM et pour chaque fraction.....	91
Tableau 2-14 : Résumé des techniques de dosage utilisées et de leur performance.....	91

CHAPITRE 3

Tableau 3-1 : Contributions des différentes sources d'ETM à la Garonne aval (La Réole)... 99

CHAPITRE 4

Tableau 4-1 : Concentrations moyennes (ppm) en éléments majeurs et traces du Riou-Mort, du Lot, du Célé, de la Garonne et de la croûte continentale superficielle (UCC ; Taylor et McLennan, 1985) ; BP = Boisse-Penchot ; PSM = Port-Ste-Marie ; LR = La Réole.... 162

Tableau 4-2 : Indices élémentaires d'altération (α_i) pour le Lot, le Riou-Mort, le Célé et la Garonne. $\alpha_i > 1$ signifie un appauvrissement des MES par rapport à l'UCC et $\alpha_i < 1$ signifie un enrichissement. 165

Tableau 4-3 : Concentration moyennes (n=4 ; n=2 pour le Célé et le Lot amont ; ppm) en terres rares et autres éléments en traces des MES du système Lot-Garonne. BP : Boisse-Penchot ; PSM : Port-Ste-Marie ; LR : La Réole. 175

Tableau 4-4 : Concentrations en terres rares (ppm) utilisées pour la normalisation des concentrations en TR de nos échantillons. a : Nance et Taylor, 1976 ; b : McLennan et al., 1980 ; c : Taylor et McLennan, 1985. 176

Tableau 4-5 : Rapports Ce/Ce* et Eu/Eu* moyens pour les différentes normalisations et pour chacun des sites de l'étude. Le Riou-Mort (Viviez) présente une nette anomalie positive en Eu pour les normalisations au NASC et à l'UCC. 178

Tableau 4-6 : Valeurs moyennes des anomalies en Eu pour les charbons mondiaux, les granites et les MES du Riou-Mort, calculées à partir des données de Swaine (1990) pour les charbons (a) et de Aubert et al. (2001) pour le granite (b). 181

CHAPITRE 5

Tableau 5-1 : Coefficients de corrélation entre l'alcalinité totale et les concentrations dissoutes en uranium dans le Lot et le Célé. 210

Tableau 5-2 : Rapport Zn/Cd dissous moyen pour le Lot, le Riou-Mort, le Célé et la Garonne. 212

Tableau 5-3 : Flux de SO_4^{2-} et taux d'oxydation de la pyrite (Rp) en 2001 ; BP = Boisse-Penchot, T = Temple, LR = La Réole. 215

Tableau 5-4 : Fonctions de corrélation reliant les concentrations des ETM dissous (y ; $\mu\text{g.L}^{-1}$) et SO_4^{2-} (x ; mg.L^{-1}) des eaux du Riou-Mort ; R^2 = coefficient de corrélation. 215

Tableau 5-5 : Comparaison entre les flux métalliques dissous (Fdis. ; t.an^{-1}) du Riou-Mort, du Lot aval et de la Garonne. Fdis._(pyrite) sont calculés à partir de la relation logarithmique existant entre concentrations métalliques et SO_4^{2-} , et Fdis. directement à partir des concentrations en métaux dissous. 216

CHAPITRE 6

Tableau 6-1 : Coefficients de corrélations (R^2) entre les concentrations de thorium et d'uranium et les concentrations de fer et de manganèse dans la fraction ascorbate. 235

Tableau 6-2 : Résumé de la spéciation métallique particulière des MES du Lot, du Riou-Mort et de la Garonne et contribution (%) à la teneur métallique totale (chiffres entre parenthèses). 245

Tableau 6-3 : Concentrations métalliques dissoutes (Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb) après filtrations à 0,2 et 0,02 μm dans le Lot (Temple) et la Garonne. Les contributions de la fraction métallique $< 0,02 \mu\text{m}$ à la fraction « dissoute » totale (i.e. $< 0,2 \mu\text{m}$) sont également présentées.	259
Tableau 6-4 : Concentrations métalliques dissoutes (Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb) après filtrations à 0,2 et 0,02 μm dans le Riou-Mort. Les contributions de la fraction métallique $< 0,02 \mu\text{m}$ à la fraction « dissoute » totale (i.e. $< 0,2 \mu\text{m}$) sont également présentées.	261

CHAPITRE 7

Tableau 7-1 : Contributions (exprimées en % de la teneur totale) des fractions de Fe et Mn extraites par ascorbate, HCl (1N) et H ₂ O ₂ dans les 20 premiers centimètres de sédiment.	276
Tableau 7-2 : Concentrations métalliques minimales et maximales (nmol.L ⁻¹) des eaux interstitielles dans les 20 premiers centimètres des sédiments des retenues de Marcenac, Cajarc et Temple.	283
Tableau 7-3 : Contributions (exprimées en % de la teneur totale) des fractions métalliques extraites par ascorbate et H ₂ O ₂ dans les 20 premiers centimètres de sédiment.	285

CHAPITRE 8

Tableau 8-1 : Concentrations métalliques maximales dans les sédiments du Lot, ainsi que dans d'autres sites mondiaux pollués ; UCC = Upper Continental Crust (Wedephol, 1995).	328
Tableau 8-2 : Valeurs moyennes des rapports Zn/Cd, Pb/Cd et Cu/Cd dans les sédiments de Cajarc, Temple et du Lot.	331
Tableau 8-3 : Stocks de Cd, Zn, Pb et Cu des sédiments des retenues de Cajarc et de Temple, ainsi que dans les sédiments du Lot, après la confluence avec le Riou-Mort.	332
Tableau 8-4 : Échelle d'intensité de pollution en fonction des intervalles de valeurs de l'indice de géoaccumulation (d'après Müller, 1979).	333
Tableau 8-5 : Valeurs minimales et maximales du facteur d'enrichissement métallique (FE) et de l'indice de géoaccumulation (I _{geo}) dans les sédiments des retenues de Cajarc et de Temple.	333

Liste des annexes

Annexe 1 : Concentrations en éléments majeurs dans les MES du Lot et de la Garonne ; BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.....	379
Annexe 2 : Concentrations en éléments traces sélectionnés dans les MES du Lot et de la Garonne ; BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.....	380
Annexe 3 : Concentrations en terres rares (TR) dans les MES du Lot et de la Garonne ; BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.....	381
Annexe 4 : Paramètres physico-chimiques des eaux du Lot et de la Garonne ; BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.....	382
Annexe 5 : Concentrations en carbone organique, inorganique, total et soufre total particulaires dans les MES du Lot et de la Garonne ; BP = Boisse Penchot, PSM = Port- Ste-Marie.....	383
Annexe 6 : Concentrations en chlorures, sulfates, alcalinité totale (TAlk), nitrates, nitrites, ammonium, phosphates, chlorophylle a et COD des eaux du Lot et de la Garonne ; BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie ; l. d. = limite de détection.....	384
Annexe 7 : Concentrations en éléments traces métalliques dissous des eaux du Lot et de la Garonne ; BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.....	385
Annexe 8 : Concentrations en ETM particulières des MES du Lot et de la Garonne ; BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.....	386
Annexe 9 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par HCl (1N) des MES du Lot et de la Garonne. BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.....	387
Annexe 10 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par ascorbate des MES du Lot et de la Garonne. BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.....	388
Annexe 11 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par H ₂ O ₂ des MES du Lot et de la Garonne. BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.....	389
Annexe 12 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par NaOAc/HOAc des MES du Lot et de la Garonne. BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.....	390
Annexe 13 : Valeurs des coefficient de répartition (Kd) du Lot et de la Garonne. BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.....	391
Annexe 14 : Concentrations en carbone organique, inorganique, total et soufre total particulaires dans les sédiments de la retenue de Marcenac. M _i = carottier interface ; M _T = carottier tube.....	392
Annexe 15 : Concentrations en carbone organique, inorganique, total et soufre total particulaires dans les sédiments de la retenue de Cajarc. C _i = carottier interface ; C _T = carottier tube.....	393
Annexe 16 : Concentrations en carbone organique, inorganique, total et soufre total particulaires dans les sédiments de la retenue de Temple. C _i = carottier interface ; C _T = carottier tube ; T _i = carottier interface ; T _T = carottier tube.....	394
Annexe 17 : Concentrations des ETM dissous en fonction de la profondeur dans les sédiments de la retenue de Marcenac. M _i = carottier interface ; M _T = carottier tube ; n.d. = non déterminé.....	395

Annexe 18 : Concentrations des ETM dissous en fonction de la profondeur dans les sédiments de la retenue de Cajarc. C_i = carottier interface ; C_T = carottier tube ; n.d. = non déterminé.....	396
Annexe 19 : Concentrations des ETM dissous en fonction de la profondeur dans les sédiments de la retenue de Temple. T_i = carottier interface ; T_T = carottier tube.....	397
Annexe 20 : Concentrations ETM particulières en fonction de la profondeur des sédiments de la retenue de Marcenac. M_i = carottier interface ; M_T = carottier tube.....	398
Annexe 21 : Concentrations des ETM particulières en fonction de la profondeur des sédiments de la retenue de Cajarc. M_i = carottier interface ; M_T = carottier tube.....	399
Annexe 22 : Concentrations des ETM particulières en fonction de la profondeur des sédiments de la retenue de Temple. T_i = carottier interface ; T_T = carottier tube.....	400
Annexe 23 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par HCl (1N) des sédiments de la retenue de Marcenac, en fonction de la profondeur. M_i = carottier interface ; M_T = carottier tube.....	401
Annexe 24 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par HCl (1N) des sédiments de la retenue de Cajarc, en fonction de la profondeur. C_i = carottier interface ; C_T = carottier tube.....	402
Annexe 25 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par HCl (1N) des sédiments de la retenue de Temple, en fonction de la profondeur. T_i = carottier interface ; T_T = carottier tube.....	403
Annexe 26 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par ascorbate des sédiments de la retenue de Marcenac, en fonction de la profondeur. M_i = carottier interface ; M_T = carottier tube.....	404
Annexe 27 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par ascorbate des sédiments de la retenue de Cajarc, en fonction de la profondeur. C_i = carottier interface ; C_T = carottier tube.....	405
Annexe 28 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par ascorbate des sédiments de la retenue de Temple, en fonction de la profondeur. T_i = carottier interface ; T_T = carottier tube.....	406
Annexe 29 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par H_2O_2 des sédiments de la retenue de Marcenac, en fonction de la profondeur. M_i = carottier interface ; M_T = carottier tube. n. d. = non déterminé.....	407
Annexe 30 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par H_2O_2 des sédiments de la retenue de Cajarc, en fonction de la profondeur. C_i = carottier interface ; C_T = carottier tube.....	408
Annexe 31 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par H_2O_2 des sédiments de la retenue de Temple, en fonction de la profondeur. T_i = carottier interface ; T_T = carottier tube.....	409
Annexe 32 : Pourcentages des fractions granulométriques en fonction de la profondeur dans les sédiments de la retenue de Marcenac. M_T = carottier tube.....	410
Annexe 33 : Pourcentages des fractions granulométriques en fonction de la profondeur dans les sédiments de la retenue de Cajarc. C_i = carottier interface ; C_T = carottier tube.....	411
Annexe 34 : Pourcentages des fractions granulométriques en fonction de la profondeur dans les sédiments de la retenue de Temple. T_i = carottier interface ; T_T = carottier tube.....	412
Annexe 35 : Concentrations en Sc en fonction de la profondeur des sédiments des retenues de Marcenac, Cajarc et Temple. M_i , C_i , T_i = carottier interface ; M_T , C_T , T_T = carottier tube.....	413

INTRODUCTION GÉNÉRALE

À cause de leur toxicité et de leur capacité à s'accumuler dans le biota, les Éléments Traces Métalliques (ETM) sont des facteurs polluants importants pour les écosystèmes aquatiques. Une des propriétés majeures des ETM, et qui les différencie des autres polluants toxiques, est qu'ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement. Résultant des activités de production et de consommation anthropiques, la concentration des ETM dans les écosystèmes aquatiques a considérablement augmentée.

Ainsi, la compréhension des processus contrôlant le cycle des ETM dans les eaux naturelles est indispensable pour qualifier, quantifier et anticiper les impacts d'origine anthropique sur l'hydrosphère (Stumm et Morgan, 1996). Les processus gouvernant les concentrations dans les rivières restent relativement peu compris, en dépit de l'impact potentiel des ETM sur les écosystèmes aquatiques. Exceptions faites de quelques études (e.g. Shiller, 1985, 1997 ; Zhang, 1995 ; Hurley et al., 1996 ; Rozan et Benoit, 1999), les tentatives pour quantifier la variabilité des concentrations fluviales en ETM en relation avec la lithologie et l'hydrologie du bassin versant, les sources de pollution, et les processus géochimiques intervenant au sein même de la rivière ont été limités par le manque de banques de données fiables pour la plupart sur les ETM dans les eaux douces. Ce n'est que récemment que les techniques pionnières, inaugurées par la communauté océanographique (Bruland, 1983), en matière de techniques ultrapropres d'échantillonnages et d'analyses, ont été adoptées par la communauté de géochimistes, hydrologistes et les agences gouvernementales s'intéressant à la qualité des eaux douces (e.g. Shiller et Boyle, 1987 ; Coale et Flegal, 1989 ; Nelson et Campbell, 1991 ; Windom et al., 1991 ; Benoit, 1994 ; Shiller, 1997 ; Shafer et al., 1997). Ces études utilisant des techniques ultrapropres ont rapporté des concentrations métalliques significativement plus basses que les valeurs précédemment publiées, indiquant que les données les plus intéressantes pourrait être sérieusement entachées d'erreur par contamination durant l'échantillonnage et le traitement. De plus, peu d'études intègrent à la fois les phases particulaire et dissoute. Cependant, des données fiables, associées à la quantification de la répartition entre phases dissoute et particulaire sont nécessaires pour construire des modèles prédictifs pertinents du comportement métallique dans les rivières. Une autre limite importante, associée à la nécessité de base de données de qualité, est la

résolution temporelle. Seulement une poignée d'études ont produit des séries temporelles de données à partir desquelles les mécanismes gouvernant les ETM dans les systèmes fluviaux ont pu être déterminés et à partir desquelles des flux moyens de métaux ont pu être précisément estimés (e.g. Shiller et Boyle, 1987 ; Van Der Weijden et Middleburg, 1989 ; Benoit, 1995 ; Blanc et al., 1999 ; Schäfer et al., 2002).

La détermination et la quantification des processus régissant la répartition métallique entre phase dissoute et particulaire dans les systèmes fluviaux a plusieurs justifications : (1) l'évaluation du transport et de la biodisponibilité des ETM nécessite des données précises sur les concentrations et la spéciation métalliques (e.g. Scheuhammer, 1991) ; (2) l'estimation des flux métalliques journaliers et annuels incorporant les relations précises entre concentrations métalliques et débits sont critiques pour l'établissement des budgets géochimiques des bassins versants ; (3) la variabilité des flux métalliques fluviaux aux écosystèmes marins côtiers peut jouer un rôle important dans la distribution métallique et les interactions métal/biota au niveau des marges continentales ; enfin, (4) des corrélations temporelles entre les concentrations métalliques et les variables fondamentales, tels que la quantité de particules en suspension, le débit ou encore le pH, peuvent être utilisées pour déterminer quels sont les paramètres et les mécanismes contrôlant les flux métalliques fluviaux.

D'important progrès ont été réalisés dans la clarification du rôle des processus de sorption et de la répartition dissous/particulaire dans le contrôle des comportements métalliques, à la fois par des expérimentations contrôlées en laboratoire par l'utilisation de phases minérales synthétiques (e.g. Christl and Kretzschmar, 1999 ; Randall, et al., 1999 ; Vermeer et al., 1999) et naturelles (Tessier et al., 1996 ; Dong et al., 2000), ou directement par l'étude de systèmes naturels (e.g. Honeyman et Santschi, 1988 ; Benoit, 1995 ; Lee et al., 2002). La compréhension de ces processus est de première importance pour la compréhension générale du fonctionnement des systèmes fluviaux, mais plus encore dans le cas de rivières sévèrement polluées par l'activité (directe ou résiduelle) anthropique (e.g. altération et drainage par les eaux météoriques de terrils miniers). Dans ce dernier cas, il est absolument primordial de comprendre et de quantifier, d'une part, les processus à l'origine de la mobilisation des ETM et, d'autre part, les changements géochimiques intervenant au sein même de la rivière dans le but d'estimer et de prévoir la biodisponibilité des ETM transitant dans le médium aquatique. Cependant, relativement peu de tentatives (Nelson et Campbell, 1991 ; Shiller, 1997 ; Shafer et al., 1997) ont été faites pour allier, à la fois, l'étude des relations temporelles entre les débits (et les changements associés dans l'hydrologie du bassin versant) et les concentrations et la distribution des ETM dans les différentes phases (dissoute, particulaire et colloïdale).

Les informations données par la concentration métallique totale seule ne sont pas suffisantes lorsqu'il s'agit de déterminer l'impact environnemental de pollution des systèmes aquatiques parce que les ETM sont présents sous différentes formes chimiques dans les sédiments et les particules en suspension ; ces formes déterminant leur mobilité et leur biodisponibilité (Förstner, 1993). Les études de spéciation, visant à déterminer ces différentes formes chimiques, ont surtout porté sur les sédiments de rivières et de barrages (e.g. Rauret, 1998 ; Mossop et Davidson, 2002 ; Galán et al., 2003), ces derniers étant considérés comme les puits principaux pour les ETM, mais pouvant aussi agir comme source quand les conditions environnementales changent (e.g. pH ; potentiel redox ; dragages ; Förstner, 1987 ; Zoumis et al., 2001 ; Carpentier et al., 2002). Au contraire, les particules en suspension ont fait l'objet de très peu d'études de spéciation chimique (Tipping, 1986 ; Lead et al., 1998), en dépit du fait qu'elles soient connues pour leur capacité à interagir physico-chimiquement avec une quantité de polluants organiques et inorganiques et quelles soient responsables du transport de ces polluants au milieu océanique (Ran et al., 2000).

Notre étude s'inscrit dans le programme de recherche GIS-ECOBAG (Groupement d'Intérêt Scientifique inter-régional, et inter-disciplinaire regroupant des laboratoires des universités de Bordeaux, Toulouse, Pau et de grands organismes : CEMAGREF, INRA, BRGM, IFREMER, EDF) portant sur le bilan et impact des matières au niveau du Bassin Adour-Garonne dans un contexte de pollution polymétallique issue du drainage de terrils miniers par un affluent du Lot. Dans ce contexte, les objectifs de cette thèse sont de contribuer à une meilleure connaissance : (1) des processus de transport des ETM dans les systèmes fluviaux ; (2) de la spéciation solide des ETM dans les particules en suspension et les sédiments de rivières ainsi que les facteurs contrôlant cette spéciation ; (3) de documenter l'enregistrement de la pollution polymétallique dans des sédiments de barrages et de déterminer l'effet de la diagenèse précoce sur cet enregistrement.

La première partie de ce travail présente l'état des connaissances sur les contrôles biogéochimiques agissant sur les comportements métalliques dans les systèmes aquatiques d'eaux douces. Pour ce faire, ce chapitre recense les processus affectant la spéciation des ETM, ainsi que les mécanismes et modèles de sorption permettant d'expliquer leur comportement dans les rivières. Ce chapitre propose également une étude critique des schémas d'extractions sélectives séquentielles ou parallèles utilisés dans la littérature pour déterminer la spéciation solide des ETM dans les sols, sédiments et particules en suspension, et commente le choix des méthodes d'extractions sélectives retenues pour notre étude.

Le deuxième chapitre présente les sites d'échantillonnages et expose l'intégralité des méthodes et techniques utilisées au cours de cette étude, de l'échantillonnage à l'analyse. Ce chapitre met l'accent sur la validation et la qualité des résultats obtenus grâce à ces différentes méthodes.

Le troisième chapitre de notre étude est consacré aux flux métalliques dans le système fluvial Lot-Garonne. Il est présenté sous la forme de deux articles rédigés en anglais et acceptés pour publication dans deux revues internationales avec comité de lecture (*The Science of the Total Environment* et *Applied Geochemistry*). Le premier article est basé sur l'utilisation d'une banque de données (débits, concentrations en particules en suspension et concentrations associées en Cd dissous et particulaire) acquises antérieurement (depuis 1990) au début de notre étude. Cet article propose un modèle empirique d'estimation des flux annuels de Cd dissous et particulaire à partir de la seule donnée du débit. Le deuxième article propose une étude des bilans de masse de Cd, Zn, Cu et Pb et de l'impact des activités anthropiques sur la variabilité inter-annuelle de ces bilans.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des éléments majeurs et terres rares dans les particules en suspension. Le but de cette étude est, d'une part, de déterminer les sources des particules issues de l'altération des sols des bassins versant du Lot et de la Garonne ; d'autre part, d'identifier les phases porteuses de ces éléments auxquelles peuvent être associés des ETM.

Le cinquième chapitre s'intéresse à la caractérisation du comportement des ETM dissous et en particulier à l'effet de l'oxydation des phases sulfurées dans leur transport. Le but de cette partie est d'estimer, à partir de la banque de données mensuelles acquises au cours de ce travail, à la fois un taux d'oxydation des phases sulfurées et les flux d'ETM dissous associés.

Le sixième chapitre concerne la spéciation des ETM dans les particules en suspension déduite d'attaques sélectives parallèles, afin d'évaluer la biodisponibilité potentielle des ETM dans le système Lot-Garonne. Cette partie s'intéresse également à la caractérisation et la quantification des échanges métalliques entre les phases dissoute et particulaire en fonction des changements des conditions physico-chimiques intervenant dans la rivière. L'impact de la pollution ponctuelle polymétallique sur le mode de transport des ETM est également examiné.

Le septième chapitre de cette thèse concerne l'effet de la diagenèse précoce sur l'enregistrement sédimentaire métallique. Pour cela sont détaillées les réactions primaires et secondaires liées à la dégradation de la matière organique pouvant induire des changements de spéciation, des précipitations et dissolutions des phases sédimentaires. Pour ce faire, nous avons couplé des techniques classiques d'échantillonnages des sédiments (découpe +

centrifugation) avec les électrodes polarographiques qui est une technique récente de détermination *in situ* de composés dissous.

Enfin, dans le huitième et dernier chapitre, est examiné l'enregistrement historique de la pollution chronique du Lot dans des sédiments de barrages. L'importance de cette pollution est estimée en comparant les teneurs métalliques dans les sédiments en amont et en aval du site de pollution. L'atténuation de cette pollution en fonction de la distance à la source est étudiée.

CHAPITRE 1

Éléments traces métalliques (ETM) dans les systèmes fluviaux et analyse de spéciation particulaire

1.1. INTRODUCTION.....	11
1.2. LES ETM DANS LES SYSTÈMES FLUVIAUX.....	11
1.2.1. Transferts de matière et hydrosphère	11
<i>i. Les apports géologiques.....</i>	<i>15</i>
<i>ii. Les apports par l'atmosphère</i>	<i>16</i>
<i>iii. La composante biologique</i>	<i>16</i>
<i>iv. La composante anthropique</i>	<i>18</i>
1.2.2. Contrôles biogéochimiques des comportements métalliques dans les systèmes fluviaux.....	19
<i>i. Distinction entre phase dissoute, colloïdale et particulaire</i>	<i>19</i>
<i>ii. Spéciation métallique.....</i>	<i>21</i>
<i>iii. Réactions de surface</i>	<i>21</i>
<i>iv. Les oxydes de fer et de manganèse.....</i>	<i>23</i>
<i>v. La matière organique naturelle</i>	<i>25</i>
<i>vi. Matière organique naturelle et toxicité des ETM.....</i>	<i>26</i>
<i>vii. Surfaces composites.....</i>	<i>27</i>
<i>viii. La diagenèse précoce</i>	<i>29</i>
<i>ix. Conclusions</i>	<i>32</i>

1.3. ANALYSE DE SPÉCIATION DES ETM PARTICULAIRES : CONCEPTS GÉNÉRAUX ET MISE EN ŒUVRE.....	33
1.3.1. Définition	34
1.3.2. Analyse de spéciation des ETM : Pourquoi ?	34
1.3.3. Procédures d'extractions.....	36
<i>i. Principes</i>	<i>36</i>
<i>ii. Diversité des procédures d'extractions</i>	<i>36</i>
<i>iii. Critiques faites aux extractions sélectives</i>	<i>37</i>
<i>iv. Choix de la procédure d'extraction</i>	<i>38</i>
1.4. CONCLUSIONS.....	43

CHAPITRE 1 . Éléments traces métalliques (ETM) dans les systèmes fluviaux et analyse de spéciation particulaire

1.1. INTRODUCTION

Ce chapitre présente l'état des connaissances sur les contrôles biogéochimiques agissant sur les comportements des ETM dans les systèmes aquatiques. Dans une première partie, nous abordons tout d'abord les transferts de matière entre les différentes composantes de l'hydrosphère et l'impact des apports anthropiques sur ces transferts. Nous recensons également les processus affectant la spéciation des ETM et les mécanismes et modèles de sorption permettant d'expliquer leur comportement dans les rivières. La deuxième partie de ce chapitre propose une étude critique des schémas d'extractions sélectives séquentielles ou parallèles utilisés dans la littérature pour l'étude de spéciation solide des ETM dans les systèmes aquatiques et commente les choix des méthodes d'extraction sélectives retenues pour notre étude.

1.2. LES ETM DANS LES SYSTÈMES FLUVIAUX

1.2.1. Transferts de matière et hydrosphère

Schématiquement, la Terre peut être divisée en quatre compartiments (ou réservoirs) : l'atmosphère, l'hydrosphère, la lithosphère et la biosphère. Ces différents compartiments sont en permanentes interactions par l'intermédiaire d'échanges de matière (i.e. flux). C'est l'estimation de ces flux et des paramètres qui les gouvernent qui vont permettre de documenter et de quantifier les cycles biogéochimiques mettant en connexion les différents

compartiments. Ces transferts de matière, qui concernent aussi bien les éléments majeurs¹ qu'en trace², sont schématisés dans la Figure 1-1. Chacun des quatre compartiments est un important réservoir d'éléments minéraux.

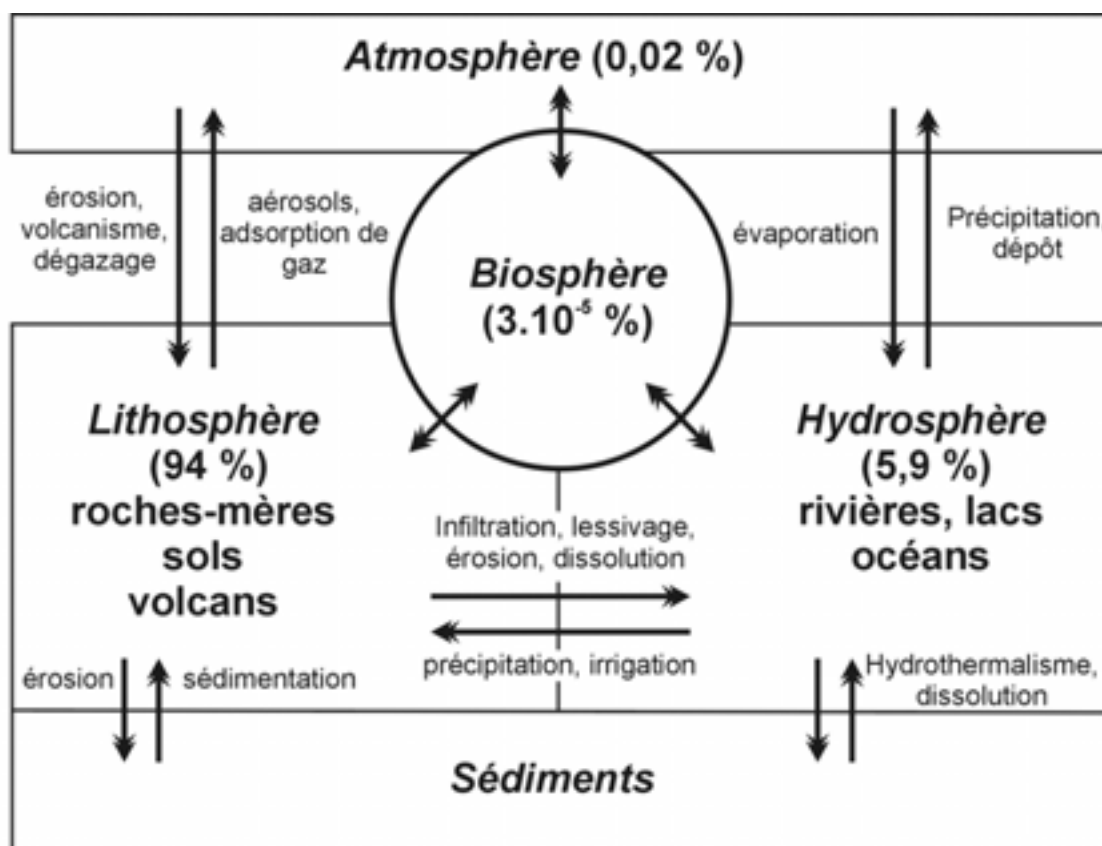


Figure 1-1 : Schéma des transferts de matière entre les différents réservoirs terrestres (d'après Fergusson, 1990).

L'hydrosphère – qui comprend les océans, les eaux de surface (rivières et lacs) et souterraines – joue un rôle prépondérant dans les transferts de matière entre les différents réservoirs *via* le cycle hydrologique (Figure 1-2). 80 % de l'eau sur Terre sont représentés par les océans, 19 % par les eaux interstitielles des roches, 1 % par les glaces, 2.10^{-3} % par les rivières et les lacs et enfin 8.10^{-4} % par l'atmosphère (Garrels et Mackenzie, 1971). Bien que les rivières et les lacs représentent seulement une petite fraction de l'hydrosphère, le taux de circulation d'eau par leur intermédiaire est relativement rapide, avec un temps de résidence³

¹ *Éléments majeurs* : O, C, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P et Mn, dont la teneur lithosphérique est supérieure ou égale à 1 % en poids.

² *Éléments en trace* : tous les autres éléments ; ils représentent à eux tous moins de 1 % de la lithosphère ; dans la phase dissoute, leur concentration est $< 1 \text{ mg.L}^{-1}$.

³ *Temps de résidence* : temps moyen passé par une molécule d'une substance donnée (ici l'eau) dans un réservoir entre le moment où elle y arrive et le moment où elle en repart. Le temps de résidence est calculé en divisant la quantité (i.e. la masse) de cette substance dans le réservoir par son flux entrant (Drever, 1988).

court (110 jours) comparée à celui de l'océan (3550 ans). Les rivières seules, avec un temps de résidence estimé à 16 jours, sont le médium de transport de prédilection des éléments minéraux.

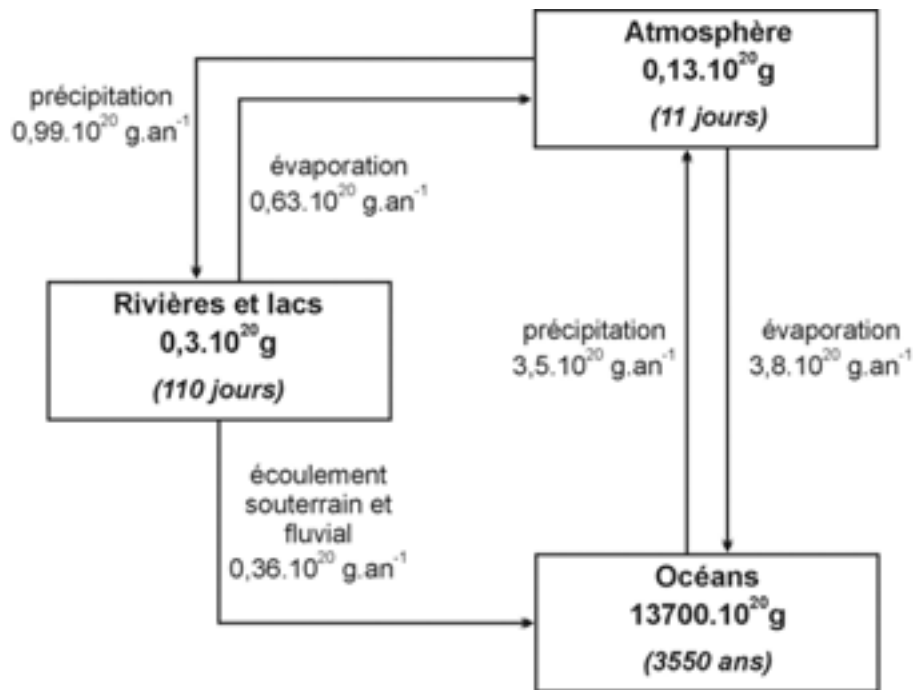


Figure 1-2 : Cycle hydrologique, temps de résidence et flux de matières entre les réservoirs (d'après Drever, 1988 ; modifié) ; les chiffres sont de Garrels et Mackenzie (1971).

De nombreuses études ont documenté la chimie du matériel dissous et particulaire transporté par les rivières (e.g. Turekian et Scott, 1967 ; Garrels et Mackenzie, 1971 ; Holland, 1978 ; Martin et Meybeck, 1979 ; White et Blum, 1995 ; Zhang, 1995 ; Shafer et al., 1999 ; Poulton et Raiswell, 2000). La composition en éléments majeurs (Tableau 1-1) et en trace (Tableau 1-2) dissous des eaux naturelles est le résultat de leurs interactions avec les autres réservoirs par contact avec les gaz (O_2 , CO_2), les solides (variété de matériaux géologiques réactifs et de systèmes biologiques ; Bricker et Jones, 1995) et les liquides que rencontrent les eaux dans le cycle hydrologique. La composition de la phase particulaire fluviale, i.e. les matières en suspension (Tableau 1-2) et les sédiments, va, d'une part, dépendre de la composition des roches-mères dont elle est issue et, d'autre part, être le résultat de son évolution au contact de la phase dissoute. Ainsi, il est important de connaître les principales sources d'éléments minéraux dans ces deux phases pour être en mesure d'évaluer leur transport, leur spéciation ainsi que l'impact des activités humaines sur les cycles

biogéochimiques des métaux.

mg.L ⁻¹	Eau de rivière (moyenne mondiale)	Eau de mer
Na⁺	5,3	10733
K⁺	1,5	399
Ca²⁺	13,3	412
Mg²⁺	3,1	1294
Cl⁻	6,0	19344
SO₄²⁻	8,7	2712
HCO₃⁻	51,7	142
SiO₂³⁻	10,7	–

Tableau 1-1 : Concentrations moyennes des constituants majeurs de l'eau de rivière et de l'eau de mer (d'après Riley et Chester, 1971 ; Martin et Whitfield, 1983).

	Rivières (moyenne mondiale)		Eau de mer
	particulaire (mg.kg ⁻¹)	dissous (µg.L ⁻¹)	µg.L ⁻¹
V	170	1,0	2,0
Cr	100	1,0	0,2
Co	20	0,2	0,05
Ni	90	0,5	0,5
Cu	100	1,5	0,5
Zn	250	30	2,0
Cd	1	0,05	0,05
Pb	100	0,1	0,03
Mo	3	0,5	10
Th	14	0,1	<0,0005
U	3	0,24	3,3
Fe	48000	40	2,0
Mn	1050	8,2	0,2
Al	94000	50	1,0

Tableau 1-2 : Concentrations moyennes en éléments en traces de l'eau de mer et des phases fluviales particulaire et dissoute (d'après Martin et Meybeck, 1979 ; Martin et Whitfield, 1983).

i. Les apports géologiques

Les éléments majeurs et traces dans les sédiments et les eaux naturelles proviennent à 80 % de l'altération physique et chimique sédimentaires dont 66 % proviennent des carbonates ; les 20 % restant provenant des roches primaires. Cette altération et le transport par les rivières des composés dérivés est responsable de la majorité (~ 90 %) des solutés et du matériel particulaire apportés aux océans (Martin et Meybeck, 1979). Les principaux composés transportés par les rivières sont des nutriments (e.g. P, N, Fe), des oxyhydroxydes (Fe et Mn), qui agissent comme des pièges des ETM (e.g. Turekian, 1977), et des minéraux en solution (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , H_4SiO_4). Les facteurs contrôlant l'altération physique et chimique, et par conséquent la composition dissoute et particulaire des eaux de rivières, sont essentiellement d'ordre climatique, en particulier la température, les précipitations et le ruissellement (e.g. Holland, 1978 ; Bluth et Kump, 1994 ; White and Blum, 1995).

La mobilité des éléments pendant l'altération des roches résulte, premièrement, de la sensibilité des phases minérales à l'altération chimique, suivie de la capacité des produits d'altération à piéger des cations dans leur structure (Goldish, 1938 ; Stallard, 1988 ; Drever, 1988). L'ordre de mobilité des éléments majeurs au cours de l'altération peut être généralisé comme suit (Goldish, 1938 ; Canfield, 1997) : $\text{Na} \geq \text{Ca} \geq \text{Mg} > \text{K} > \text{Si}$.

Ainsi, les éléments majeurs les plus facilement mobilisés en solution lors de l'altération (Ca, Na et Mg) sont issus des minéraux (olivines, pyroxènes, amphiboles, feldspaths plagioclases) des roches silicatées. La moindre mobilité du potassium, par rapport aux éléments précédents, est à mettre en relation avec sa tendance à former des minéraux des argiles secondaires (e.g. illite) et sa présence dans des minéraux résistants comme la muscovite. La faible mobilité de la silice est due à sa présence importante dans les minéraux accessoires argileux et dans des phases minérales résistantes comme le quartz. Au cours de l'altération, l'aluminium est considéré comme le plus insoluble à l'état ionique (i.e. attaché à la phase particulaire) (Loughnan, 1969 ; Garrels et Machenzie, 1971). Le fer et le manganèse, bien que plus mobiles que l'aluminium dans un profil d'altération, sont également précipités dans des phases insolubles (généralement des oxydes) après leur libération des roches-mères et sont transportés dans les rivières principalement dans la phase particulaire (Martin et Meybeck, 1979).

ii. Les apports par l'atmosphère

Il a été montré que le réservoir atmosphérique contribuait significativement à l'apport d'éléments chimiques dans les systèmes aquatiques (Buat-Ménard, 1984). Cette contribution peut intervenir soit sous forme de précipitations (dépôts humides) ou d'aérosols (dépôts secs). Les espèces dissoutes majeures apportées par l'atmosphère sont principalement des sulfates et des nitrates et, dans une moindre mesure des cations alcalins et alcalino-terreux (Galloway et al., 1982). D'autre part, les aérosols ont été identifiés comme les vecteurs principaux des apports d'ETM aux eaux naturelles par l'atmosphère (Nriagu, 1989). Les principales sources d'ETM dans les aérosols atmosphériques proviennent des particules éoliennes arrachées aux sols, des volcans, des embruns marins et des incendies de forêts (Pacyna, 1986 ; Patterson et Settle, 1987). Des études ont également montré que la matière organique particulaire était la composante majoritaire des aérosols issus de zones non urbanisées (Talbot et al., 1988) et que cette source biogène pouvait représenter entre 30 et 50 % des ETM présents dans les aérosols (Nriagu, 1989). Ainsi, la quantité d'éléments minéraux apportés par l'atmosphère dépend de facteurs géographiques (zones isolées ou urbaines), climatiques mais aussi anthropiques (activités rurales et/ou industrielles).

iii. La composante biologique

Le compartiment biosphère est en interaction étroite avec les autres réservoirs (Figure 1-1) dont il influence largement les caractéristiques physico-chimiques (Bricker et Jones, 1995). Ceci est particulièrement vrai pour les eaux et les sédiments de rivières. Ainsi, les systèmes biologiques peuvent **physiquement** modifier les environnements fluviaux par le transport et la remobilisation des éléments minéraux et des métaux. C'est notamment le cas des organismes bioturbateurs qui en brassant le sédiment vont libérer dans les eaux de surface des eaux interstitielles souvent plus riches en métaux dissous du fait de la présence fréquente de zones anoxiques quelques centimètres sous l'interface eau-sédiment (Jenne, 1995 ; Petersen et al, 1995 ; Morford et Emerson, 1999). D'autre part, en augmentant la profondeur de pénétration de l'oxygène dans les sédiments, ces organismes bioturbateurs vont déplacer les fronts redox et ainsi perturber la succession des réactions d'oxydo-réductions qui ont lieu lors de la diagenèse¹ des sédiments (Anschutz et al., 2000).

L'influence des systèmes biologiques sur les milieux aquatiques est donc également d'ordre **chimique**. Les principaux médiateurs de ces interactions sont les micro-organismes

¹ Diagenèse : ensemble des changements physico-chimiques affectant les sédiments après leur dépôt (Riley et Chester, 1971)

(Warren et Haack, 2001). Les bactéries influencent activement la partition métallique entre phase dissoute et particulière par leur intervention dans des réactions de précipitation authigéniques et de dissolution de phases minérales, aussi bien que par leur capacité à modifier les conditions chimiques de l'environnement dans lequel elles évoluent à travers des processus métaboliques naturels. Par exemple, l'oxydation par voie bactérienne de Mn(II) en Mn(IV) et la précipitation subséquente d'oxydes de Mn a été largement mise en évidence (e.g. Nealson et al., 1989). De plus, ces minéraux authigéniques tendent à être peu cristallisés (i.e. amorphes) et possèdent donc une forte réactivité géochimique potentielle (Nelson et al., 1999a). D'autre part, de nombreuses études ont mis en évidence la dissolution de phases minérales par réduction bactérienne lors de la décomposition de la matière organique dans les sédiments (e.g. Stucki et al., 1987 ; Arnold et al., 1988). Dans ce contexte, les bactéries utilisent le minéral comme accepteur final d'électron, couplant l'oxydation de la matière organique à la réduction des ions minéraux métalliques (Mn, Fe), provoquant ainsi la dissolution du minéral. Par exemple, réduction de Fe(III) par oxydation bactérienne de l'acétate¹ ou par utilisation du soufre élémentaire² (Lovley, 1993) ; cette réduction bactérienne peut également concerner les ETM comme l'uranium³.

Dans le cas du fer, la dissolution des oxydes dans les environnements naturels est dominée par la voie bactérienne car, la cinétique des réactions abiotiques de dissolution étant très lente, les formes oxydées de Fe(III) persistent dans le sédiment malgré les conditions anoxiques fréquemment rencontrées en dessous de l'interface eau-sédiment (Lovley, 1991 ; Parmar et al., 2000). Toutefois, il a été montré que la cinétique de réduction bactérienne dépend de l'état de cristallisation des oxydes de fer : en général, les oxydes de fer amorphes [e.g. ferrihydrite (Fe₅HO₈, 4H₂O)] sont plus rapidement réduits que les oxydes de fer plus cristallisés [e.g. goethite (α-FeOOH)] (Phillips et al., 1993).

Ainsi, la composante biologique joue un rôle important dans les cycles biogéochimiques du carbone, de l'azote et du soufre et dans les processus chimiques faisant intervenir le fer, le manganèse ainsi que des éléments en trace (Reichardt, 1998). Elle intervient également de manière prépondérante dans les réactions d'oxydo-réductions liées à la dégradation de la matière organique au cours de la diagenèse précoce⁴ des sédiments des environnements

¹ acétate⁻ + 8Fe(III) + 4H₂O → 2HCO₃⁻ + 8Fe(II) + 9H⁺

² S⁰ + 6Fe(III) + 4H₂O → HSO₄⁻ + 6Fe(II) + 7H⁺

³ acétate⁻ + 4U(VI) + 4H₂O → 2HCO₃⁻ + 4U(IV) + 9H⁺

⁴ Diagenèse précoce : transformations subies par les particules déposées en milieu aquatique, avant leur enfouissement en profondeur (Berner, 1980).

aquatiques (voir § 1.2.2.viii).

iv. La composante anthropique

Les activités humaines ont largement perturbé les cycles géochimiques globaux des éléments majeurs et des ETM, n'épargnant aucun des réservoirs terrestres. L'hydrosphère, notamment les systèmes fluviaux avec des flux entrants de matière importants et des temps de résidence faibles (Figure 1-2), est particulièrement sensible aux apports anthropiques. Ainsi, l'introduction de polluants influence et perturbe significativement la composition des éléments majeurs et en trace des eaux, des particules en suspension et des sédiments des systèmes fluviaux (Chester, 1990). L'introduction de polluants métalliques par les activités humaines intervient par de multiples vecteurs et sous différentes formes (e.g. dissoute ou particulaire). L'introduction anthropique des métaux peut se faire directement dans les milieux aquatiques, notamment par les effluents domestiques et industriels.

Les activités minières, quant à elles, participent à l'introduction indirecte de métaux dans les systèmes aquatiques : les minerais extraits sont principalement sous forme de sulfures (e.g. Cu, Zn, Mo, Ag, Hg, Pb) qui contiennent fréquemment du sélénium, de l'arsenic, du cadmium... Les activités minières elles-mêmes affectent des zones relativement réduites ; par contre, ce sont les dépôts de résidus miniers qui sont les principales sources de libération de métaux. En effet, la mise en contact de roches sulfurés avec les eaux météoriques et l'oxygène de l'air provoquent l'altération rapide des sulfures et la mise en solution des métaux associés (Drever, 1988). Quand ces produits d'altération atteignent les rivières (par transport dû au ruissellement, principalement), une large dispersion métallique, à la fois en solution et (après adsorption) sous forme particulaire peut intervenir. L'érosion mécanique des terrils miniers peut également aboutir à l'introduction de métaux particuliers dans les eaux de rivières. Ces métaux, en fonction de l'efficacité du recyclage naturel, peuvent être retrouvés à des distances considérables (e.g. plusieurs centaines de km) de la source d'émission par transport fluvial (Axtmann et Luoma, 1991), provoquant ainsi une pollution diffuse des sols, sous-sols et des sédiments (Salomons, 1995).

D'autre part, la fonte des minerais issus des activités minières, la combustion des énergies fossiles, la manufacture industrielle de produits multiples et variés introduisent des métaux dans l'atmosphère ; métaux qui vont ensuite être introduits dans les eaux de surface et les sols *via* les précipitations. Par exemple, il a été estimé que 50 % des apports annuels de Cd et 32-45 % des apports de Zn, Cu et Ni aux terres agricoles du Royaume Uni provenaient de l'atmosphère (Nicholson et al., 1999). De plus, d'un point de vue global, Nriagu (1989) a

évalué que 85 % du cadmium, 41 % du chrome, 56 % du cuivre, 65 % du nickel et 66 % du zinc atmosphériques avaient pour origine des apports anthropiques. On peut également citer comme sources indirectes de métaux apportés aux systèmes aquatiques : les peintures anti-corrosives (Cd, Hg, Pb, Se), les engrais agricoles (Cu, Zn, Se), les pesticides (Hg, As), les combustibles (Pb), les produits médicaux, pharmaceutiques et cosmétiques (Ag, Cu, Zn, Sn, Pb, Cd, Hg), etc...

L'ensemble de ces activités perturbent de manière importante les cycles métalliques globaux. Ainsi, seules les teneurs métalliques mesurées dans des zones isolées comme l'Arctique ou l'Antarctique, les teneurs des horizons profonds des carottes glaciaires ou sédimentaires peuvent être encore considérées comme « naturelles » (Nriagu, 1979).

1.2.2. Contrôles biogéochimiques des comportements métalliques dans les systèmes fluviaux

Les systèmes fluviaux sont des systèmes aquatiques complexes et dynamiques. Se situant en amont des estuaires et des deltas, ce sont eux qui vont déterminer les apports de matières et de polluants d'origine continentale à ces environnements et donc contrôler les apports aux océans. Ainsi, afin d'une part d'étudier le devenir des métaux dans le cycle hydrologique et, d'autre part, d'évaluer l'impact des apports anthropiques aux eaux naturelles, il est nécessaire de connaître les facteurs et les processus contrôlant la mobilité et la réactivité métalliques dans les systèmes fluviaux.

i. Distinction entre phase dissoute, colloïdale et particulière

Il est bien établi que les valeurs des concentrations des éléments en trace dans les eaux des systèmes aquatiques dépendent de la taille des filtres utilisés pour séparer les phases dissoute et particulière. Typiquement, une porosité de 0,45 μm est prise comme la séparation arbitraire pour différencier ces deux fractions. En réalité, il existe un spectre continu de tailles de particules (e.g. Town et Fillela, 2002). L'existence de ce continuum a conduit des auteurs à définir opérationnellement la fraction « colloïdale » (0,45 μm – 1nm) et la fraction « vrai dissous » (< 1 nm). L'existence de cette phase colloïdale a une influence majeure dans la spéciation des éléments chimiques. La Figure 1-3 présente le spectre continu de tailles entre la phase dissoute vraie et la phase particulière de différents éléments et composés.

De nombreuses études de spéciation ont trouvé des quantités non négligeables d'ETM associés à la fraction colloïdale dans différents systèmes aquatiques (e.g. Kimball et al.,

1995 ; Santschi et al., 1997). Le comportement de ces métaux est notablement différent des métaux appartenant au vrai dissous ; en particulier le temps de résidence des métaux dans la fraction colloïdale est de plusieurs ordres de grandeur différents des métaux dans la phase particulaire, mais à la différence des métaux associés au vrai dissous, ils peuvent subir des processus relativement rapides de coagulation et de sédimentation (Town et Fillela, 2002).

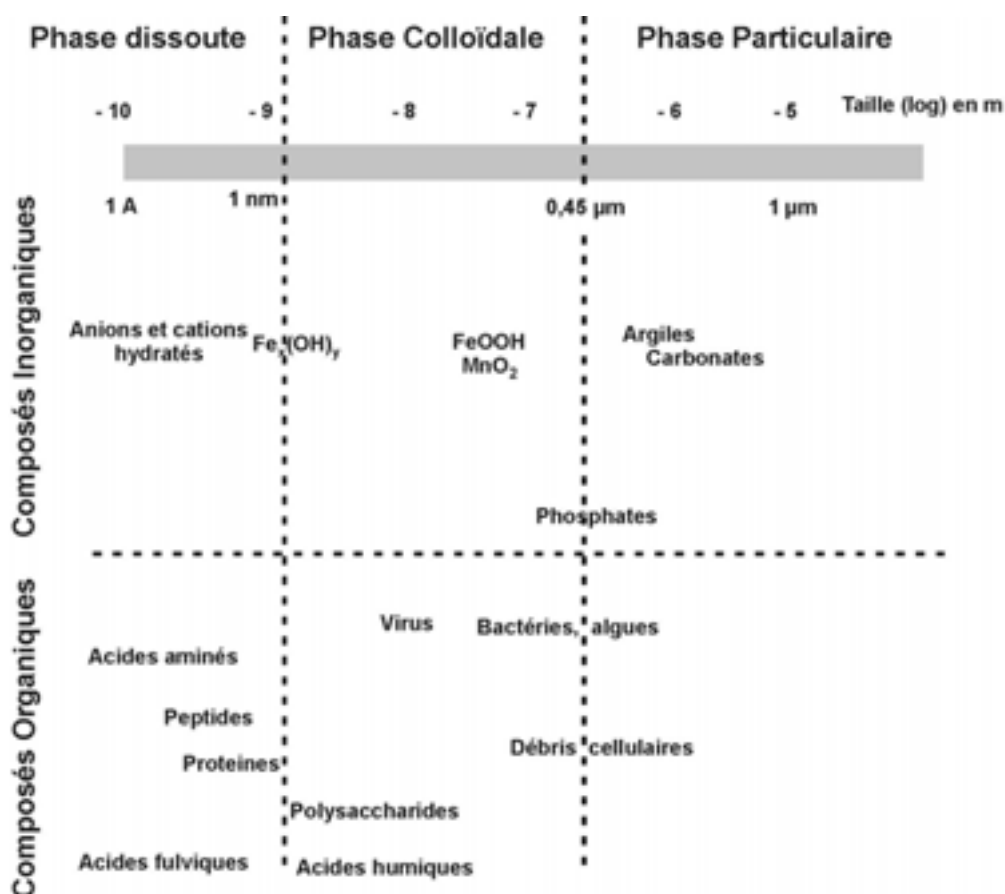


Figure 1-3 : Distribution des colloïdes organiques et inorganiques en fonction de la taille dans les systèmes aquatiques (D'après Buffle et Van Leeuwen, 1992).

Les colloïdes peuvent être de nature organique et inorganique (Figure 1-3). De plus, bien qu'ils ne soient pas séparés par les filtrations classiques, les colloïdes ont des propriétés physico-chimiques proches de celles d'un solide. Les colloïdes **inorganiques** les plus communs sont des oxyhydroxydes de Fe, Mn et Al, des argiles et des phases silicatées. Ils sont le plus souvent amorphes et sont caractérisés par des surfaces spécifiques élevées et de fortes capacités d'adsorption (Morel et Gschwend, 1987). Par exemple, Perret et al. (1994), ont montré pour le Rhin que, bien que les colloïdes contribuaient pour moins de 2 % de la masse et du volume totaux des particules, ils représentaient une proportion dominante de la

surface disponible pour l'adsorption des polluants. Les colloïdes **organiques** sont principalement des acides humiques et fulviques. Les colloïdes inorganiques et organiques sont le plus souvent intimement associés. Deux types principaux d'associations sont décrits dans les eaux naturelles : colloïdes organiques et argiles (e.g. Schultness et Huang, 1991) ; colloïdes organiques et oxyhydroxydes de Fe (e.g. Tipping, 1981).

ii. Spéciation métallique

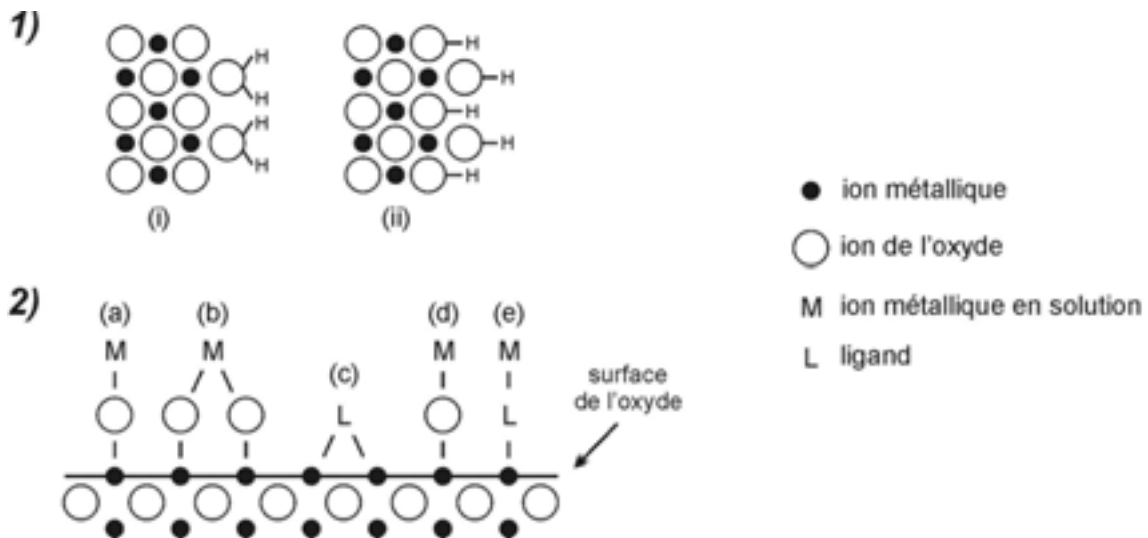
D'un point de vue chimique, la spéciation est définie comme la détermination de la forme spécifique (monoatomique ou moléculaire) ou de la configuration sous laquelle un élément, ou un groupe d'atomes, distinct peut être possiblement ou effectivement présent dans différentes matrices (Hetland et al., 1991). D'un point de vue environnemental, la spéciation est définie comme la **distribution** des espèces chimiques d'un élément donné dans un système (Templeton et al., 2000). D'autres auteurs (Bernhard et al., 1986) incluent dans la notion de spéciation chimique, en plus de la distribution, la notion de **transformation** des espèces chimiques.

Tous les métaux sont différemment réactifs, toxiques ou biodisponibles pour le biota (Gómez-Ariza, 2001). De fait, la mesure de la concentration totale des ions métalliques en solution n'apporte que peu d'informations pour la prédiction du comportement métallique (Salomons et Förstner, 1984 ; Bernhard et al., 1986 ; Filella et al., 1995).

iii. Réactions de surface

Les réactions intervenant à la surface des solides jouent un rôle déterminant dans la répartition métallique entre phases particulaire et dissoute et, par conséquent, sur l'impact potentiel des métaux dans les environnements aquatiques (Jenne, 1968). Ces réactions à l'interface solide-liquide proviennent du fait que les particules portent une charge de surface qui, pour atteindre un équilibre, tend à l'attraction d'ions de charge opposée. À titre d'exemple, la Figure 1-4 présente les réactions pouvant intervenir à la surface d'un oxyde métallique. Les réactions potentielles à la surface des particules faisant intervenir des métaux dépendent (Warren et Haack, 2001) : (1) de l'existence de molécules ou de groupes fonctionnels [e.g. hydroxyle (-OH), carboxyle (-COOH), phosphoryle (-PO₃²⁻)] chargés à la surface de la particule ; (2) des propriétés polaires de la molécule d'eau ; (3) de la présence dans la solution d'ions de charge opposée ; et (4) de la dynamique inhérente (fortement contrôlée par les processus biologiques) du système aquatique qui provoquent des

déséquilibres constants à l'intérieur du système, favorisant ainsi les réactions.



- (i) En présence d'eau, la surface des ions métalliques peut se coordonner avec les molécules H_2O .
- (ii) Hydroxylation de la surface de l'oxyde par sorption dissociative.
- (a) Le groupe hydroxyle de surface (OH) peut donner un atome d'oxygène et ainsi complexer un ion métallique présent en solution.
- (b) Deux complexes donneurs d'atome d'oxygène peuvent complexer un ion métallique.
- (c) Les ions métalliques à la surface de l'oxyde (e.g. Fe, Mn, Al, Si) peuvent échanger leur groupe OH de surface pour d'autres ligands.
- (d) Un groupe donneur d'atome d'oxygène peut complexer un complexe métal-ligand
- (e) Les ions métalliques à la surface de l'oxyde (e.g. Fe, Mn, Al, Si) peuvent échanger leur groupe OH de surface pour un complexe ligand-métal

Figure 1-4 : Coupe transversale de la surface d'un oxyde métallique (1) et possibles réactions de complexation à la surface de cet oxyde (2) (adapté de Warren et Zimmerman, 1993).

En fonction de leurs constantes de dissociation respectives (i.e. pK_a), les groupes fonctionnels présents à la surface des particules peuvent devenir chargés négativement par la perte de protons (en réponse à des changements de la chimie du système affectant le pH de la solution) et ainsi agir comme site de liaison pour les ions chargés positivement, comme les métaux. De manière générale, les réactions faisant interagir un ion en solution avec un groupe fonctionnel à la surface d'un solide sont dites de **sorption** (Honeyman et Santschi, 1988 ; Tessier, 1993) ; elles incluent les liaisons covalentes et électrostatiques. Les réactions de sorption qui font intervenir ces deux types de liaisons sont appelées liaisons de sphère interne ou d'**adsorption**. Les réactions ne mettant en jeu que des interactions électrostatiques sont dites liaisons de sphère externe, et sont plus faibles que les précédentes ; par conséquent, les métaux attachés au solide par ce dernier type de liaison seront plus facilement remis en solution (Warren et Haack, 2001). Enfin, les réactions d'**absorption** concernent la diffusion

d'une espèce chimique donnée à l'intérieur d'une phase solide (Honeyman et Santschi, 1988)

Les principaux types de particules minérales sur lesquelles vont s'adsorber les métaux sont : les silicates non-argileux (silice ou opale, quartz, feldspaths), les argiles (aluminosilicates : illite, smectite, montmorillonite...), les carbonates [calcite : CaCO_3 , dolomite : $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], les phosphates [apatite : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$], les sulfures (pyrite : FeS_2), les sulfates (Baryte : BaSO_4) et enfin les oxydes de Fe et Mn (cf. § 1.2.2.iv).

Les paramètres contrôlant les réactions de surface et, d'une manière générale, la spéciation des métaux, sont :

- Le pH : Il dicte la partition entre phases dissoute et particulaire et tous les paramètres qui en dépendent, e.g., la mobilité, la réactivité, la biodisponibilité, la bioaccumulation, la toxicité. Le pH est considéré comme la variable maîtresse contrôlant le comportement métallique dans les systèmes aquatiques (Warren et Haack, 2001).

- La force ionique : Typiquement, plus la force ionique est élevée, moins le nombre de réactions de complexation de surface intervenant entre les espèces métalliques en solution et les groupes fonctionnels à la surface des particules est important (Puls et al., 1991). En particulier, les liaisons de sphère externe, qui sont basées sur des interactions électrostatiques, sont plus sensibles à la force ionique que les liaisons d'adsorption.

- L'état d'oxydo-réduction : Ce paramètre influence la dynamique des métaux de différentes façons. Les espèces redox des métaux qui possèdent plus d'un état d'oxydation possible dans les eaux naturelles sont différemment mobiles, solubles, toxiques et réactifs (Ahmann, et al., 1997 ; Brown et al., 1999a,b). Les ions métalliques fortement chargés [e.g. Cr(VI), As (V), Mn (VI)] tendent à exister en tant qu'oxy-anions en solution à des pH modérés à forts et tendent à former des liaisons covalentes. À cause de cette forte charge, ces ions subissent une attraction importante de la part des sites de liaisons chargés négativement, et peuvent ainsi se comporter comme des toxines potentielles pour les organismes (Richard et Bourg, 1991 ; Baruthio, 1992). L'état d'oxydo-réduction exerce également une influence sur la partition entre phase dissoute et particulaire (Pohl et Hennings, 1999 ; Nolting et al., 1999).

iv. Les oxydes de fer et de manganèse

Parmi les adsorbants inorganiques, les oxydes de Fe et Mn ont une affinité particulière pour les cations métalliques à cause de leur surface spécifique élevée et de leurs sites de surface généralement chargés négativement dans la gamme de pH rencontrée dans les eaux de surface (Dzomback et al., 1987). Ces oxydes sont largement présents dans les eaux naturelles

soit sous forme de fines particules en suspension, soit sous forme de films recouvrant d'autres types de substrats minéraux comme les argiles et les carbonates (e.g. Warren et Zimmerman, 1994 ; Coston et al., 1995) ou les particules organiques (Buckley, 1989). Ainsi, bien que leur masse relative dans les particules en suspension et les sédiments soit faible, ils peuvent être considérés, avec la matière organique, comme le facteur dominant la biogéochimie des métaux dans les systèmes aquatiques (Tessier, 1993 ; Tessier et al., 1996). Toutefois, il est important d'évaluer la réactivité relative des oxydes de Fe et Mn, car bien que les premiers soient plus abondants, leur réactivité de surface semble plus faible (Tessier et al., 1996 ; Nelson et al., 1999).

Un nombre important de facteurs peut influencer la sorption des métaux sur une phase minérale particulière : (1) le degré de cristallisation (Martinez et McBride, 1998) ; (2) le nombre de sites disponibles, les impuretés et/ou les éléments co-précipités (Webster et al., 1998) ; (3) la présence de films de surface organiques et la taille des particules (Brown et al., 1999a,b).

Les oxydes de fer et de manganèse se forment par oxydation du cation divalent Fe^{2+} et Mn^{2+} et précipitent sous forme d'oxydes, d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes. Tous ces composés sont regroupés sous le terme générique d' « oxydes ».

- Les oxydes de fer : Ce sont des composés stables peu solubles qui possèdent de fortes capacités de cristallisation (Stumm et Morgan, 1996). En effet, les oxydes de fer précipitent fréquemment sous forme de petites particules caractérisées par des rapports surface/volume élevés (Warren et Haack, 2001) qui en font des particules hautement réactives. On trouve une grande variété d'oxydes de fer, formés à partir d'un hydroxyde précurseur commun $[\text{Fe}(\text{OH})_3, x\text{H}_2\text{O}]$ rapidement transformé, dans la gamme de pH communément trouvée dans les eaux naturelles, en lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) et en ferrihydrite ($\text{Fe}_5\text{HO}_8, 4\text{H}_2\text{O}$) (Schwertman et Cornell, 1991), deux formes peu cristallisées (Davison et De Vitre, 1993). Ces formes métastables évoluent alors par vieillissement vers des espèces plus cristallisées que sont la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Ford et al., 1997 ; Laberty et Navrotsky, 1998). Ces deux dernières formes sont présentes simultanément dans les sédiments, et la prédominance d'une forme sur l'autre est dépendante des conditions de pH, de température et de la composition du milieu ; toutefois, dans les conditions des eaux naturelles, la goethite est la forme prédominante (Martinez et McBride, 1998).

- Les oxydes de manganèse : Pour les oxydes de Mn, les principaux produits d'oxydation sont des formes amorphes ou peu cristallisées (Mandernack et al., 1995 ; Tessier et al., 1996) : $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_x$ ($1 \leq x \leq 2$) qui est une forme thermodynamiquement stable, l'hausmannite (Mn_3O_4)

et la feitknechtite (β -MnOOH) (Hem et Lind, 1983). Ces deux dernières formes évoluent rapidement vers la todorokite (γ -MnOOH) forme cristalline métastable. De nombreux autres oxydes peuvent être trouvés dans les sédiments par vieillissement des formes citées ci-dessus, dont les plus courantes sont la birnessite (δ -MnO₂) et la manganite amorphe (γ -MnO₂) (Balistrieri et Murray, 1982).

Il a été démontré que les oxydes de Mn sont des pièges efficaces de divers métaux (e.g. Tessier et al., 1996 ; Fuller et Harvey, 2000) et sont potentiellement plus réactifs que les oxydes de Fe (Bendell-Young et Harvey, 1992 ; Nelson et al., 1999a). Contrairement à l'oxydation du fer qui peut résulter de processus abiotiques, l'oxydation de Mn(II) en Mn(IV) interviendrait principalement par médiation microbienne (Emerson, 2000).

v. La matière organique naturelle

La Matière Organique Naturelle (MON) comprend toute la matière organique **détritique** dans un réservoir ou un écosystème naturel, excluant ainsi les organismes vivants et les composés d'origines anthropiques (Buffle et al., 1990). La MON est un composant important de la majorité des systèmes aquatiques. Ses sources sont multiples, incluant les apports allochtones au système, les sédiments ainsi que la productivité primaire autochtone (Warren et Haack, 2001). Cette dernière, dont les blooms phytoplanctoniques sont une des principales sources, est composée majoritairement des composés excrétés par le biota aquatique et par ses produits de dégradation. Cette matière organique autochtone est généralement plus labile et de plus grosse taille que la matière organique pédogénique (Buffle et al., 1998).

La MON est généralement divisée en catégories opérationnellement définies : (1) la Matière Organique Dissoute (MOD, < 0,45 μ m) ; (2) la Matière Organique Particulaire (MOP, > 0,45 μ m) ; (3) les substances humiques (acides humiques et fulviques, $\sim 10^2$ - 10^3 μ m). Les acides humiques, solubles en solution basique, et les acides fulviques, solubles en milieu acide et alcalin, prennent leur origine dans la dégradation de la matière organique terrestre, et de ce fait, leurs concentrations dans les environnements aquatiques dépendent de la nature des sols drainés par le bassin versant. Il a été estimé que les acides fulviques représenteraient 40-80 % de la MON dans les milieux d'eaux douces, tandis que les acides humiques ne compteraient que pour 5-10 % (Buffle et al., 1998).

La **réactivité** de la MON dépend : (1) de sa nature polyélectrolytique ; (2) de son hétérogénéité intrinsèque (Cabaniss et al., 2000). Les trois catégories dominantes de groupes fonctionnels de la MON sont les carboxyles (-COOH), hydroxyles (-OH) et amines (-NH₂). Chacun de ces groupements est susceptible de complexer les métaux par échange ionique,

adsorption de surface ou chélation (Perdue, 1989). Cependant, l'affinité pour la MON varie en fonction de l'ion métallique, et les constantes de stabilité des complexes organométalliques pour les cations divalents respectent l'ordre de la série d'Irving-Williams qui dépend de la configuration orbitale des électrons : Hg, Cu>Zn=Ni>Pb>Co>Fe>Mn=Cd>Ca>Mg (Mantoura et al., 1978).

Les caractéristiques de surface de la MON font qu'elle va avoir des compétences de complexation plus élevées que les oxydes de fer et de Mn. En effet, alors que ces derniers ne possèdent qu'un seul type de groupe fonctionnel (i.e. hydroxyle), les composés organiques sont caractérisés par une importante diversité de groupes fonctionnels. De plus, les groupes fonctionnels hydroxyles à la surface des oxydes montrent une capacité de sorption pour une gamme de pH relativement réduite (généralement entre 6 et 8 ; Dzomback et Morel, 1990) alors que les groupes fonctionnels de surface de la MON montrent des capacités de sorption pour des valeurs de pH faibles (carboxyle, pH~3-5) à élevées (amine, pH~9 ; hydroxyle, pH~10) (Warren et Haack, 2001). Ainsi, reflétant les liens plus forts communément formés avec les groupes fonctionnels organiques comparés à ceux formés avec les oxydes (Green et al., 1992), il est supposé que le potentiel de libération des métaux par la MON, en fonction des changements de la physico-chimie du système, soit moins élevé que celui des phases minérales (Warren et Haack, 2001). Cependant, dans le cas du Pb, Dong et al. (2002) ont montré que la capacité d'adsorption des oxydes de manganèse pouvait être supérieure à la capacité de complexation des ligands organiques.

vi. Matière organique naturelle et toxicité des ETM

Comme nous venons de le voir dans la section précédente, la matière organique naturelle joue un rôle important dans le comportement et le transport des ETM dans les environnements aquatiques (Benedetti et al., 1995) en exerçant un contrôle sur leur spéciation (Gardener, 1976 ; Mantoura et al., 1978 ; Tipping, 1994), leur biodisponibilité et toxicité (McKnight, 1981 ; Jones et al., 1993) ; cette matière organique pouvant être présente en grande quantité à la fois dans les phases dissoute, colloïdale et particulaire (Patel et al., 1999).

Il a été montré pour plusieurs ETMs (i.e. Zn, Cu et Cd) que la forme la plus toxique était l'ion libre (Andrew et al., 1977 ; Brand et al. 1983, 1986 ; Wild, 1993 ; Campbell, 1995). Par exemple, pour le cuivre, Cu^{2+} et, dans une moindre mesure, $\text{Cu}(\text{OH})^+$ sont considérés comme les formes les plus rapidement assimilées par les organismes alors que $\text{Cu}(\text{CO}_3)_{(\text{aq})}$ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ apparaissent beaucoup moins biodisponibles (Luoma, 1983). Toutefois, l'assimilation des métaux et leur tolérance peut s'avérer très variable suivant les espèces

biologiques considérées (Williams et al., 1991 ; Masnado et al., 1995 ; Baudrimont et al., 2003).

Shafer et al. (1999) ont montré une corrélation positive entre la fraction dissoute de Zn et les concentrations de Carbone Organique Dissous (COD), indiquant que le COD peut adsorber les métaux et ainsi les maintenir dans la phase dissoute. De plus, de nombreux travaux (e.g. Muller, 1996 ; Kozelka and Bruland, 1998 ; Ellwood and van den Berg, 2000 ; van Veen et al., 2001) ont montré qu'une fraction des ETM dissous était présente en tant que complexes organiques dans les eaux marines et fluviales. Mantoura et al (1978), par des études d'isolement d'acides fulviques de rivières, et Tipping (1994), par modélisation, ont suggéré que, dans le cas du cuivre, les complexes organiques représenteraient l'espèce chimique dominante dans les systèmes fluviaux ; cette complexation organique pouvant atteindre 100 % du Cu total dissous (Donat et Bruland, 1995). Ces complexes, formés par l'ion libre métallique en présence de ligands organiques, ont été décrits comme diminuant la biodisponibilité des ETMs dans les systèmes fluviaux (Anderson et Morel, 1978 ; Vink, 2002). Les sulfures peuvent également former des complexes avec les ions libres (Rozan et Benoit, 1999) et ainsi réduire la biodisponibilité des ETM.

D'autre part, la biodisponibilité des ETM dissous peut être affectée par des processus de compétition. Par exemple, en prenant en compte la différence de liaison de Pb et Cd sur les substances humiques [i.e. Pb(II) sur des sites spécifiques et Cd(II) par des liens électrostatiques], Pinheiro et al., 2000 ont montré que la présence de Al^{3+} en solution, en formant des complexes prioritaires avec la matière organique dissoute, d'une part, modifiait largement la concentration de Pb(II) en solution en réduisant la quantité de Pb lié ; d'autre part, modifiait les liaisons de Cd(II) avec la matière organique mais sans modifier la concentration de Cd en solution. Ainsi, en fonction des conditions de pH, cette compétition favoriserait une augmentation à la fois de la biodisponibilité (et donc de la toxicité) de Pb d'un facteur 2 à 3 et du transport de Cd.

vii. Surfaces composites

Nous venons de voir dans les sections précédentes le rôle des différentes phases minérales et organiques dans la complexation des métaux. Cependant, dans les milieux aquatiques, ces phases existent rarement de façon isolée et vont être trouvées sous forme d'associations particulières hétérogènes et composites, dont les capacités de complexation envers les métaux en solution vont être fonction du type d'association. Concernant la réactivité de ces associations particulières vis-à-vis des métaux, il existe deux théories contradictoires : (1) la

théorie d'**additivité**, qui décrit la capacité de sorption d'une surface composite comme la somme des capacités de sorption de chaque phase prise individuellement (Davies-Colley et al., 1984 ; Zachara et al., 1994) ; cela signifie que la présence d'un composé n'affecterait pas la capacité de sorption d'un autre (Zachara et al., 1994 ; Nelson et al., 1999b). (2) La théorie de **non-additivité** stipule au contraire que la somme de la réactivité individuelle de chaque phase n'est pas égale à la réactivité totale de l'association de ces phases (Honeyman et Santschi, 1988 ; Vermeer et al., 1999) ; chaque phase pourrait ainsi soit diminuer, soit favoriser l'adsorption globale de l'assemblage, par suite d'interactions non-linéaires entre les différentes phases.

Les associations les plus courantes sont du type : oxydes-MON. Généralement, la capacité d'adsorption d'ion métallique à la surface d'un minéral en présence de MON augmente à faible pH et décroît à pH élevé (Düker et al., 1995 ; Lenhart et Honeyman, 1999). Cette augmentation a été montrée, par exemple, pour Co^{2+} (Zachara et al., 1994), Cd^{2+} (Frimmel et Huber, 1996) et Zn^{2+} (Zuyi et al., 2000). Toutefois, l'effet de la MON sur la sorption des métaux à la surface des oxydes métalliques ne dépend pas seulement du pH mais également : (1) de la nature de l'oxyde, (2) de la nature de la substance humique, (3) de la force relative des complexes métal-MON, (4) de l'extension de la surface des oxydes recouverte par les substances humiques et (5) des concentrations initiales de MON et d'électrolyte organique (Zuyi et al., 2000). D'autre part, Vermeer et al. (1999), qui ont étudié les effets de l'adsorption de MON à la surface d'oxyde (hématite) sur les interactions oxyde-métal, ont montré que : (1) la sorption globale, sur la surface composite, d'ions métalliques avec une affinité supérieure pour les groupes fonctionnels organiques (e.g. Cu) est plus faible à cause de l'utilisation de certains sites organiques utilisés pour la liaison avec l'oxyde ; (2) inversement, la sorption globale d'ions métalliques à affinité supérieure pour les groupes fonctionnels des oxydes (e. g. Cd) est plus importante à cause de la charge négative du composite augmentée par association avec la MON.

On trouve également des assemblages de type : argiles-oxydes-MON. Dans ce type de configuration, bien que les argiles possèdent une capacité d'échange cationique élevée, elles ne sont pas une phase dominante pour l'adsorption métallique du fait de la compétition avec les oxydes et la MON dont elles sont recouvertes. La capacité relative de complexation métallique de chacune des phases dans les eaux naturelles est typiquement représentée par la séquence : oxydes de Mn > acides humiques > oxydes de Fe > minéraux argileux (Lofts et Tipping, 1998). Des associations oxydes-oxydes sont également observées, où des oxydes amorphes nouvellement précipités recouvrent des oxydes plus « âgés » moins réactifs. Enfin,

des études en laboratoire ont montré l'existence d'assemblages de type minéral-bactéries (e.g. Flemming et al., 1990 ; Nelson et al., 1995 ; Small et al., 1999) ou encore minéral-MON-bactéries (e.g. Daughney et Fein, 1998 ; Fein et Delea, 1999). Les conclusions majeures de ces études expérimentales sont : (1) dans les associations argiles-bactéries et oxydes de Fe-bactéries, c'est la fraction organique qui domine la complexation des métaux ; (2) les surfaces bactériennes montrent souvent une quantité de métaux adsorbés supérieure comparée aux oxydes.

viii. La diagenèse précoce

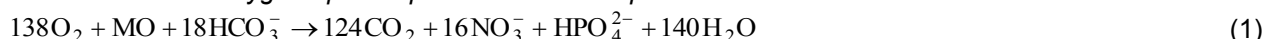
Les paragraphes précédents ont présenté les paramètres contrôlant la spéciation, la réactivité, la biodisponibilité, la partition dissous-particulaire et le transport des métaux dans les systèmes aquatiques, et plus particulièrement dans les systèmes fluviaux. Mais quel est le devenir de ces métaux après la sédimentation des phases porteuses ?

Des études effectuées sur des carottes sédimentaires marines ont suggéré que des changements de conditions redox dans les sédiments étaient responsables de variations dans les cycles métalliques ainsi que dans l'accumulation de plusieurs métaux de transition (Pedersen et al., 1986 ; Finney et al., 1988). Shaw et al. (1990) ont montré que les modifications des surfaces des particules ou de la spéciation métallique intervenant au cours de la diagenèse précoce des sédiments pouvaient remobiliser des métaux adsorbés à la surface des particules sédimentaires. Ces changements dans la chimie et la minéralogie des particules déposées, ainsi que dans la chimie des eaux interstitielles, sont les conséquences directes de la minéralisation du carbone organique lors des processus de diagenèse précoce des sédiments. La minéralisation est principalement gouvernés par l'activité biologique des micro-organismes présents dans les premiers centimètres des sédiments, et est décrite par une séquence verticale bien établie de réactions redox, dans laquelle l'oxygène est réduit près de l'interface eau-sédiment, suivi de la réduction des nitrates, du manganèse, des oxydes de fer réactifs, des sulfates et dont la dernière étape est la méthanogenèse (réactions 1-6, Tableau 1-3 ; Froelich et al., 1979 ; De Lange, 1986). En effet, l'oxydation de la matière organique nécessite un accepteur d'électron. L'ordre d'intervention des réactions est dicté par l'utilisation préférentielle de l'accepteur d'électron qui produit la plus grande quantité d'énergie libre lors de la dégradation de la matière organique (Froelich et al., 1979 ; Berner, 1980). Cette séquence diagénétique est essentiellement documentée par les changements verticaux de la chimie des eaux interstitielles des sédiments (Figure 1-5).

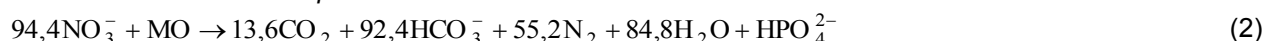
Séquence de dégradation de la matière organique (Froelich et al., 1979 ; De Lange, 1986)

(M.O. = C₁₀₆ H₂₆₃ O₁₁₀ N₁₆ P ; Redfield et al., 1963)

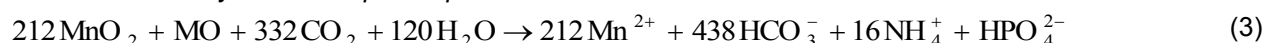
Consommation d'oxygène par respiration aérobie et production de nitrate



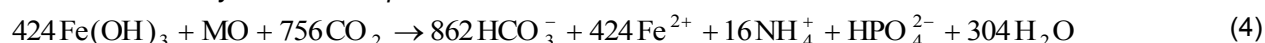
Consommation de nitrate par dénitrification



Réduction des oxydes de Mn par respiration anaérobie



Réduction des oxydes de Fe et production d'ammonium



Production de sulfures et ammonium par sulfatoréduction



Méthanogenèse^(a)

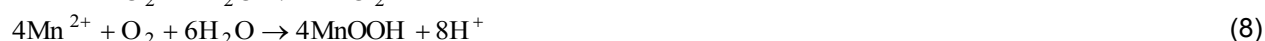


Réactions secondaires

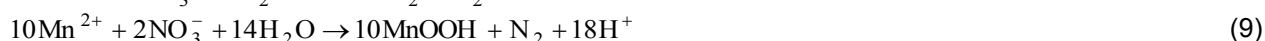
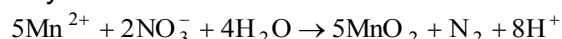
Production de nitrate par nitrification^(b)



Oxydation de Mn²⁺ avec l'oxygène^(b)



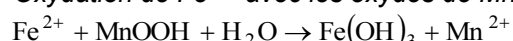
Oxydation de Mn²⁺ avec le nitrate^(c-h)



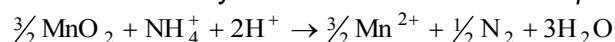
Oxydation de Fe²⁺ avec le nitrate^(c-h)



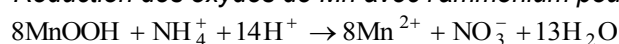
Oxydation de Fe²⁺ avec les oxydes de Mn^(i,j)



Réduction des oxydes de Mn avec l'ammonium pour donner du diazote^(e,h,k)



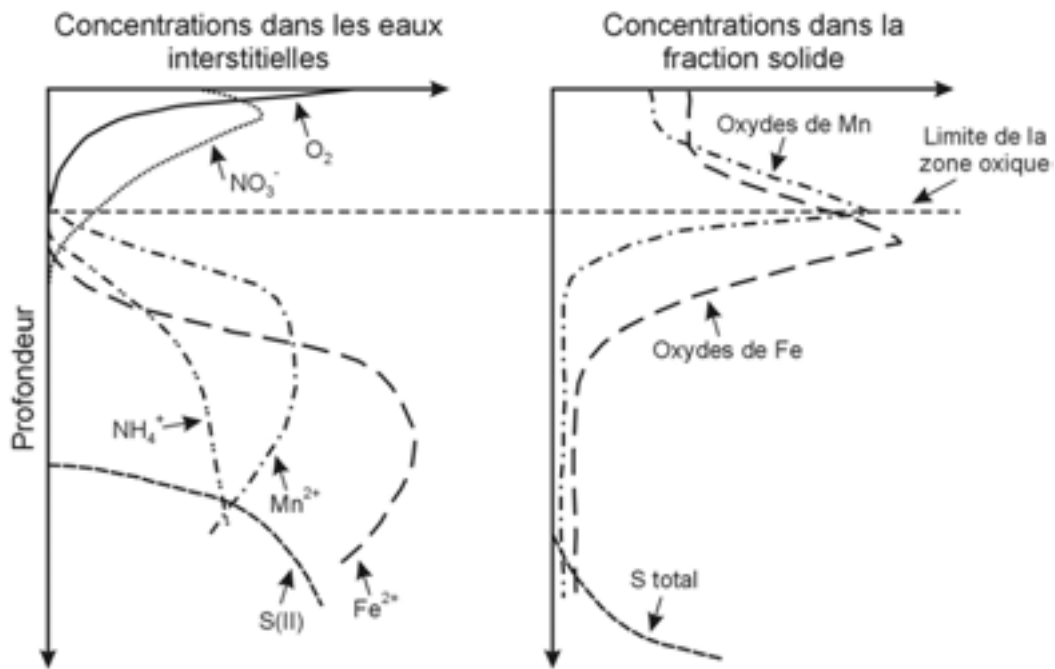
Réduction des oxydes de Mn avec l'ammonium pour donner du nitrate^(e,h,k)



(a) Furrer et Wehrli (1996) ; (b) Hyacinthe et al. (2001) ; (c) Sørensen et al. (1987) ; (d) Postma (1990) ; (e) Aller (1994) ; (f) Schulz et al. (1994) ; (g) Murray et al. (1995) ; (h) Luther et al. (1997, 1998) ; (i) Myers et Nealson (1988) ; (j) Postma (1985) ; (k) Hulth et al. (1999)

Tableau 1-3 : Principales réactions primaires de la diagenèse précoce liées à la dégradation de la matière organique, et réactions secondaires impliquant les produits des réactions primaires.

Des réactions secondaires, impliquant les produits des réactions de la dégradation de la matière organique ont également lieu. Par exemple, la ré-oxydation d'espèces réduites produites dans la zone anaérobie qui diffusent dans la couche oxygène du sédiment (réactions 7 et 8) ; oxydation du manganèse et fer dissous par les nitrates (réactions 9 et 10) ; ou encore l'oxydation de Fe^{2+} par les oxydes et hydroxydes de Mn (réaction 11).



- La consommation d' O_2 est attribuée à la dégradation oxydative de la M.O. (réaction 1, Tableau 1-3) et à la ré-oxydation des produits de la dégradation anaérobie de la M.O. (Canfield et al., 1993).
- Le pic de nitrate dans la zone oxygène est attribué à la suite de réactions qui conduisent à la nitrification bactérienne de l'azote organique (réaction 1, Tableau 1-3) et à la diffusion de l'ammonium depuis la profondeur (réaction 6, Tableau 1-3).
- La consommation de nitrate en-dessous de la zone oxygène est due à la dénitrification bactérienne (réaction 2, Tableau 1-3).
- La production de NH_4^+ provient de la minéralisation anaérobie de l'azote organique (réactions 4 et 5, Tableau 1-3).
- La production de Mn^{2+} et Fe^{2+} dissous dans les sédiments anoxiques est attribuée à la réduction assimilatrice des oxydes de Mn et Fe par les bactéries (réactions 3 et 4, Tableau 1-3), ce qui se traduit par une diminution des concentrations de ces oxydes dans la phase particulaire.
- L'augmentation de S(II) dissous en profondeur et l'augmentation du soufre total particulaire proviennent de la sulfatoréduction (réaction 5, Tableau 1-3)

Figure 1-5 : Représentation schématique des profils des composés intervenant dans la dégradation de la matière organique (M.O.) au cours de la diagenèse précoce. (adapté d'après Froelich et al., 1979).

Toutefois, dans les sédiments où la position relative des composants oxydés et réduits est perturbée par la bioturbation, le zonage vertical des réactions peut être modifié. Dans le réseau des réactions d'oxydo-réduction possibles, les oxydes de fer et de manganèse peuvent jouer un rôle important. Près de la surface des sédiments où ces oxydes s'accumulent, et à proximité des particules riches en oxydes transportées par bioturbation dans la partie anaérobie du sédiment, les composants réduits sont susceptibles de rencontrer des concentrations non-négligeables d'oxydes métalliques avec lesquels ils peuvent réagir. Ceci peut favoriser temporairement de nouvelles réactions, et ainsi modifier la séquence verticale diagénétique ; par exemple, réduction directe des oxydes de manganèse (réactions 12 et 13) par l'ammonium issu de la sulfatoréduction (réaction 5) ou de la réduction des oxydes de fer (réaction 4).

La séquence de réactions diagénétiques crée un zonage chimique vertical sous la surface des sédiments. Les gradients de concentration provoquent des flux de substances dissoutes et particulaires par diffusion, advection et mélange. La biodiffusion, qui reflète l'activité des organismes benthiques, s'ajoute à la diffusion, et le mélange par bioturbation conduit au transport des particules.

Ainsi, les processus d'oxydation/réduction, de dissolution/précipitation et de changements de spéciation intervenant au cours de la diagenèse précoce, et impliquant en particulier les oxydes de manganèse, de fer et les phases sulfurées, vont jouer un rôle prépondérant dans le cycle sédimentaire des ETM en contrôlant leur adsorption/désorption (De Vitre et al., 1991 ; Mucci et al., 2003).

ix. Conclusions

Les facteurs contrôlant la dynamique, le transport, la réactivité et la biodisponibilité des ETM dans les environnements fluviaux sont complexes, hétérogènes et liés par une suite de processus physiques, chimiques et microbiologiques. Ces facteurs principaux qui sont la spéciation métallique, la partition solide-liquide, le type d'association de phases solides (i.e. complexation de surface ou précipitation). Les interactions entre ces facteurs principaux sont schématiquement résumées dans la Figure 1-6.

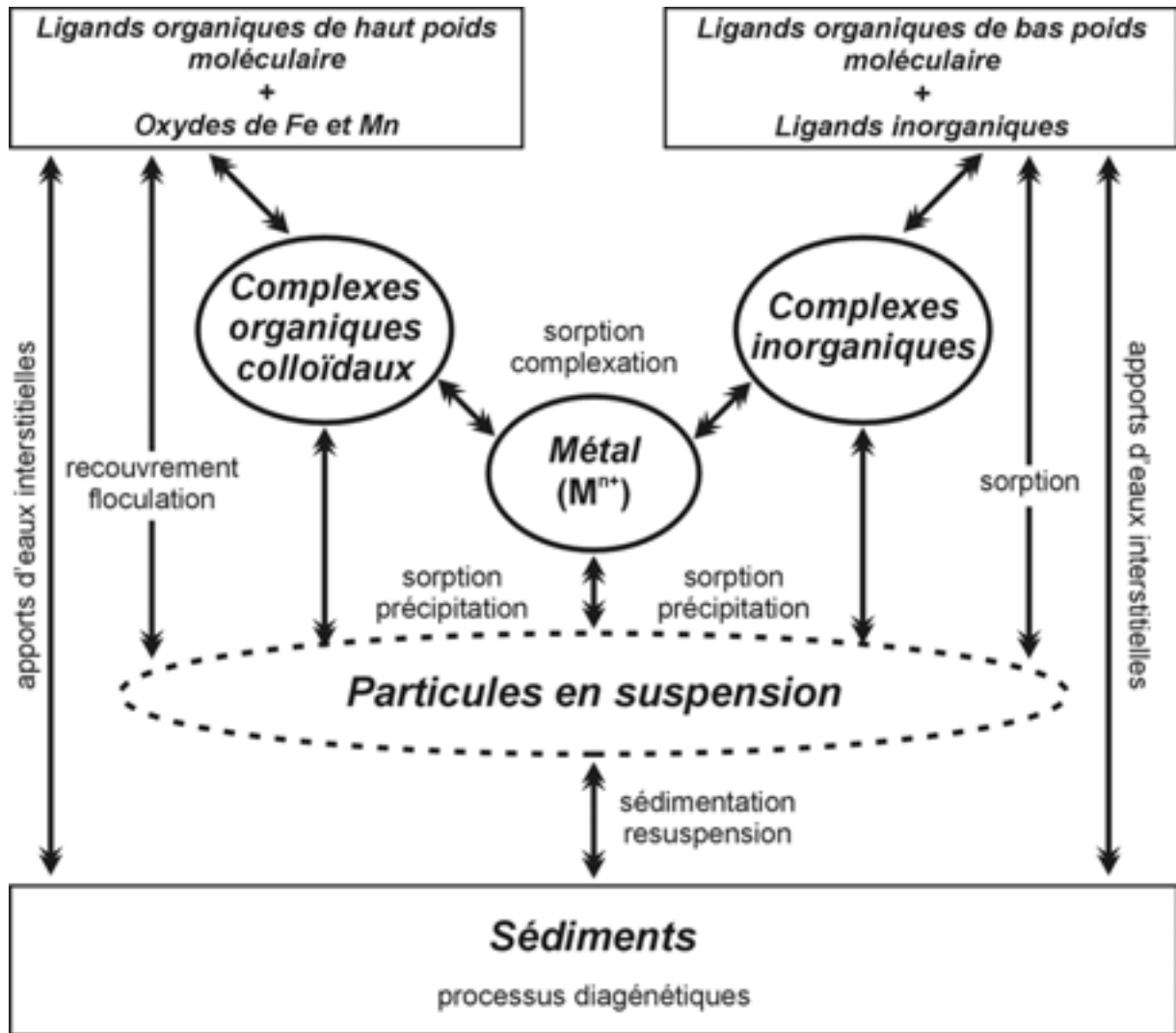


Figure 1-6 : processus principaux et interactions entre les espèces métalliques dissoutes et particulaires dans les eaux de surface (d'après Salomons et Förstner, 1984).

1.3. ANALYSE DE SPÉCIATION DES ETM PARTICULAIRES : CONCEPTS GÉNÉRAUX ET MISE EN ŒUVRE

Les techniques de spéciation peuvent être regroupées en deux catégories : (1) celles où des fractions opérationnellement définies du métal total sont détectées, et (2) celles mesurant les concentrations métalliques totales (Filella et al., 1995). Les techniques utilisées dans le cadre de notre étude appartiennent à la deuxième catégorie. En effet, les méthodes de détectons que nous avons employées (i.e ICP-MS, spectrométrie d'absorption atomique) ne mesurent que les concentrations totales et doivent donc être couplées avec des techniques préalables de séparation pour extraire les différents phases sous lesquelles l'élément à doser est présent dans l'échantillon.

1.3.1. Définition

L'analyse de spéciation est définie par l'IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) de la manière suivante : activité analytique d'identification et de mesure de la quantité d'une ou plusieurs espèces chimiques individuelles dans un échantillon (Templeton et al., 2000). Toutefois, compte tenu des procédures et techniques analytiques généralement utilisées, cette identification détermine des contenus de composés « extractibles » (i.e. fractionnement) plutôt que des espèces chimiques bien définies. Ainsi, certains auteurs (e.g. Ure et al., 1993 ; Quevauviller, 2002) emploient le terme d'« éléments traces extractibles » en relation avec un réactif défini, préférentiellement à celui de « spéciation ».

1.3.2. Analyse de spéciation des ETM : Pourquoi ?

L'estimation de la **toxicité potentielle** d'un élément en fonction de sa forme chimique est une question majeure dans les évaluations écologiques des pollutions métalliques (ou organiques). Cette toxicité est en relation étroite avec la **mobilité** des composés métalliques qui dépend elle-même de leur spéciation (Förstner et Wittmann, 1981 ; Salomons et Förstner, 1984 ; Pickering, 1986 ; Tessier et Campbell, 1987 ; Batley, 1989). Ainsi, une attention particulière doit être portée à l'étude des différentes phases porteuses, puisque qu'il est bien établi que les éléments traces contenus dans la matrice cristalline des minéraux sont moins biodisponibles (i.e moins susceptibles d'être mobilisés dans la phase dissoute) que ceux présents sur les sites superficiels d'adsorption des particules ou associés aux carbonates et à la matière organique. De plus, les ETM d'origine anthropique sont rejetés dans l'environnement principalement associés aux phases les plus sensibles aux changements des conditions physico-chimiques du milieu (Salomons et Förstner, 1980, 1984).

Ainsi, l'estimation de la mobilité des éléments traces permet d'apporter des éléments de réponse à une question de première importance :

Quels peuvent être les effets de perturbations géochimiques sur la mobilité des composés métalliques, leur biodisponibilité et leur propagation dans l'environnement ?

Dans ce contexte, le terme « mobilité » acquiert un aspect négatif d'un point de vue environnemental, puisque le transfert d'un milieu à un autre implique généralement une réactivité et une biodisponibilité accrues des composés potentiellement toxiques (Förstner, 1993).

Typiquement, pour des systèmes où interviennent des interactions solide/liquide, la

spéciation des espèces métalliques est grandement influencée par la variation de paramètres tant physiques (e.g. adsorption, désorption, sédimentation) que chimiques (e.g. abaissement du pH, changements des conditions redox, complexation organique et inorganique, transformation d'espèces par vecteur microbien). En ce qui concerne la libération potentielle de métaux de la fraction solide des sédiments vers la phase dissoute, les variations de pH et des conditions redox sont de première importance. Par exemple, le passage de conditions réductrices vers des conditions oxydantes, entraînant la transformation des sulfures et ainsi une acidification du milieu, augmente la mobilité de métaux ayant une forte affinité pour le soufre comme Hg, Zn, Pb, Cu et Cd (Förstner, 1993 ; Figure 1-7).

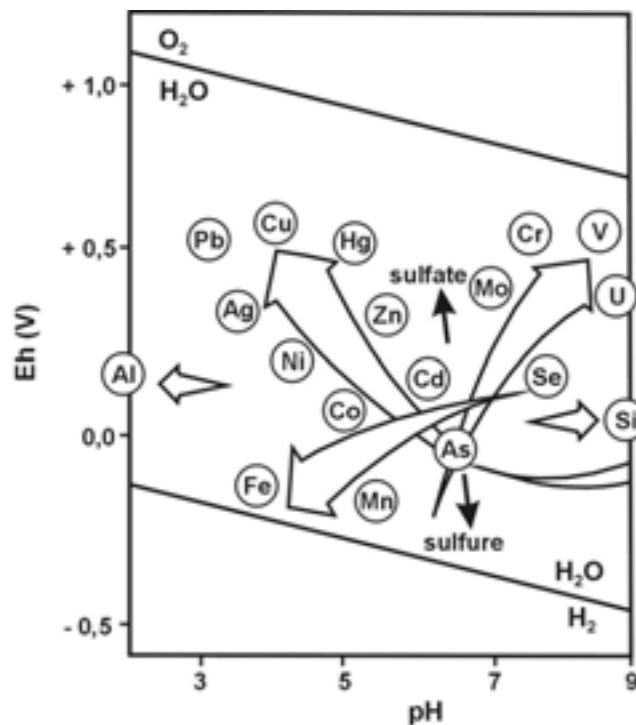


Figure 1-7 : Représentation schématique des facteurs d'accroissement de la mobilité des métaux (élargissement des flèches) en fonction des variations de pH et des conditions redox dans les sols et les sédiments (in Förstner, 1987).

Les modifications du milieu susceptibles de provoquer les changements de spéciation décrits ci-dessus peuvent intervenir dans des environnements dynamiques tels que les systèmes fluviaux : (1) des processus mécaniques de haute énergie, comme la remise en suspension de sédiments lors des crues qui peut entraîner des processus de désorption /désaggrégation et la libération sous forme dissoute des polluants (Tramontano et Bohlen, 1984 ; Flegal et Sanudo-Wilhelmy, 1993 ; Benoit et al., 1994) ; (2) les modifications de la

répartition dissous/particulaire en fonction du régime de la rivière (Neal et al., 1997) ; (3) les variations temporelles (saisonnnières) de l'activité biologique (e.g. blooms phytoplanc-toniques).

1.3.3. Procédures d'extractions

i. Principes

Comme nous venons de le voir, la repartition des métaux (i.e. leur « forme » chimique) dans les sédiments détermine leurs comportements dans l'environnement. L'extraction chimique sélective est le moyen le plus largement répandu pour déterminer cette partition. La grande majorité des procédures d'extractions décrites dans la littérature s'intéressent à la distribution des métaux parmi différentes phases du sédiment : métaux échangeables, carbonates, fraction réductible (hydroxydes de Fe et Mn) et oxydable (matière organique et sulfures) et minéraux résiduels. Ces extractions sélectives peuvent être menées suivant deux procédés distincts : (1) **extractions séquentielles** (utilisation d'un seul et même échantillon que l'on soumet successivement à des réactifs de force croissante) et (2) **extractions parallèles** (utilisation d'aliquotes d'un même échantillon pour chaque attaque) ; chacun de ces procédés possèdent des avantages et des inconvénients (voir section 1.2.3.iii).

ii. Diversité des procédures d'extractions

La majorité des procédures décrites dans la littérature concernent des schémas d'extractions séquentielles. La procédure proposée par Tessier et al. (1979) est la plus largement utilisée (e.g. Cundy et Croudace, 1995 ; Suriya et Branica, 1995 ; McGrath, 1996 ; Ouddane et al., 1997). Toutefois, un grand nombre d'autres schémas ont été proposés (e.g. Chester et Hugues, 1967 ; Gibbs, 1977 ; Salomons et Förstner, 1980 ; Meguellati et al., 1982 ; Lun et Edgar, 1983 ; Towner, 1985 ; Santschi et al, 1987 ; Gupta et Aten, 1993 ; Campanella et al., 1995 ; Szefer et al., 1995 ; Borovec, 1995). D'une manière générale, ces schémas ne sont que des variations autour de la procédure de Tessier et al. (1979). Ces changements concernent la concentration des réactifs utilisés pour extraire les différentes fractions, le pH, la température et le temps d'extraction. Ce manque d'uniformité des différentes procédures d'extraction (sélectives ou parallèles) ne permet pas une comparaison des résultats entre laboratoires (Quevauviller et al., 1993a,b ; Quevauviller, 1998 ; Quevauviller, 2002). En effet, plusieurs études ont montré que, pour une même procédure d'extraction, certains

changements dans les variables expérimentales pouvaient mener à des distributions de ETM différentes dans les différentes fractions étudiées (Rapin et al., 1986 ; Kersten et Förstner, 1986 ; Rauret et al., 1989a,b).

Dans ce contexte, Ure et al. (1993) ont mis l'accent sur la nécessité d'une procédure standardisée pour l'étude de la spéciation chimique dans les sols et les sédiments. Ainsi, dans le but d'harmoniser les analyses entre laboratoires, le Bureau Communautaire de Référence (BCR) de la Communauté Européenne a proposé un protocole qui est une variante en 3 étapes de celui de Tessier (Davidson et al., 1994 ; Quevauviller et al., 1994 ; Whalley et Grant, 1994 ; Ure, 1996 ; Marin et al., 1997 ; Mester et al., 1998). López-Sánchez et al. (1993) ont comparé les schémas d'extraction de Tessier et celui proposé par le BCR. Ces auteurs concluent d'une part que la procédure de Tessier semble plus efficace que celle du BCR pour les sédiments pollués ; ils concluent d'autre part qu'à partir d'un même sédiment (BCR-S7), les résultats de partition des métaux est sensiblement différente entre les deux méthodes. De plus, des modifications du protocole proposé par le BCR ont également été testées mais n'ont pas démontré d'amélioration significative de la précision de cette procédure (Mossop et Davidson, 2002). Ainsi, la standardisation reste une difficulté majeure dans l'amélioration de l'analyse de spéciation. De plus, la diversité des matrices des échantillons naturels ajoute encore à la difficulté de proposer un protocole unique, utilisable quelque soit la matrice considérée.

iii. Critiques faites aux extractions sélectives

Les extractions chimiques sélectives en tant que méthode de caractérisation des métaux liés à différentes phases particulières ont souvent fait l'objet de critiques liées au **manque de sélectivité** des réactifs et à la **réadsorption** et **redistribution** possible des métaux solubilisés sur d'autres fractions (e.g. Nirel et al., 1986. ; Rapin et al., 1986 ; Martin et al., 1987 ; Bourg, 1987 ; Tessier et Campbell, 1988 ; Van Benschoten et al., 1997 ; Bermond et Yousfi, 1997 ; Harrington et al., 1998).

- Manque de sélectivité : On peut citer, par exemple, la possible dissolution de FeS pendant l'attaque de la fraction « carbonates » du protocole de Tessier (Kheboian et Bauer, 1987) ou encore la contribution d'autres phases au cours de cette même étape (Chlopecka et al., 1996). Ce manque de sélectivité peut aussi conduire à la surestimation des métaux extraits, en particulier Pb, pendant l'étape de réduction des oxydes de Fe et Mn (Kheboian et Bauer, 1987 ; Gleyses et al., 2002). De plus, Bermond et Eustache (1993), qui ont étudié d'un

point de vue thermodynamique l'impact des extractions sur différentes fractions de sols, ont suggéré que les réactifs n'étaient pas sélectifs pour une seule phase, puisque pendant l'extraction tous les équilibres chimiques étaient modifiés.

- *Réadsorption et redistribution* : La dissolution incomplète de certaines phases et les changements de pH peuvent induire des réadsorptions et des redistributions. Par exemple, Kheboian et Bauer (1987) ont mis en évidence une redistribution de Cu, Pb et Zn lors de l'application de la procédure de Tessier ; d'autres auteurs ont également rapporté une redistribution de Pb sur les oxydes de Fe et sur les substances humiques (Arunachalam et al., 1996; Raksataya et al., 1996). Cependant, cette redistribution ne serait significative que pour des échantillons à fortes concentrations de Pb (Belzile et al., 1989).

L'importance attribuée à ces problèmes a, elle aussi, été critiquée. En effet, la plupart de ces études méthodologiques ont été réalisées sur des échantillons de sédiments et sols artificiels ou par ajouts dosés sur des sédiments naturels. Ribeiro et Mexia (1997) remarquèrent que la contamination artificielle (i.e. ajout dosé) ne reproduit pas la géochimie rencontrée dans les échantillons naturels et ne peut donc pas servir de méthode pour estimer la qualité des résultats d'extractions sélectives. D'autre part, Tessier et Campbell (1991) s'interrogèrent sur la validité des procédures expérimentales utilisant des sédiments artificiels et établirent que le seul problème important était le manque de sélectivité des réactifs pour attaquer les phases particulières. De plus, bien que la réadsorption des métaux sur d'autres phases pendant une extraction existe, son ampleur n'est pas estimée suffisante pour significativement altérer les résultats (Belzile et al., 1989).

iv. Choix de la procédure d'extraction

En dépit de toutes les réserves et critiques exprimées à l'encontre des extractions sélectives, elles restent la meilleure méthode pour étudier la spéciation des métaux particuliers et estimer leur mobilité et biodisponibilité dans l'environnement (Chao, 1984 ; Sterckeman et al., 1996 ; Houba et al., 1996 ; Aten et Gupta, 1996 ; Tack et Verloo, 1996 ; Kennedy et al., 1997 ; Meima et Comans, 1998 ; Ullrich et al., 1999).

Pour réaliser les extractions sélectives sur nos échantillons de sédiments et de MES, nous avons choisi de mettre en place une procédure d'extractions sélectives **parallèles** plutôt que séquentielles. La méthode « parallèle » permet de s'affranchir d'un certain nombre de problèmes et d'inconvénients inhérents aux extractions séquentielles (Farrah et Pickering,

1993). Ces problèmes sont : (1) possibles changements de la spéciation d'un élément au cours des étapes successives d'extraction et de rinçage de l'échantillon après chaque étape (Rosenberg et Ariese, 2001) ; (2) risques multiples de contamination de l'échantillon par l'utilisation successives de réactifs (Quevauviller, 1998). Toutes ces raisons peuvent être responsables de l'altération de l'information originellement présente dans l'échantillon. De plus, les avantages de l'approche « parallèle » incluent : un risque faible de perte d'échantillon pendant l'extraction ; une erreur ou un problème survenant pendant une extraction ne compromet pas l'intégralité de la procédure (Tack et al., 1996).

Notre procédure est basée principalement sur le schéma séquentiel conventionnel de Tessier et al. (1979). Deux études (Tack et al., 1996 ; Alborés et al., 2000) ont montré que des résultats similaires d'extractions d' ETM (Cr, Ni, Pb, Cu et Zn) étaient obtenus en appliquant les différentes étapes du schéma séquentiel d'extractions de Tessier dans une procédure d'extractions parallèles. Nous expliquerons, pour chaque fraction, quels critères ont guidé le choix de la procédure adoptée et des changements apportés par rapport au protocole original de Tessier. La procédure analytique et le mode opératoire complets seront détaillés dans le Chapitre 2 « Matériels et Méthodes ».

- *Fraction 1 (métaux liés aux « carbonates »)*

Les procédures classiques d'extraction essayent de distinguer entre métaux adsorbés (« échangeables ») et métaux associés à la fraction carbonatée. Cependant, les réactifs couramment utilisés ne semblent pas avoir la sélectivité nécessaire pour faire cette distinction. En effet, à pH 7, $MgCl_2$ (proposé par exemple par Tessier et al., 1979 ; McGrath, 1996 ; Dahlin et al., 2002 ; Akay et al., 2003) et NH_4OAc (proposé par Gupta et Chen, 1975 ; Ure, 1996), les deux réactifs les plus largement utilisés pour extraire la fraction « échangeables », sont susceptibles d'attaquer également les fractions carbonates, oxyhydroxydes de Mn, sulfates (Bordas et Bourg, 1998) ainsi que la matrice organique (Kersten et Förstner, 1987). Par conséquent, devant les problèmes résultant d'une approche de différenciation entre fraction « échangeables » et « carbonates », nous avons décidé d'extraire ces deux fractions conjointement.

La fraction « carbonates » est sensible aux changements de pH, et la libération des métaux est obtenue par la dissolution de la fraction solide carbonatée de l'échantillon à un pH ~5. Nous avons suivi le protocole de Tessier en utilisant une solution de **NaOAc 1M / HOAc**. Ce réactif est bien adapté pour la dissolution des carbonates de calcium dans le cas de sédiments à faible teneur en carbonate de calcium ($CaCO_3 < 16\%$) (Tessier et al., 1979). Cependant,

Orsini et Bermond (1993), ont montré qu'il était possible d'adapter cette étape à des sols calcaires ($55 \% < \text{CaCO}_3 < 88 \%$) si des ajustements de pH étaient réalisés pendant la phase d'extraction. Toutefois, cet extractant peut s'avérer insuffisant pour attaquer la totalité de la dolomite présente dans un échantillon (Pickering, 1986 ; Rauret, 1998). D'autre part, les concentrations métalliques sont souvent surestimées à cause du manque de sélectivité de cette extraction (Suriya et Branica, 1995) et on retrouve en partie dans cette fraction des métaux provenant d'autres phases (Pickering, 1986), comme les oxydes (Martin et al., 1987) ou la matière organique (Slaveck et al., 1982). Ainsi, d'autres termes sont souvent employés pour désigner cette fraction : métaux « faiblement liés à des sites spécifiques, principalement inorganiques » (McLaren et Crawford, 1973), « spécialement adsorbés » (Pickering, 1986) ou encore « échangeables à pH 5 » (Martin et al., 1987). Compte tenu de toutes ces difficultés, nous avons choisi de nommer cette fraction « **fraction acétate** » pour ne faire référence qu'à la solution extractante.

- *Fraction 2 (métaux liés aux oxydes de Mn et aux oxydes de Fe(III) réactifs)*

Ces oxydes sont connus pour être des pièges à métaux (Dzombak et al., 1987) et peuvent être considérés, avec la matière organique, comme les composés dominant la distribution des métaux dans l'environnement (Lion et al., 1982 ; Tessier, 1993 ; Tessier et al., 1996). De ce fait, nous avons cherché d'une part à extraire les métaux liés aux oxydes de Mn et, d'autre part, à séparer les oxydes de Fe **les plus réactifs** (i.e. ceux qui ont thermodynamiquement le pouvoir oxydant le plus fort) des autres oxydes, de type goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), hématite (Fe_2O_3) et magnétite (Fe_3O_4) qui sont généralement d'origine détritique et donc peu réactifs (Canfield, 1989). L'extraction de ces phases peut se faire de plusieurs manières. Classiquement, la solution CDB (Citrate Dithionite Buffered : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 / \text{NaHCO}_3$) a été utilisée pour extraire les oxydes (Mehra et Jackson, 1960 ; Anderson and Jenne, 1970 ; Tessier et al., 1979). Cependant, cette solution dissout toutes les phases ferriques (Mc Keague et Day, 1969 ; Harrington et al., 1998). D'autres auteurs (e.g. Sunby et Silverberg, 1985 ; McCarty et al., 1998) ont utilisé une extraction à l'hydroxylamine ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$), en particulier pour extraire les oxydes de Mn ; cependant, cette solution a un pH de 4 et peut dissoudre les carbonates. Les méthodes ci-dessus n'étant pas en adéquation avec nos objectifs, nous avons utilisé une **solution d'ascorbate** ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{CHNaO}_3$) qui est reconnue pour être une attaque (pH ~ 8) par réduction des oxydes de Fe les plus réactifs, i.e. amorphes (Ferdelman, 1988 ; Kostka et Luther, 1994 ; Anschutz et al., 1998), et des oxydes de Mn (Anschutz et al., 2000). Des tests cinétiques ont été réalisés dans le but de bien définir

la sélectivité de cette attaque (Desmazes, 2000 ; Figure 1-8). Ces tests ont été réalisés sur des sédiments marins oxygènes et anoxiques provenant du Golfe de Gascogne. Les résultats montrent qu'un plateau est atteint en 24 h pour les concentrations en Fe. Ce plateau, ne représentant que 10 % de la concentration en Fe total de ces échantillons, signifie que la solution ascorbate extrait la totalité d'une (ou plusieurs) phases ferriques en 24 h, mais elle n'attaque pas les autres phases ferrifères. De plus, Anschutz et al. (1998) ont montré que cette phase extraite par ascorbate était une fraction de celle réduite par la solution CDB, ce qui signifie qu'il s'agit d'oxydes de Fe et donc de la fraction qui est la plus facilement réductible. En ce qui concerne Mn, un plateau est également atteint au bout de 24 h.

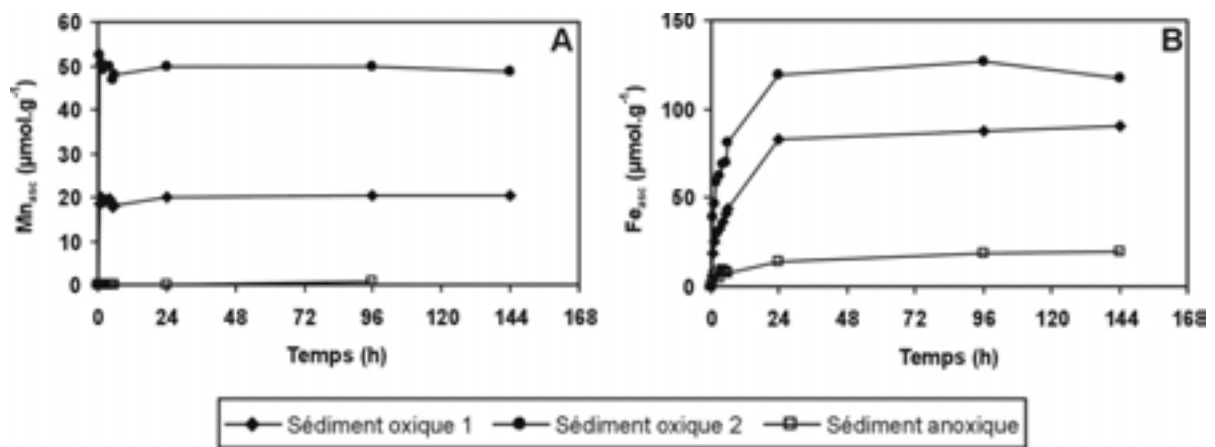


Figure 1-8 : Cinétique d'extraction de Mn (A) et (Fe) par une solution d'ascorbate durant 6 jours (in Desmazes, 2000, modifié).

- Fraction 3 (métaux liés à la matière organique et aux sulfures)

Les ETM peuvent être incorporés dans différentes formes de composés organiques (e.g. organismes vivants, pellicules organiques recouvrant les particules inorganiques, détritus biotiques). Dans les sédiments, la fraction organique comprend principalement des polymères complexes (i.e. substances humiques (acides humiques et fulviques) et dans une moindre mesure des carbohydrates, protéines, peptides, acides aminés, etc. (Pickering, 1986). Ces polymères complexes possèdent en particulier un rôle majeur dans la complexation des métaux dans l'environnement (Santschi et al., 1997). Les métaux de cette fraction peuvent être solubilisés par dégradation de la phase organique du sédiment sous des conditions oxydantes. Ainsi, des agents oxydants, tels que H₂O₂ (e.g. Gupta et Chen, 1975 ; Tessier et al., 1979 ; Farrah et Pickering, 1993) ou NaClO (e.g. Shuman, 1983 ; Zhang et Evangelou, 1996 ; Terashima et Tanigushi, 1998) sont fréquemment utilisés. Toutefois, il a été démontré

que l'hypochlorite de sodium (NaClO), bien que permettant une meilleure attaque de la phase organique d'un sédiment tout en minimisant l'attaque des composés amorphes et des minéraux argileux, pouvait également attaquer les oxydes de Mn (Pickering, 1986) et dissoudre une fraction non négligeable des carbonates (Gommy, 1997). Nous avons donc choisi de réaliser l'extraction de la fraction organique avec $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{NH}_4\text{OAc}$ pour éviter ces inconvénients. Toutefois, des problèmes existent aussi avec ce réactif : (1) possible dissolution des oxydes de Fe par production d'acide oxalique, sous-produit de l'oxydation de la matière organique, qui causerait également la précipitation d'oxalates modérément solubles (Pickering, 1986) ; cependant, Gommy (1997) a montré que l'oxalate formé peut être totalement détruit par H_2O_2 et que cette réaction secondaire ne modifie pas les résultats de spéciation. (2) Le protocole classique de Tessier consiste à faire agir H_2O_2 dans un milieu acide (HNO_3 , $\text{pH} \sim 2$). Comme nous réalisons nos extractions sélectives en parallèle, cet ajout d'acide, en diminuant le pH de la solution serait susceptible d'attaquer d'autres phases que la matière organique et les sulfures. Pour cette raison, nous avons choisi de ne pas associer H_2O_2 avec HNO_3 et de réaliser cette extraction à $\text{pH} 5$. Cette modification du protocole initial a été validé par Ma et Uren (1995). De plus, Couturas et al. (2000) ont étudié la pertinence des résultats obtenus à l'aide de H_2O_2 acidifié avec HNO_3 pour la destruction de la phase organique, et ont montré que l'ajout d'acide nitrique n'affectait pas de manière significative l'oxydation de cette phase.

- Fraction 4 (métaux liés à la fraction « réductible »)

Cette extraction présente un double intérêt. Premièrement, nous avons cherché à déterminer les phases solubles à l'acide ($\text{HCl } 1\text{N}$). Les phases réactives extraites par cette procédure représentent la fraction comprenant les oxydes amorphes et cristallins de Fe et Mn, les carbonates et les silicates d'aluminium hydratés (Huerta-Diaz et Morse, 1990 ; 1992) mais sans inclure les produits d'oxydation des monosulfures de Fe, i.e. goethite et hématite (Raiswell et al., 1994). Par conséquent, il est attendu que Fe_{HCl} soit plus important que Fe_{asc} . La sélectivité de cette extraction a été testée par une approche cinétique (Desmazes, 2000 ; Figure 1-9). Les résultats montrent qu'un plateau est atteint en 24 h pour Mn. Les concentrations obtenues sont proches du Mn total : il s'agit de la somme des oxydes de Mn et de Mn associé aux carbonates ; la concentration de cette dernière fraction seule est déduite de la différence entre fraction HCl et ascorbate. En ce qui concerne Fe, aucun plateau de concentration n'est atteint (même après 168 h d'extraction) : l'extraction n'est donc pas sélective pour cet élément. Deuxièmement, l'extraction à HCl 1N est désigné empiriquement

pour extraire une partie des métaux biodisponibles et donc qui présente un risque potentiel pour le biota (Bryan et Langston, 1992 ; Langston et al., 1999).

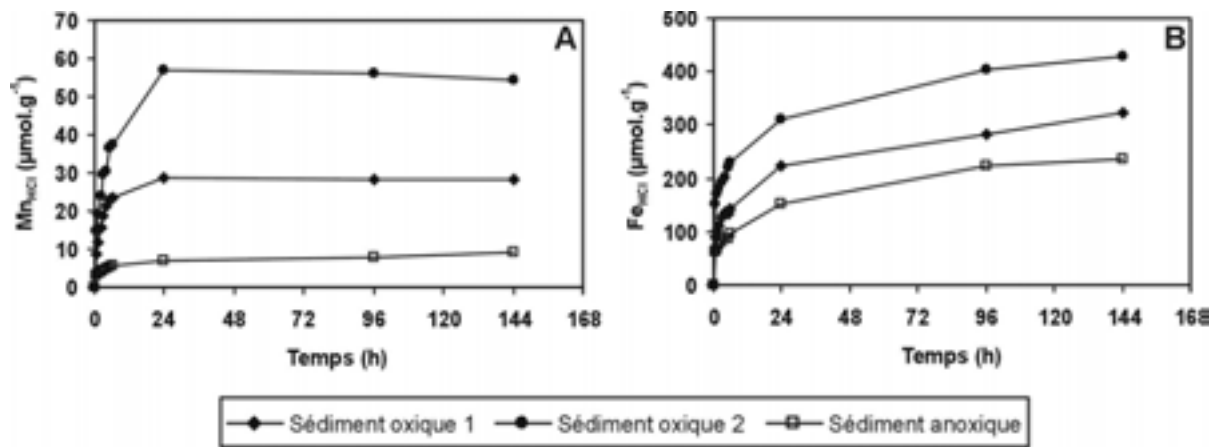


Figure 1-9 : Cinétique d'extraction de Mn (A) et Fe (B) par une solution d'HCl (1N) durant six jours (in Desmazes, 2000, modifié).

- Fraction 5 (digestion totale)

Cette fraction comporte toutes les autres fractions augmentées des métaux présents dans la matrice cristalline des minéraux primaires et secondaires. Nous avons réalisé cette extraction par une attaque tri-acides (HNO₃, HCl et HF) d'après une méthode validée par Schäfer et Blanc (2002), Schäfer et al., (2002) pour l'attaque totale des MES fluviales et basée sur la méthode préconisée par Loring et Rantala (1992).

1.4. CONCLUSIONS

Il est apparu dans ce chapitre que les principaux facteurs contrôlant la spéciation métallique, la répartition entre phases dissoute et particulaire, le type d'association des ETM avec la phase solide soit en tant que complexes de surface ou de précipités vont, *in fine*, déterminer le transport, la réactivité et le sort des ETM dans les environnements aquatiques. De plus, la complexité et l'hétérogénéité des facteurs contrôlant la dynamique des ETM dans les environnements aquatiques d'eau douce interdit le développement de modèles simplistes des comportements métalliques.

Les extractions sélectives (séquentielles ou parallèles) sont un bon outil pour l'étude de la spéciation particulaire des ETM dans les sédiments et les matières en suspension des systèmes fluviaux et le devenir de ces métaux. Néanmoins, il est apparu que tous les réactifs utilisés

dans les différentes procédures d'extractions ont des avantages et des inconvénients. D'autre part, la standardisation des procédures et la préparation de matériels certifiés restent problématiques en raison de la grande diversité des matrices des échantillons naturels étudiés. Ainsi, le choix de la procédure doit se faire en prenant en compte la nature du matériel étudié et l'objectif recherché. L'interprétation des résultats obtenus à l'aide des extractions sélectives ne doit pas se faire en fonction des fractions minéralogiques ciblées mais plutôt en fonction des réactifs utilisés pour extraire les ETM liés à ces différentes phases.

L'étude du comportement des ETM dans les systèmes aquatiques nécessite un échantillonnage représentatif de la variabilité géochimique des matières dissoutes et particulières transportées par les rivières afin de dégager des lois de comportements. Cette représentativité ne peut être acquise que par le biais de séries temporelles de données prenant en compte la variabilité hydrologique du système étudié. Ainsi, pour mener à bien notre étude sur le transport et la spéciation à l'état solide des ETM dans le système fluvial Lot-Garonne, nous avons réalisé des campagnes mensuelles d'échantillonnages d'eau et de MES sur huit sites répartis sur le Lot et la Garonne, ainsi que trois campagnes de carottages dans des sédiments de barrages, ceci pour intégrer à la fois les composantes spatiales et temporelles. Les techniques d'extractions sélectives que nous avons sélectionnées ont été appliquées à tous nos échantillons solides en fonction des recommandations dégagées à partir de l'étude présentée ci-dessus.

CHAPITRE 2

Matériels et méthodes

2.1. INTRODUCTION : CONTEXTE GÉNÉRAL DE L'ÉTUDE.....	47
2.2. PRÉSENTATION DU LOT ET DE LA GARONNE.....	50
2.2.1. Le Lot	50
<i>i. Hydrologie.....</i>	<i>50</i>
<i>ii. Géologie.....</i>	<i>51</i>
2.2.2. La Garonne	53
2.3. CHOIX ET PRÉSENTATION DES SITES	54
2.3.1. Carottages	54
2.3.2. Suivi saisonnier	57
2.4. CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE.....	60
2.4.1. Carottes sédimentaires	60
<i>i. Carottages</i>	<i>60</i>
<i>ii. Microélectrodes polarographiques.....</i>	<i>62</i>
<i>iii. Échantillonnage et conditionnement</i>	<i>64</i>
2.4.2. Prélèvements ponctuels (suivi saisonnier).....	67
<i>i. Véhicule-laboratoire.....</i>	<i>67</i>
<i>ii. Mesures physicochimiques.....</i>	<i>67</i>
<i>iii. Échantillons d'eau</i>	<i>68</i>
<i>iv. Échantillons de MES.....</i>	<i>69</i>
2.5. MÉTHODES ANALYTIQUES	73
2.5.1. Environnement analytique	73

2.5.2. Fraction solide	73
<i>i. Teneur en eau et porosité</i>	74
<i>ii. Granulométrie</i>	74
<i>iii. Chlorophylle</i>	74
<i>iv. Carbone Organique Particulaire (COP) et Soufre Total (ST)</i>	76
<i>v. Datation des sédiments</i>	77
<i>vi. Éléments majeurs et terres rares (Lanthanides)</i>	78
<i>vii. Protocoles d'extractions sélectives et totale</i>	80
2.5.3. Fraction dissoute	83
<i>i. Carbone Organique Dissous (COD)</i>	83
<i>ii. Alcalinité totale (TAlk)</i>	83
<i>iii. Chlorures (Cl⁻) et sulfates (SO₄²⁻)</i>	84
<i>iv. Sels nutritifs (nitrites, nitrates, ammonium)</i>	84
2.5.4. Dosages des métaux par FAAS et ICP-MS	86
<i>i. Spectrométrie d'Absorption Atomique de Flamme (FAAS)</i>	86
<i>ii. Spectrométrie de masse à plasma couplé (ICP-MS)</i>	87
<i>iii. Validité des résultats et limites de détection</i>	88

CHAPITRE 2 . Matériels et méthodes

2.1. INTRODUCTION : CONTEXTE GÉNÉRAL DE L'ÉTUDE

En 1979, le RNO (Réseau National d'Observation du milieu littoral) a signalé une pollution en Cd dans les huîtres de l'estuaire de la Gironde (jusqu'à $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de poids sec ; Boutier, 1981). Ces concentrations sont 10 à 50 fois supérieures à celles trouvées typiquement dans les huîtres françaises d'autres régions. Conséquemment, l'estuaire de la Gironde a été classé « Zone D » par la Communauté Européenne, interdisant ainsi la production et la cueillette d'huîtres et de moules à l'intérieur de l'estuaire.

Latouche (1988) a estimé que 90 % du Cd arrivant dans la Garonne provenait de la région industrielle de Decazeville-Viviez (département de l'Aveyron) via un petit affluent du Lot : le Riou-Mort (Figure 2-1). En effet, jusqu'au début des années 80, l'exploitation du minerai de Zn par la Société des Mines et Fonderies de la Vieille Montagne a entraîné le rejet prolongé de Cd dans la rivière Lot par le Riou-Mort. Ce dernier récupère, en plus des rejets directs de l'usine, les eaux de ruissellement drainant les terrils formés des sous-produits d'exploitation du minerai de Zn (Cd, Cu, Pb, Fe et S) dont Cd est le cation principal associé. Deux procédés métallurgiques différents ont été utilisés par l'usine : (1) réduction thermique (1250°C) de calamine oxydée (ZnCO_3) jusqu'en 1922 ; (2) électrolyse de blende (ZnS) importée ; cette technique produit une grande quantité d'acide sulfurique ($\text{ZnS}_{(s)} + 3/2\text{O}_2 = \text{ZnO}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)}$). Par ce dernier procédé, la production de 1t de Zn fournit 3kg de Cd, ce qui correspond à un facteur 5 par rapport à la méthode thermique. Ainsi, en considérant que l'usine a extrait 3 400 000t de Zn depuis sa création, cela conduit au rejet d'environ 10 000t de Cd (Andres, 1997). Les résidus d'extraction ont été traités entre 1930 et 1960 par voie thermique permettant la volatilisation du Zn et du Cd ; mais l'augmentation de la production à partir de 1960 a provoqué le stockage des boues résiduelles sur le crassier. Des carottages de sédiments effectués sur le Lot ont permis de mettre en évidence la pollution (Latouche et al, 1992) en montrant des concentrations de Cd et de Zn dans les sédiments supérieures à 130 et

5000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivement.

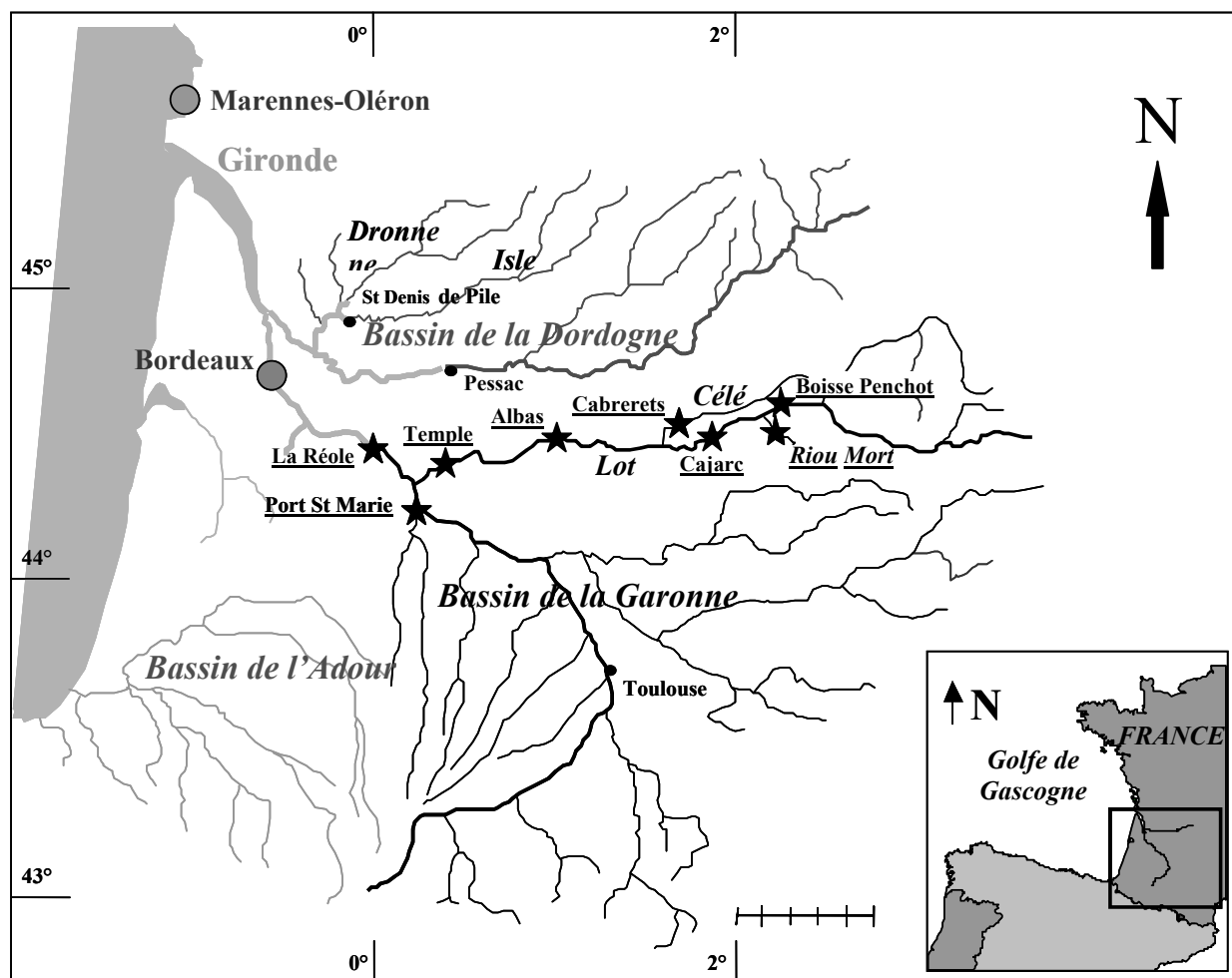


Figure 2-1 : Carte du système fluvial Lot-Garonne-Gironde. Les étoiles noires montrent la localisation des sites d'échantillonnages

En 1986, une pollution accidentelle provenant de la rupture de canalisations conduisant les eaux du crassier ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le Cd et le Zn, respectivement) de stockage des anciens résidus de l'activité minière et atteignant le Lot a suscité une prise en compte de cette pollution mais aussi des conséquences environnementales des anciens rejets. Les concentrations de Cd et de Zn dans le Riou-Mort montent alors jusqu'à 5250 et $9400 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et on estime à 200kg de Cd et 20t de Zn ainsi déversés dans cet affluent du Lot. Pour éviter qu'une telle pollution ne se reproduise, des opérations de confinements du crassier par recouvrement d'argile ainsi que des opérations de pompage et traitement des eaux de nappe phréatique ont été réalisées (Jozereau, 1997). Depuis, les rejets de Cd ont diminué sensiblement, passant de $40 \text{ kg}\cdot\text{j}^{-1}$ à $3 \text{ kg}\cdot\text{j}^{-1}$ à la fin de l'année 1988, d'après les données

internes de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne. De plus, l'activité minière proprement dite a cessé à la fin de 1980, remplacée par de simples opérations mécaniques (laminage) sur le Zn.

Il reste cependant qu'en divers points de la vallée du Lot des sédiments accumulés derrière les nombreux barrages hydroélectriques contiennent des quantités de Cd (et d'autres ETM) très élevées. Compte tenu de ce stock (estimé à 200 t pour le Cd ; Lapaquellerie et al., 1995) et en dépit de la réduction des flux à la source, des risques de remise en suspension (crues, vidanges de barrages, dragages du lit de la rivière) des sédiments fortement pollués persistent et sont susceptibles d'entretenir des flux encore élevés d'ETM dans le Lot et *in fine* dans l'estuaire de la Gironde. Ainsi, du fait de sa proximité avec la confluence avec la Garonne et aussi de l'importance des zones de sédimentation que constituent les retenues de barrages hydroélectriques (e.g. Cajarc, Villeneuve/Lot, Temple ; Figure 2-1), la partie aval du système hydrographique du Lot joue un rôle important et peut être considérée à la fois comme le verrou des flux contaminants du système et comme une zone de stockage de ces contaminants.

De plus, de forts apports (e.g. Cd, Zn, Cu et Pb), tant dissous que particulaires, sont toujours enregistrés à l'entrée de l'estuaire de la Gironde (Boutier et al., 1989; Jouanneau et al., 1990 and 1993; Latouche, 1992, Latouche et al., 1994; Lapaquellerie et al., 1995; Krapiel et al., 1997; Blanc et al., 1999 ; Schäfer et al., 2002). Ces flux peuvent également affecter le parc ostréicole de Marennes-Oléron (le plus grand en Europe), localisé à 30 km au nord de l'estuaire de la Gironde (Heral et al., 1982 ; Boutier et al., 2000 ; Figure 2-1). Ainsi, le transport d'ETM dans le système fluvial Lot-Garonne reste une préoccupation scientifique et économique majeure depuis que des concentrations en Cd supérieures à la moyenne nationale ont été rapportées pour les huîtres de Marennes-Oléron (Boutier, 1981) et que ces concentrations sont proches de la teneur en Cd maximale autorisée pour la consommation de fruits de mer, teneur maximale récemment abaissée ($5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, poids sec) par la Communauté Européenne.

2.2. PRÉSENTATION DU LOT ET DE LA GARONNE

2.2.1. Le Lot

i. Hydrologie

L'étendue du bassin versant (11 840 km²) et la diversité des types de climat déterminent une alimentation hydrique assez complexe (Massio, 1976). Le bassin du Lot amont est caractérisé par un régime pluvio-nival à influence méditerranéenne présentant une irrégularité des débits moyens annuels (fortes pluies en automne) alors que la partie aval du bassin n'est pas soumise à ces influences et supporte des précipitations océaniques plus étalées et hivernales qui provoquent les plus grandes crues en hiver. Le débit moyen annuel calculé sur la période 1973-2000 (Villeneuve/Lot) est de 164 m³.s⁻¹ (DIREN, Midi Pyrénées) ; la valeur donnée par Mignot (1971) est légèrement supérieure : 180 m³.s⁻¹. Si l'on considère l'histogramme des débits moyens inter-annuels classés (Figure 2-2), la répartition des 27 dernières années dans les différentes classes suit une distribution normale.

Toutefois, le Lot (long de plus de 248 km) est une rivière fortement aménagée qui comporte une soixantaine de seuils artificiels et barrages au fil de l'eau (Capblancq et Tourenq, 1978 ; Tourenq et al, 1978) qui provoquent un nivellement des débits dans les parties moyennes et avales de la rivière, particulièrement en été, et écrêtent les ondes de crues (Massio, 1976). Ces différents barrages, qui déterminent une succession de réservoirs de tailles et profondeurs variables, favorisent la sédimentation et le maintien des stocks de sédiments et des polluants associés. Cependant, tout au long du Lot, les masses d'eau changent constamment de vitesse en fonction (1) des caractéristiques hydrodynamiques des biefs successifs qui ont considérablement modifié le lit de la rivière, (2) de l'amplitude des lâchers des grands barrages, (3) des modalités de fonctionnement des micro-centrales électriques du Lot moyen et (4) des besoins d'irrigation en particulier en période d'étiage. Ces divers aménagements et leur fonctionnement sont susceptibles d'entraîner des variations de l'hydrodynamique, et par conséquent des remaniements des sédiments de fond et leurs conséquences sur la nature des suspensions.

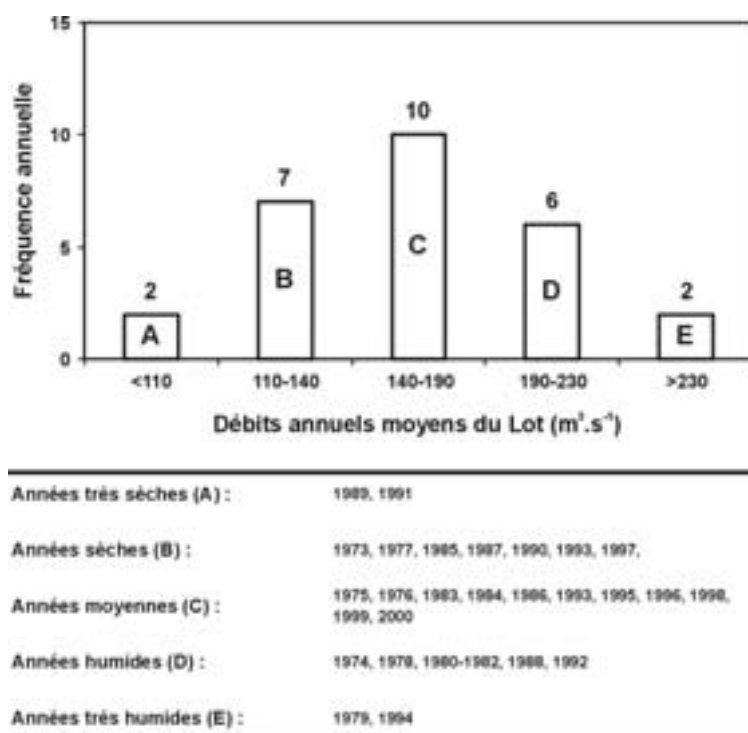


Figure 2-2 : Histogramme des débits moyens inter-annuels classés (1973-2000) du Lot à Temple (d'après Probst, 1983, modifié).

ii. Géologie

Du point de vue géologique, le bassin se divise en trois zones (Figure 2-3) :

- une zone supérieure (en amont d'Entraygues) à roches cristallophylliennes et éruptives du Massif Central ;
- un bassin moyen (d'Entraygues à Fumel) à roches sédimentaires calcaires et marno-calcaires, principalement d'âge Jurassique ;
- un bassin inférieur alluvial (de Fumel à la confluence avec la Garonne) d'âge tertiaire et quaternaire.

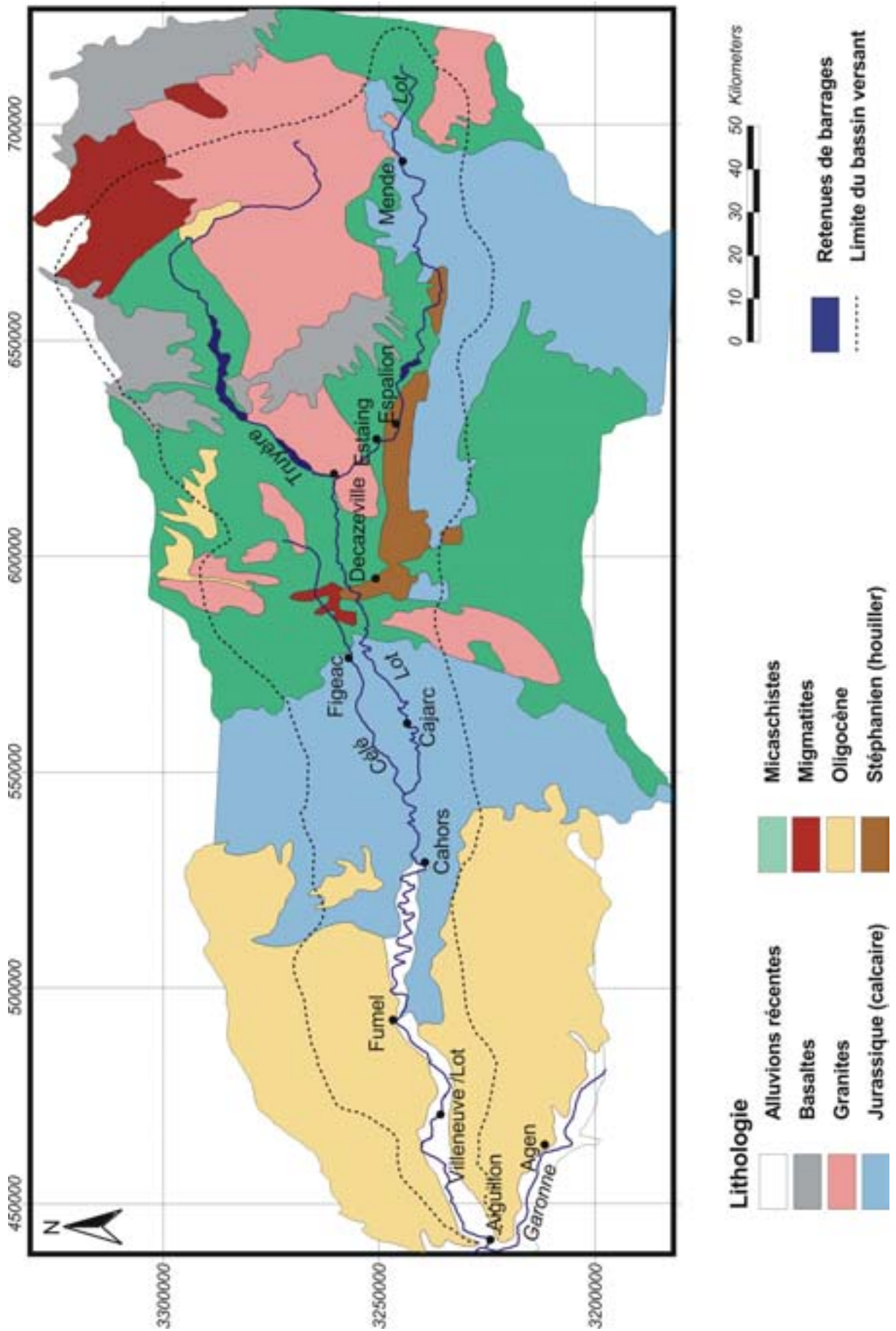


Figure 2-3 : Géologie du bassin versant du Lot (in Gagneur, 1976 ; modifiée).

2.2.2. La Garonne

Longue de 575 km jusqu'à l'estuaire de la Gironde, la Garonne constitue l'axe fluvial principal du sud ouest de la France. Le bassin versant de la Garonne a une superficie totale de 57 500 km², soit près de la moitié de la superficie totale du bassin d'Aquitaine. C'est un bassin caractérisé par un régime de type globalement pluvial et présentant une irrégularité des débits moyens annuels (Probst, 1983). La Garonne est caractérisée par des histogrammes de répartition des débits d'allure peu élancée, voire même aplatie, où les débits moyens annuels se dispersent autour des débits moyens inter-annuels (Probst, 1983, Probst et Tardy, 1985 ; Figure 2-4). En effet, l'évolution des histogrammes de répartition des débits de l'amont vers l'aval fait apparaître une dispersion progressive des modules annuels autour des modules inter-annuels (Etchanchu, 1988) ; l'influence régulatrice de l'altitude se fait sentir jusqu'à Toulouse où la Garonne montre encore les caractéristiques d'un cours d'eau pyrénéen.

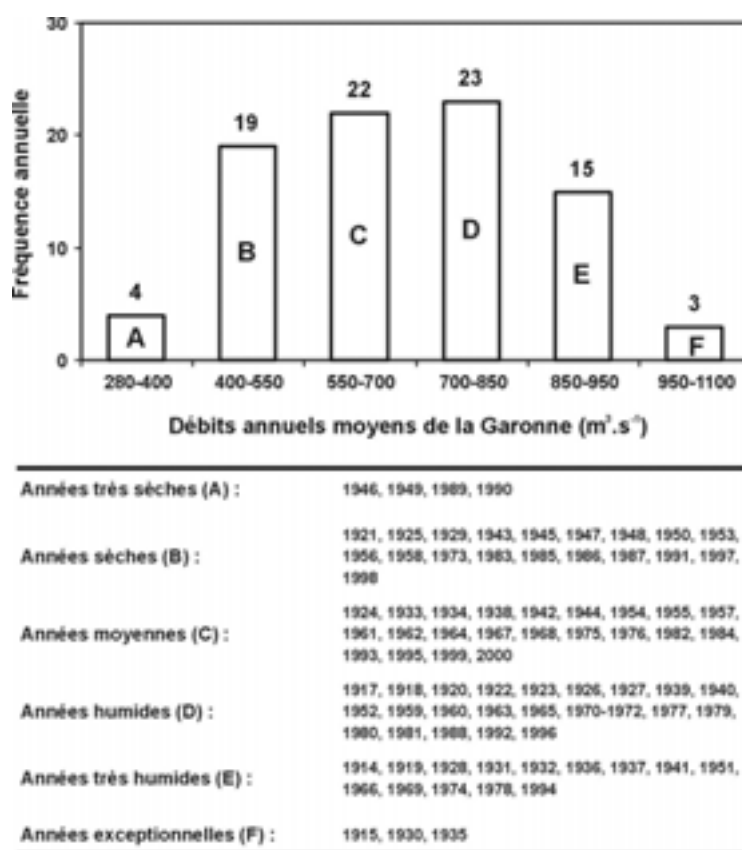


Figure 2-4 : Histogramme des débits moyens inter-annuels classés (1914-2000) de la Garonne au Mas d'Agenais (d'après Probst et Tardy, 1985, modifié).

Le débit moyen annuel calculé sur la période 1959-2000 à La Réole est de $633 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Port Autonome de Bordeaux). Par comparaison, la valeur donnée par Nagy-Breitenstein (1993) sur une période plus longue (1883-1991) est légèrement supérieure : $647 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. La Garonne se place ainsi comme le troisième fleuve français derrière le Rhône ($1570 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et la Loire ($825 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

2.3. CHOIX ET PRÉSENTATION DES SITES

L'ensemble des objectifs de l'étude a conditionné le choix des sites de prélèvements. Ainsi, mon travail s'articule autour de 2 axes de recherche : (1) enregistrement historique de la pollution polymétallique dans des sédiments de barrages et diagenèse précoce des ETM; (2) suivi saisonnier des teneurs en ETM des eaux et des Matières En Suspension (MES) du système fluvial Lot-Garonne.

2.3.1. Carottages

Pour le premier axe de recherche, nous avons choisi d'effectuer des carottages au niveau de retenues de barrages au fil de l'eau qui sont des sites privilégiés d'accumulation de sédiments fins. 3 sites de carottage ont été retenus (Figure 2-5) :

- La retenue de chaussée au fil de l'eau de **Marcenac**, située en amont de la confluence entre le Lot et le Riou-Mort, dans le but d'obtenir un enregistrement des apports en ETM du bassin du Lot en amont de la source de pollution ponctuelle.
- La retenue de barrage de **Cajarc**, située à 40 km en aval de la confluence Riou-Mort/Lot. D'une superficie de 28 ha et d'un volume d'eau évalué à $1,1 \cdot 10^6 \text{ m}^3$, cette retenue est une zone de sédimentation importante en particulier au niveau des zones de haut fond et des bordures d'îles et près des berges où les courants sont ralentis. Le stock de sédiment est estimé à $121\,000 \text{ m}^3$ (Lapaquellerie et al., 1995). Le substrat est majoritairement constitué de fonds durs, de vases silteuses (lieu de notre carottage), de sables plus ou moins grossiers et, dans une moindre mesure, de graviers et galets (Figure 2-6). L'épaisseur actuelle de vase est d'environ 1,50 m. Cette retenue de barrage est la première en aval de la confluence entre le Lot et le Riou-Mort, et apparaît donc comme une zone privilégiée pour l'enregistrement sédimentaire de la pollution polymétallique du Lot.

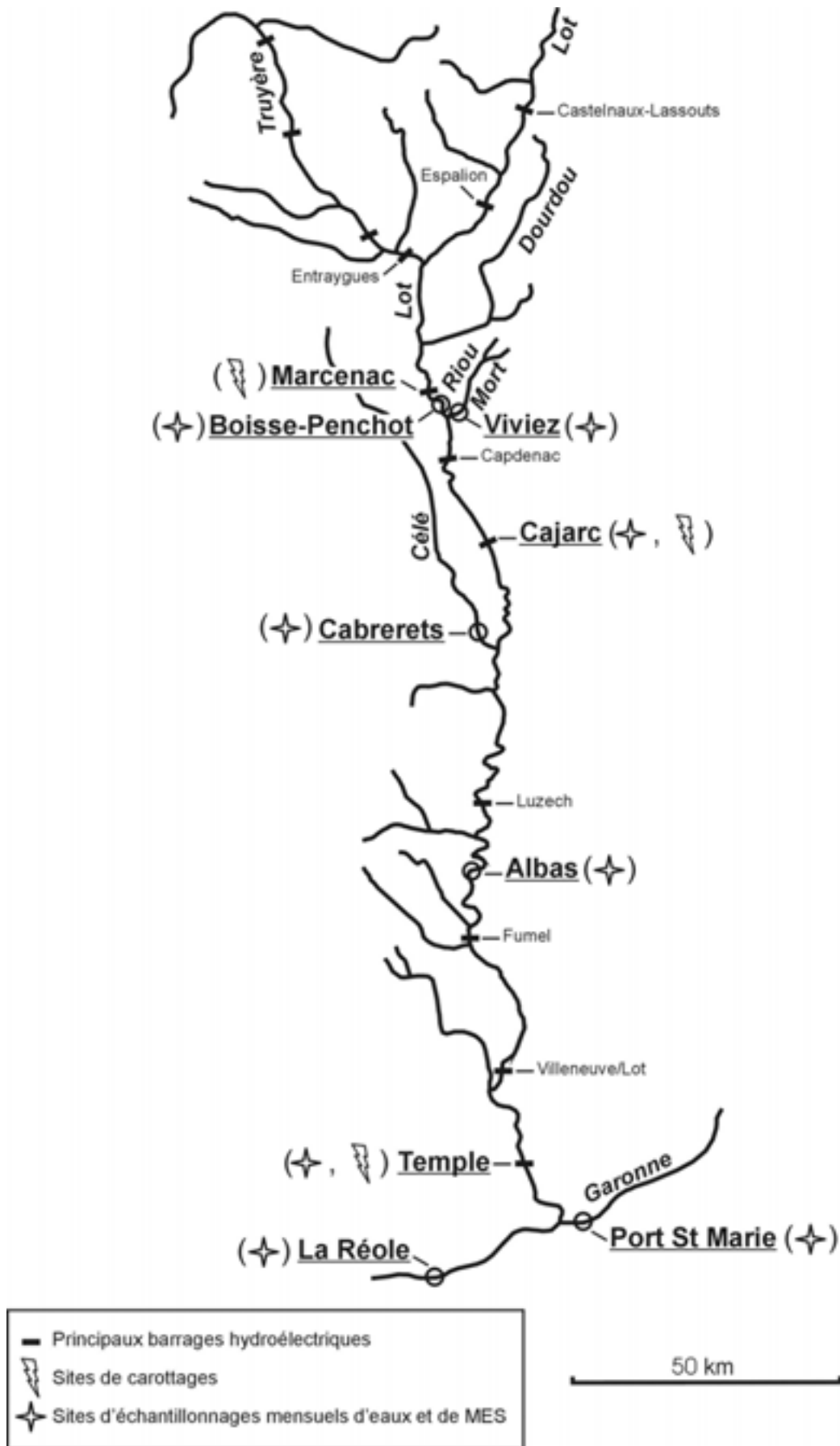


Figure 2-5 : Système fluvial du Lot ; principaux barrages hydroélectriques, sites de prélèvements (carottages, eaux et MES)

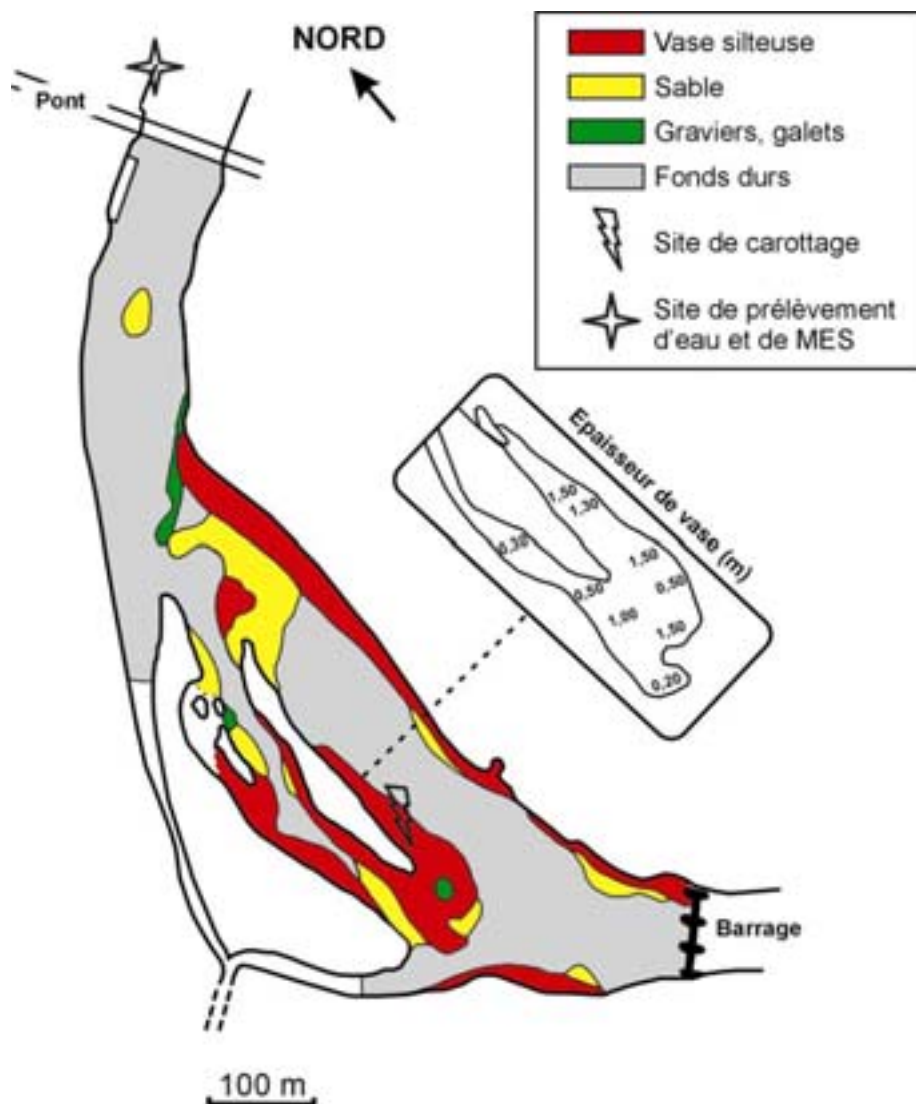


Figure 2-6 : Carte de la retenue de barrage de Cajarc montrant la lithologie des sédiments, les sites de prélèvements ponctuels et de carottage.

- La retenue de barrage de **Temple**, située à 210 km de la source chronique de pollution et d'un volume d'eau évalué à 23.10^6 m^3 . Cette retenue constitue l'un des plus grands bassins sédimentaires du Lot et le dernier grand ouvrage hydroélectrique avant la confluence Lot/Garonne (15 km). La concentration en Cd du sédiment est en moyenne 6 fois moins importante que dans la retenue de Cajarc.

2.3.2. Suivi saisonnier

Pour le suivi saisonnier, les différents sites d'échantillonnages des eaux et des MES ont été définis en relation avec le gradient de contamination du Lot par les ETM issus de la source ponctuelle anthropique de la zone industrielle de Decazeville. Un total de 8 sites de prélèvement a été retenu (Figure 2-5):

- Deux sites de référence ont été retenus par rapport à la source de pollution que constitue le Riou-Mort. Il s'agissait d'obtenir une signature des sources diffuses d'ETM représentative de l'ensemble du bassin versant du Lot. Le premier site de prélèvement est **Boisse-Penchat**, situé sur la rive droite du Lot, immédiatement en amont de la source ponctuelle de rejet. Sur ce site, la largeur de la rivière est de ~ 70 m et le débit moyen annuel est de $85 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Le deuxième site de référence est **Cabrerets** sur le Célé. Il s'agissait là de documenter les apports en ETM de l'affluent principal du Lot entre les confluences Riou-Mort/Lot et Lot/Garonne.

- **Viviez**, sur le Riou-Mort près du site industriel à l'origine des rejets métalliques et avant sa confluence avec le Lot (Figure 2-7). Le Riou-mort draine un bassin versant d'environ 180 km^2 . A cet endroit, la largeur du Riou-Mort ne dépasse pas 5 m ; son débit annuel moyen est de $2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et sa concentration annuelle moyenne en MES de $440 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, (1998-2000). Cet affluent du Lot est caractérisé par un régime torrentiel, avec des variations journalières de débit et de concentration en MES pouvant atteindre des facteurs 10 et 80, respectivement. Les flux liquides annuels sont compris entre $0,053 \text{ km}^3 \cdot \text{an}^{-1}$ (1998) et $0,082 \text{ km}^3 \cdot \text{an}^{-1}$ (1999), alors que les flux annuels de MES peuvent varier d'un facteur 2 : $17\,400 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$ (1998) et $35\,100 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$ (1999). Le site de prélèvement a été choisi en amont de la centrale électrique thermique qui utilise une dérivation du Lot pour son refroidissement et rejette cette eau dans le Riou-Mort, afin de s'affranchir du problème de dilution des eaux du Riou-Mort par ces apports. L'activité de cette centrale a cessé en 2002.

- **Cajarc**, sur la rive droite du Lot en amont (~ 1 km) du barrage hydroélectrique (Figure 2-6). Ce site a été choisi comme lieu de prélèvement d'eau et de MES représentatives du mélange entre les eaux et les MES du Lot et du Riou-Mort ; ces prélèvements servant également à étudier les caractéristiques géochimiques des particules qui vont sédimenter dans la retenue en aval.

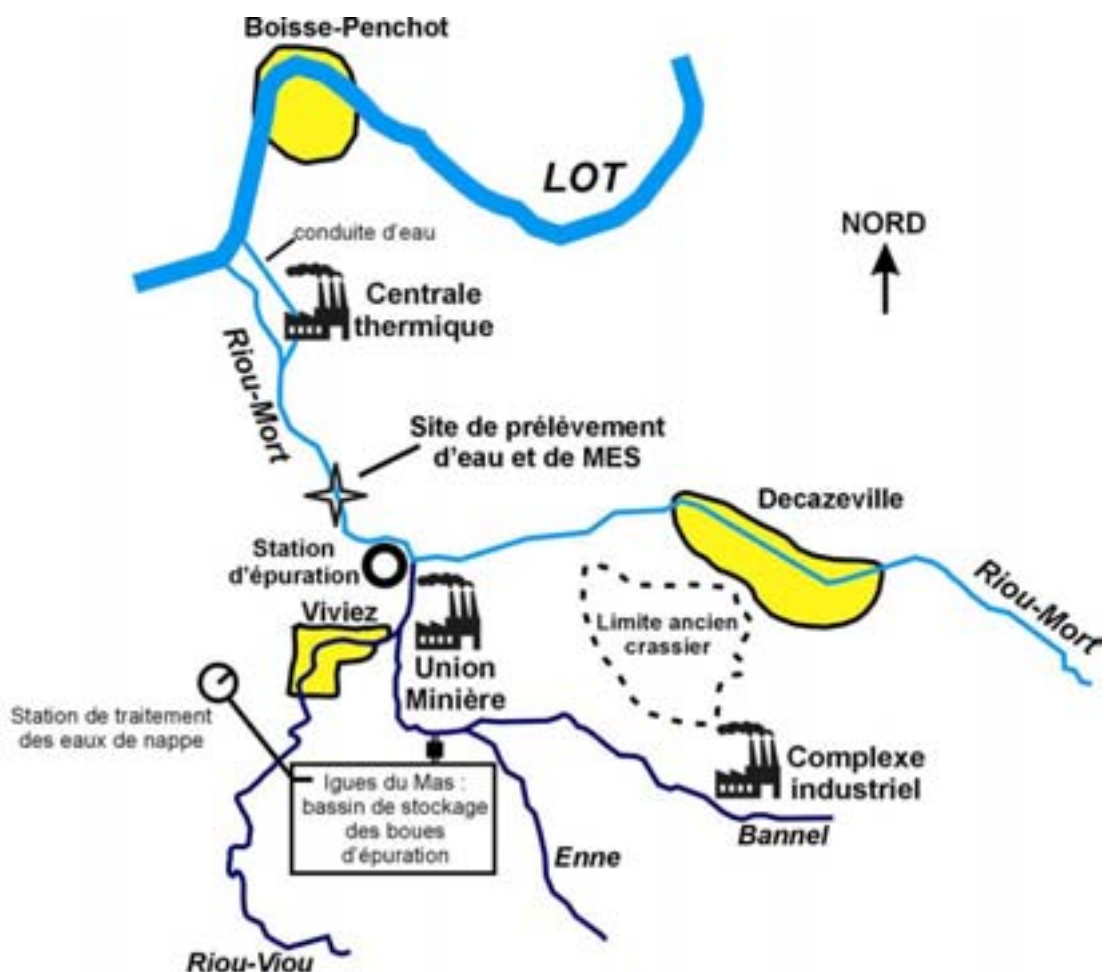


Figure 2-7 : Localisation du site d'échantillonnage dans la zone industrielle de Decazeville.

- **Albas**, situé sur la rive gauche du Lot et à ~ 50 km en aval de la confluence entre le Lot et le Célé. Les différents prélèvements ont été effectués en amont d'une chaussée au fil de l'eau servant à l'alimentation d'une micro-centrale hydroélectrique. Ce site permet un échantillonnage représentatif de la partie aval du bassin du Lot, en amont des grands ouvrages hydroélectriques tels que Villeneuve/Lot et Temple.

- Le site de **Temple**, à ~ 50 m en amont de l'ouvrage hydroélectrique. Pour la dernière décennie (1990-2000), le débit et la concentration en MES moyens à Temple sont reportés dans le Tableau 2-1. Les flux liquides, qui varient en fonction de l'hydrologie de la rivière, sont compris entre 3 et 4 km³.an⁻¹ pour les années sèches, entre 4 et 5,5 km³.an⁻¹ pour les années moyennes et entre 5,5 et 7 km³.an⁻¹ pour les années humides.

- **Port Ste Marie**, situé sur la Garonne, en amont de la confluence Lot/Garonne. Ce site a été choisi dans le but de documenter les caractéristiques géochimiques des apports en ETM de la Garonne-amont dans le système fluvial Lot-Garonne. Les débits de la Garonne au niveau de ce site sont en moyenne 3 fois supérieurs à ceux du Lot tandis que les flux liquides

sont compris entre 6,2 et 20,4 km³.an⁻¹ et les flux de MES entre 0,45.10⁶ et 6,1.10⁶ t.an⁻¹ (Tableau 2-1).

- Enfin, **La Réole**, située à ~ 50 km en aval de la confluence du Lot avec la Garonne et marquant la limite amont de la marée dynamique. Ce site a été choisi car il constitue l'exutoire des flux d'eau, de matière en suspension et de polluants véhiculés par le Lot et la Garonne-amont avant leur entrée dans le système estuarien de la Gironde. Sur la dernière décennie, les flux liquides varient de 10,3 à 28 km³.an⁻¹ et sont compris entre 10 et 14 km³.an⁻¹ pour les années sèches, entre 15 et 22 km³.an⁻¹ pour les années moyennes et entre 23 et 28 km³.an⁻¹ pour les années humides.

	Débits (m ³ .s ⁻¹)	MES (mg.L ⁻¹)	Flux liquide (km ³ .an ⁻¹)	Flux MES (10 ⁶ t.an ⁻¹)
	moy. (min.-max.)	moy. (min.-max.)	moy. (min.-max.)	moy. (min.-max.)
Temple (Lot)	156 (107-243)	70,8 (11,1-138)	4,9 (3,4-7,7)	0,39 (0,04-0,77)
Port Ste Marie (Garonne)	446 (198-646)	128 (47,3-207)	13,8 (6,2-20,4)	2,0 (0,45-6,1)
La Réole (Garonne)	592 (327-889)	111 (45,7-183)	18,7 (10,3-28,0)	2,3 (0,55-6,5)

Tableau 2-1 : Valeurs moyennes des débits, des concentrations en MES et des flux calculés pour le Lot et La Garonne pour la période 1990-2000 (Rapport pour l'Agence de l'Eau Adour-Garonne, 2000, modifié).

Le Tableau 2-2 présente un rappel synoptique des différents sites échantillonnés avec, pour chaque site, la localisation, le type d'échantillonnage effectué et le nombre de prélèvements.

Site	Rivière	Echantillonnage			Nombre de prélèvements
		MES	Eau	Carottage	
Marcenac	Lot			X	2 carottes
Boisse-Penchot	Lot	X	X		7 ponctuels
Viviez	Riou-Mort	X	X		11 ponctuels
Cabrerets	Célé	X	X		4 ponctuels
Cajarc	Lot	X	X	X	11 ponctuels + 3 carottes
Albas	Lot	X	X		11 ponctuels
Temple	Lot	X	X	X	11 ponctuels + 2 carottes
Port-Ste-Marie	Garonne	X	X		11 ponctuels
La Réole	Garonne	X	X		11 ponctuels

Tableau 2-2 : Résumé des échantillonnages sur le Lot et la Garonne.

2.4. CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE

2.4.1. Carottes sédimentaires

i. Carottages

Trois campagnes de carottage ont été réalisées en juin 2001 sur les retenues de barrage de Marcenac (site de référence), Cajarc et Temple. Pour chaque site, les carottages ont été effectués à partir d'un zodiac.

Pour comprendre les mécanismes biogéochimiques intervenants dans les premiers décimètres des sédiments de rivière, il est indispensable de connaître la distribution verticale des composés réactifs avec une bonne résolution spatiale. Dans les sédiments marins ou fluviaux, les gradients verticaux de concentrations s'expriment généralement à l'échelle du millimètre. Aussi, apparaît-il indispensable de travailler sur du sédiment le moins perturbé possible. L'autre objectif était de savoir s'il est possible d'obtenir un enregistrement sédimentaire historique de la pollution du Lot à partir du carottage de sédiment de barrage. Pour atteindre ces deux objectifs, nous avons décidé d'utiliser pour chaque site 2 types complémentaires de carottier :

- Carottier-interface : Ce type de carottier permet un échantillonnage des premiers décimètres de sédiments ainsi que de l'eau de fond, et également de conserver intacte l'interface eau/sédiment. Il consiste en un bâti en acier inoxydable renfermant une gaine en Plexiglas[®] de section rectangulaire de 12x10 cm pour 70 cm de hauteur (Figure 2-8). La pénétration du carottier dans le sédiment se faisant sous l'action de la gravité, la tête de l'appareil est biseautée afin de minimiser les perturbations causées au sédiment lors de la pénétration du carottier. La fermeture de la carotte est obtenue à l'aide d'une lame en acier inoxydable, actionnée manuellement et à distance à l'aide d'une corde, qui vient couper le sédiment à la base de la tête du carottier.

- Carottier-tube : Ce type de carottier permet la récupération de carottes sédimentaires plus longues que le carottier interface mais une moins bonne conservation de l'intégrité de l'interface eau/sédiment. Ce carottier consiste en un tube en PVC de section circulaire de 40 mm de diamètre. La pénétration dans le sédiment se fait manuellement (Figure 2-9). La récupération de la carotte est réalisée par aspiration de la colonne sédimentaire par obturation du haut du tube à l'aide d'un bouchon en PVC. Une fois remonté à bord du zodiac, la base du carottier est également scellée avec un bouchon identique.

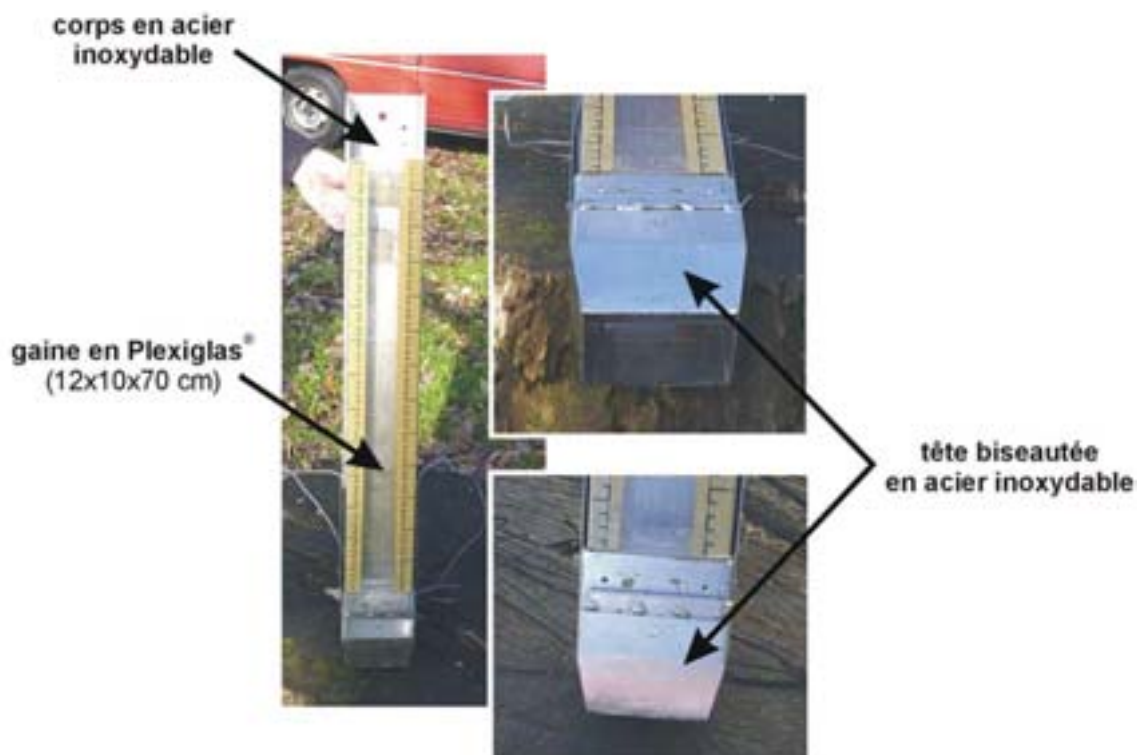


Figure 2-8 : Vue générale du carottier-interface et détail de la tête de l'outil.



Figure 2-9 : Carottage à l'aide du carottier-tube dans la vase de la retenue de Cajarc.

L'échantillonnage des carottes sédimentaires et le conditionnement des différents échantillons ont été effectués sur les 3 sites de prélèvement et directement après récupération et débarquement des carottiers. Sur une seule et même carotte, il est possible, dans des conditions d'échantillonnage contrôlées : d'obtenir des micro-profil de composés dissous à l'aide de microélectrodes polarographiques (voir plus bas), d'extraire les eaux interstitielles en vue de la mesure de composants dissous qui ne sont pas mesurables avec les microélectrodes, de récupérer la fraction solide pour analyser les concentrations en ETM et autres constituants réactifs ; enfin, d'acquérir des informations d'ordre sédimentologique (e.g., porosité, granulométrie, chrono-stratigraphie).

ii. Microélectrodes polarographiques

Avant toute manipulation sur les carottes sédimentaires, l'eau de fond située au sommet du carottier-interface est échantillonnée (selon le protocole décrit plus loin pour les eaux interstitielles). La gaine du carottier-interface contenant la colonne sédimentaire à échantillonner est ensuite placée dans une enceinte stable afin de réaliser des profils simultanés de concentrations avec les microélectrodes voltamétriques à amalgame Hg/Au. Ce type de microélectrodes, développé par Brendel et Luther (1995), est capable de mesurer rapidement, avec une résolution millimétrique et sans perturber le sédiment, les espèces chimiques principales des processus diagénétiques [O_2 , Mn^{2+} , Fe^{2+} , ΣS^{2-} (H_2S , HS^- , S_x^{2-} ; Luther III et al., 2001)]. Les limites de détections pour ces cinq espèces sont 3, 5, 15, $<0,2$ et $<0,2 \mu M$, respectivement. Cependant, cette technique étant « semi-quantitative », les résultats seront présentés en terme d'intensité de courant et non de concentration.

Cette technologie a déjà produit des résultats significatifs (Brendel et Luther, 1995 ; Luther III et al, 1997, 1998, 1999 ; Theberge et al, 1997 ; Hulthe et al., 1998 ; Anschutz et al., 2000 ; Deflandre et al., 2002). De plus, sans pouvoir les quantifier, cette technique permet aussi de mettre en évidence la présence de $FeS_{(aq)}$ (Theberge et al., 1997) et de colloïdes de Fe(III) (< 50 nm de diamètre ; Taillefert et al., 2000).

Les mesures sont faites à partir d'un système voltamétrique standard à 3 électrodes (Figure 2-10) : l'électrode Hg/Au est l'électrode de travail ; un fil de platine de 0,5 mm de diamètre sert de contre-électrode ; une plaque d'argent trempée dans de l'hypochlorite de Na ($Na/AgCl$) est utilisée comme référence. Nous avons utilisé un analyseur électrochimique du modèle DLK-100 de Analytical Instrument Systems, Inc (AIS) assisté par ordinateur qui permet une détection au picoampère

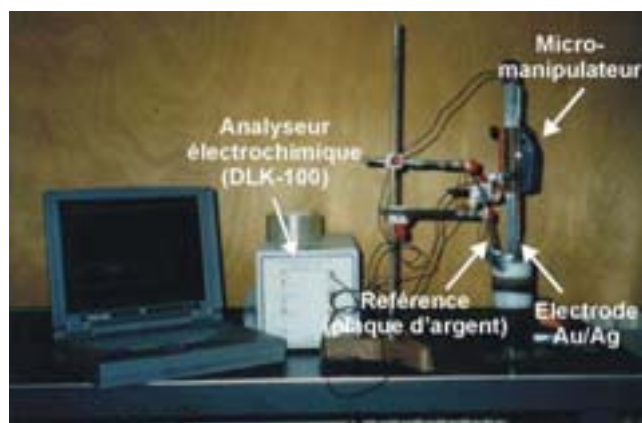


Figure 2-10 : Montage opérationnel des microélectrodes polarographiques.

Chaque composé possède un potentiel (exprimé en V) de détection spécifique (Tableau 2-3). L'oxygène est déterminé par voltamétrie en balayage linéaire de -0,1 V à -1,7 V à une vitesse de 200 mV/s après 5 secondes d'équilibre à -0,1 V. Mn(II), Fe(II) et S(-II) sont déterminés par « Square Wave Voltametry (SWV) ». Avant chaque balayage, l'électrode est conditionnée à -0,1 V pendant 10 à 60 secondes pour restaurer la surface de l'électrode. Cette étape sert à enlever les composés réduits déposés sur l'amalgame. Le conditionnement est suivi d'un balayage de -0,1 V à -1,7 V à des conditions détaillées dans Anschutz et al. (2000). Quand S(-II) est détecté, le conditionnement se fait à -0,85 V. Les profils sont réalisés avec un pas d'échantillonnage de 1 mm en commençant à 5 mm au-dessus du sédiment, à l'aide d'un micromanipulateur qui permet de déplacer verticalement la microélectrode. Chaque mesure est réalisée en moins d'une minute ; la durée de l'acquisition du profil étant dépendante de la longueur de la colonne sédimentaire et du pas d'échantillonnage choisi.

Composé	Reaction	Potentiel (V)
O ₂	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	- 0,30
Fe(III)	$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	- 0,50
HS ⁻	$HS^- + Hg \leftrightarrow HgS + H^+ + 2e^-$	- 0,60
S _x ²⁻	$S_x^{2-} + Hg \rightarrow HgS_x + 2e^-$	- 0,60
FeS _(aq)	$FeS + 2e^- + H^+ \rightarrow Fe(Hg) + HS^-$	- 1,20
H ₂ O ₂	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	- 1,30
Fe(II)	$Fe^{2+} + Hg + 2e^- \leftrightarrow Fe(Hg)$	- 1,43
Mn(II)	$Mn^{2+} + Hg + 2e^- \leftrightarrow Mn(Hg)$	- 1,55

Tableau 2-3 : Potentiels spécifiques de détection des composés dissous par microélectrodes polarographiques.

iii. Échantillonnage et conditionnement

La même carotte est utilisée pour échantillonner les eaux interstitielles et le solide. Pour cela, l'eau surnageante restante est évacuée et la colonne sédimentaire est découpée en tranches horizontales à l'aide d'un piston et de spatules en plastique pour éviter toute contamination de l'échantillon au cours du prélèvement. Les sections sont de 0,5 cm dans les premiers centimètres, puis de 1 cm, 2,5 cm et 5 cm successivement vers le fond de la carotte.

Nous avons choisi de découper les carottes sédimentaires à l'air libre, rapidement plutôt que sous atmosphère inerte dans une boîte à gant, et donc nécessairement lentement. Sous une boîte à gants, la colonne sédimentaire n'est pas mise en contact avec l'oxygène de l'air, ce qui est utile pour préserver l'intégrité de certains paramètres géochimiques, telles que les concentrations de composés réduits dissous ayant une cinétique d'oxydation rapide. Cependant, avec cette méthode, l'échantillonnage d'une carotte dure au moins six heures ce qui entraîne des inconvénients comme le réchauffement du sédiment, la dessiccation partielle des sections, l'advection de l'eau.

Par contre, à l'air libre, le découpage dure moins de 90 minutes. La partie qui se trouve au contact de l'air est seulement le sommet de chaque section, lorsque la section précédente a été échantillonnée. Ensuite le sédiment est placé rapidement dans un flacon de centrifugation sous atmosphère inerte (N₂). Ainsi, le contact avec l'air dure moins de 4 minutes. Chaillou et al. (2002) ont montré que durant ce laps de temps maximum, et pour des carottes sédimentaires de taille comparable à celles prélevées à l'aide de notre carottier interface, moins de 0,1 % du volume de l'échantillon pouvait être affecté par une contamination par l'oxygène. Toutefois, il n'est pas exclu que cette faible contamination puisse avoir une incidence sur les profils d'éléments dissous qui sont solubles à l'état oxydé et particuliers à l'état réduit (e.g., U et Mo).

Bien que l'intérieur de la gaine du carottier-interface ait été préalablement lavée à l'eau doublement dé-ionisée (Milli-Q[®]), pour chaque tranche, la partie périphérique directement en contact avec la gaine est retirée, afin d'éviter toute contamination éventuelle en ETM. Cette portion de sédiment est placée dans un flacon à scintillation pré-pesé qui est immédiatement scellé et mis au froid (~ 4°C) pour éviter toute évaporation. Ce sous-échantillon est utilisé pour mesurer des paramètres physiques, tels que la teneur en eau, la porosité et la granulométrie. Le reste de la section de sédiment est placé dans un flacon à centrifugation et le tout est purgé avec N₂ afin de placer le sédiment sous atmosphère inerte. On effectue ensuite une centrifugation à 5000 tr.min⁻¹ pendant 20 minutes pour séparer l'eau interstitielle

de la fraction solide. L'eau est récupérée à l'aide d'une seringue de 10 ml et filtrée à travers un filtre en polycarbonate (SFCA Nalgène®) de 0,2 µm de porosité et répartie dans 3 flacons. Le premier (5 ml), directement congelé, sert aux analyses ultérieures des sels nutritifs (phosphates, composés de l'azote). Le deuxième flacon (12 ml), mis immédiatement au froid, sert à l'analyse ultérieure des éléments majeurs (chlorures, sulfates). Enfin, le troisième sous-échantillon (flacon de 12 ml) est acidifié avec HNO₃ (qualité « Ultrapur », 1 %) pour assurer la stabilisation chimique, et conservée au froid pour l'analyse en laboratoire des métaux dissous. Ce traitement sur l'eau est également effectué sur l'eau de fond surnageante échantillonnée avant la découpe de la carotte.

Pour chaque section, la fraction solide centrifugée est stockée au froid dans un sac en plastique sous atmosphère inerte. Ces sous-échantillons sont utilisés pour l'analyse des concentrations des éléments suivants : (1) ETM pour l'étude de leur spéciation ; (2) éléments majeurs ; (3) terres rares ; (4) carbone organique particulaire (COP) et carbone total (CT) ; (5) soufre total (ST) ; (6) radionucléides du césium (¹³⁷Cs) et du plomb (²¹⁰Pb).

Afin d'éviter toute pollution, tout le flaconnage en contact avec les échantillons d'eaux destinés aux dosages des ETM est soigneusement décontaminé à l'aide d'une solution de HNO₃ (qualité « normapur ») à 10 % (v/v) pendant une semaine puis rincé 5 fois à l'eau dé-ionisée et 5 fois à l'eau Milli-Q® et séché sous une hotte à flux laminaire. Les flacons de centrifugation sont également décontaminés suivant le même protocole mais en utilisant une solution de HCl (qualité « normapur ») pour éviter la contamination des eaux destinées à l'analyse des composés de l'azote par les traces éventuelles d'acide nitrique.

Pour chaque site, l'intégralité des protocoles d'échantillonnage et de conditionnement des échantillons appliqués à la carotte sédimentaire récupérée à l'aide du carottier-interface est également appliqué à la carotte sédimentaire échantillonné à partir du carottier-tube avec toutefois une résolution inférieure (généralement 2,5 cm dans les premiers décimètres et 5 cm ensuite). Ainsi, pour les 3 sites de carottages cumulés, c'est un total de 191 échantillons de sédiments et 580 aliquotes d'eaux (interstitielle + eau de fond) qui ont été ramenés au laboratoire. Le protocole d'échantillonnage concernant les carottages que nous venons de détailler est présenté dans la Figure 2-11

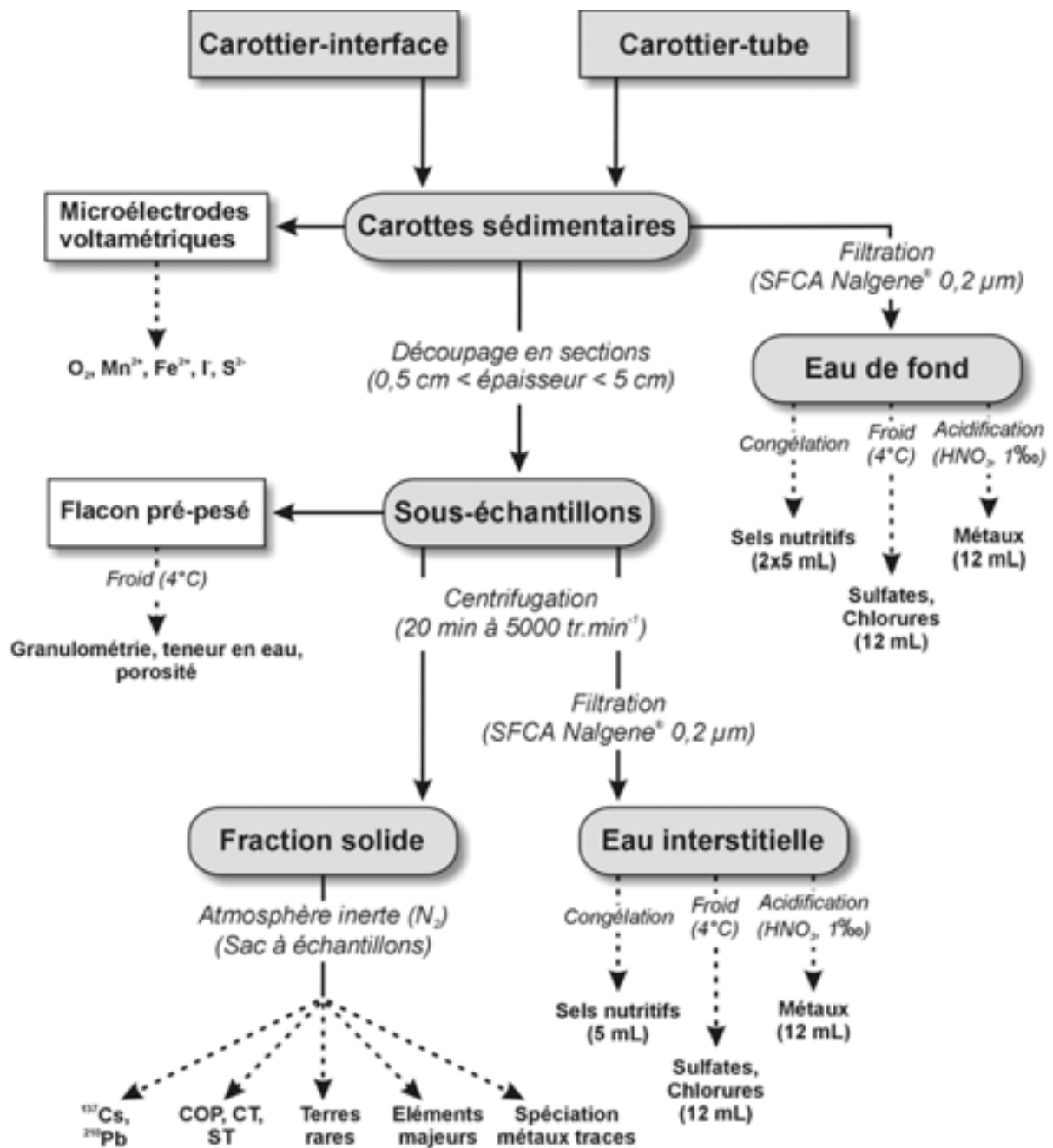


Figure 2-11 : Protocole d'échantillonnage des carottiers « interface » et « tube », conditionnement des échantillons et nature des composés dosés au laboratoire.

2.4.2. Prélèvements ponctuels (suivi saisonnier)

Le milieu fluvial est un milieu aquatique qui, d'un point de vue hydrologique, est en constant changement, connaissant des variations saisonnières importantes : crues, étiages (basse eaux) et toutes les situations intermédiaires entre ces deux extrêmes ; ces variations de débits s'accompagnant de changements de la turbidité des eaux. Le calendrier des fréquences de prélèvement avait pour objectif la prise en compte de ces différentes situations hydrologiques et des variations de turbidité associées, mais aussi la prise en compte de la composante biologique par un échantillonnage durant un bloom phytoplanctonique. Ceci, afin d'évaluer l'impact des composantes hydrologique, physicochimique et organique sur la spéciation des ETM.

Ainsi, 11 campagnes de prélèvement, à fréquence mensuelle et s'étalant de novembre 2000 à novembre 2001, ont été menées. Pour chacun des 8 sites de prélèvement (voir Chapitre 2), les mesures *in situ* et échantillonnages suivants ont été réalisés :

- Mesures *in situ* des paramètres physicochimiques de l'eau de rivière (température, conductivité, pH, Eh, oxygène dissous) ;
- Échantillons d'eaux [COD (Carbone Organique Dissous), sels nutritifs, sulfates, chlorures, ETM);
- Filtration d'eau (chlorophylle)
- Récupération de MES par centrifugation ;

i. Véhicule-laboratoire

Pour assurer le meilleur traitement et la meilleure conservation possible des prélèvements, et pour s'affranchir des problèmes de contamination, tous nos échantillons sont conditionnés sur le terrain dans un camion laboratoire (Figure 2-12) équipé d'une hotte à flux laminaire, d'une boîte à gants sous flux d'azote, d'unités de filtration, d'un pHmètre, d'un conductimètre et d'un oxymètre.

ii. Mesures physicochimiques

Ces mesures sont réalisées à l'aide d'électrodes spécifiques (Bioblock Scientific®), calibrées par un étalonnage systématique avant chaque mesure à partir de solutions étalons. Ces différentes électrodes présentent une excellente sensibilité et permettent une très bonne reproductibilité des mesures :

- Température : $\pm 0,1$ °C
- Conductivité : ± 2 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
- pH : $\pm 0,01$ degré pH
- Eh : ± 2 mV
- O₂ dissous : $\pm 0,05$ mg.L⁻¹



Figure 2-12 : Véhicule-laboratoire de terrain et matériels embarqués.

iii. Échantillons d'eau

Le prélèvement s'effectue à l'aide d'un flacon de 100cc en polypropylène placé sur une canne de prélèvement en PVC dont le long manche (~ 3 m) permet d'effectuer la prise d'eau depuis la berge, en plein courant. Avant la prise de l'échantillon, le flacon est rincé à trois reprises avec l'eau de la rivière. Une fois la prise de l'échantillon effectuée, le flacon est transféré dans l'enceinte à atmosphère inerte dans le véhicule laboratoire. Les filtrations sont faites immédiatement pour éviter les problèmes d'adsorption des métaux ou du carbone organique sur les parois des flacons de prélèvement et les changements de répartition entre les différentes phases. On effectue une première filtration sur membrane (type Whatman GF/F) de $0,45$ μm de porosité ; le volume d'eau filtrée est précisément noté (typiquement ~ 400 cc). Le filtre, destiné au dosage des pigments chlorophylliens, est soigneusement plié en quatre (pour éviter toute perte de filtrat) à l'aide d'une pince en téflon, puis stocké à l'abri de la lumière dans une feuille de papier aluminium et congelé jusqu'à son analyse. L'échantillon d'eau est filtré une seconde fois à travers un filtre-seringue en polycarbonate (SFCA Nalgène[®]) de $0,2$ μm de porosité et réparti en 3 aliquotes suivant le protocole décrit pour les eaux interstitielles des carottes sédimentaires (cf. § 2.4.1.iii ; Figure 2-11). Tout le flaconnage

servant à la conservation des échantillons d'eaux destinés aux dosages des ETM est soigneusement décontaminé à l'aide d'une solution de HNO₃ (qualité « normapur ») à 10 % (v/v) pendant une semaine puis rincé 5 fois à l'eau dé-ionisée et 5 fois à l'eau Milli-Q® et séché sous une hotte à flux laminaire.

Un second échantillonnage d'eau de rivière destiné au dosage du COD est effectué. Le prélèvement est effectué à l'aide d'un flacon de verre pyrex prébrulé (500°C pendant 2 heures pour détruire toute trace de matière organique) à 1 m sous la surface. L'échantillon est filtré (0,45 µm) immédiatement, pour éviter tout problème d'adsorption du COD sur les parois en verre du flacon de prélèvement, à l'aide d'un appareil de filtration en verre prébrulé. L'échantillon est ensuite conditionné dans un flacon en pyrex de 20 mL, acidifié avec 50 µL d'acide phosphorique (H₃PO₄ à 44N) qualité « suprapur » qui a la double fonction d'empoisonnement et de décarbonatation. Le filtrat est ensuite stocké au froid (4 °C) jusqu'à analyse.

iv. Échantillons de MES

La prise d'échantillons de MES devait satisfaire à deux contraintes :

- Obtenir un échantillon représentatif de l'ensemble des particules en suspension transitant au niveau du site de prélèvement ;
- Obtenir une masse suffisante de MES (au moins 2 g) pour les études de spéciation chimique des ETM.

Il existe trois méthodes principales pour extraire les fractions particulières à partir de systèmes aquatiques naturels : par filtration, par pièges à particules et par 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 et Jouanneau, 1980). La filtration, qui est communément employé pour la quantification des concentrations en MES, mais possède deux inconvénients majeurs dans le cas de systèmes fluviaux turbides comme le Lot et la Garonne : (1) la charge en MES dans l'eau limite le volume d'eau filtrée et ne permet donc pas d'obtenir un échantillon suffisamment représentatif ; (2) la quantité de matériel particulaire retenue sur le filtre est insuffisante (< 2 g). Les deux autres méthodes permettent de récupérer suffisamment de MES mais ont été antérieurement critiquées pour différentes raisons. Les pièges à particules, qui séparent les MES de l'eau par sédimentation, peuvent donc modifier la représentativité de la composition de l'échantillon par fractionnement granulométrique (Schäfer et Blanc., 2002). De plus, le

temps de résidence relativement long (e.g. quelques jours) des particules dans le piège peut altérer l'échantillon par échange entre phases dissoute et particulaire et par adsorption des composés sur les parois du récepteur (e.g. Patterton et al., 1976 ; Asper, 1988 ; Blanc et al., 2002). Le principal inconvénient reporté contre la centrifugation est la possibilité de contamination des échantillons par abrasion du godet de centrifugation (Etcheber et Jouanneau, 1980). Cependant, pour cette dernière méthode, Schäfer et Blanc (2002) ont montré, par un test de centrifugation répétitive, qu'aucune contamination métallique de l'échantillon n'intervenait, même après 4 centrifugations successives. En conséquence, nous avons choisi le pompage-centrifugation comme méthode de prélèvement des MES, considérant que c'est la méthode s'accordant le mieux avec nos objectifs.

L'eau de rivière destinée à être centrifugée est collectée à l'aide d'une pompe péristaltique munie d'un tuyau en polyéthylène de 15 m de long et 40 mm de diamètre interne. Un flotteur et un lest contrôlent la position et la profondeur du tuyau (~ 5 m des berges et 0,5 m de profondeur) pour assurer un prélèvement en plein courant. Pour chaque prélèvement, l'appareil de pompage, ainsi que le récipient de collecte (bidon en PVC de 200 L) sont consciencieusement rincés par pompage d'eau de rivière pendant au moins 5 minutes (les valeurs de blancs analytiques utilisant de l'eau de-ionisée ne montrent aucune pollution du récipient collecteur par désorption de métaux). Puis, jusqu'à 1500 L d'eau de rivière sont pompés et immédiatement centrifugée sur le site de prélèvement en utilisant deux centrifugeuses (Westfalia Separator, 12 000xg) à 150-300 L.h⁻¹ pour collecter au moins 2 g de particules. Les éléments des centrifugeuses en contact avec les échantillons sont en acier inoxydable (316 l, stabilisé au Ti) recouvert d'un film de téflon pour éviter toute corrosion et contamination (Figure 2-13). La récupération des MES accumulées dans le bol de centrifugation s'effectue à l'aide d'une brosse à dent propre et d'une pissette remplie d'eau de la rivière ; les MES sont ensuite stockées dans des sacs à échantillon en plastique et mis au froid (4°C). Ces échantillons de MES seront utilisés l'analyse des concentrations des éléments suivants : (1) ETM pour l'étude de leur spéciation ; (2) éléments majeurs ; (3) terres rares ; (4) carbone organique particulaire (COP) et carbone total (CT) ; (5) soufre total (ST).

Enfin, un dernier prélèvement est réalisé : 1 L d'eau de rivière destiné à la quantification des concentrations en MES par filtration au laboratoire sur un filtre pré-pesé de type Whatman fibre de verre « AFNOR NF T-90-105 » de 0,7 µm de porosité.

Ainsi, au cours de nos 11 missions de prélèvement sur le Lot et la Garonne, comportant chacune 8 sites d'échantillonnage, nous avons prélevé 88 échantillons de MES pour la

spéciation des métaux particulaire, 88 filtres pour le dosage de la chlorophylle et 352 échantillons d'eau pour l'analyse des différents composés dissous. Le protocole complet des échantillonnages ponctuels d'eau et de MES est résumé dans la Figure 2-14

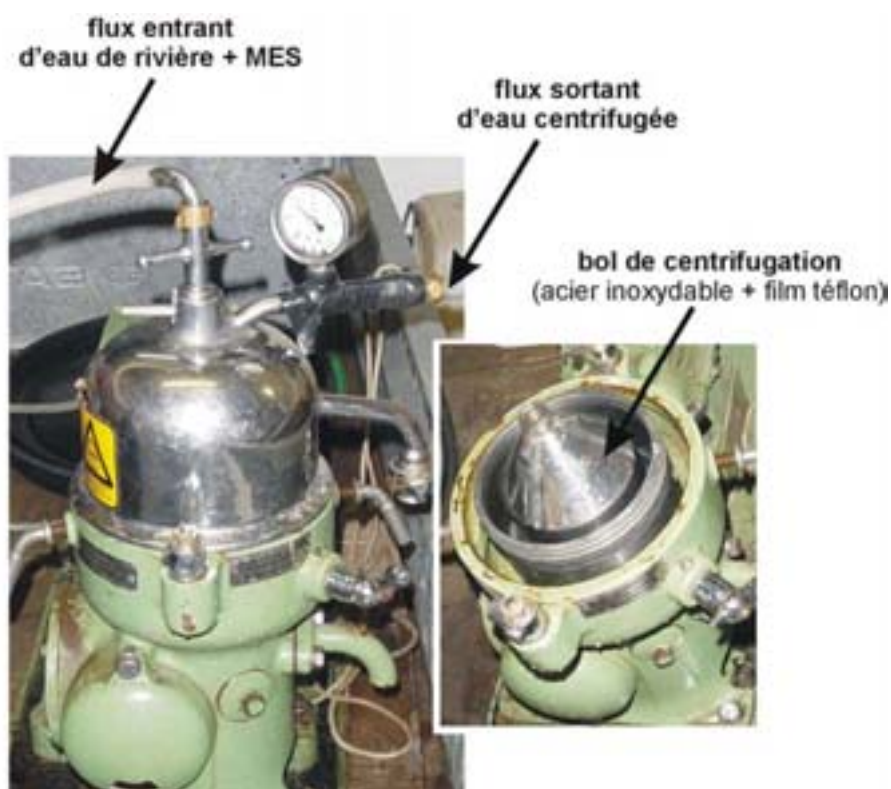


Figure 2-13 : Centrifugeuse (Wesfalia Separator) et détail du bol de centrifugation.

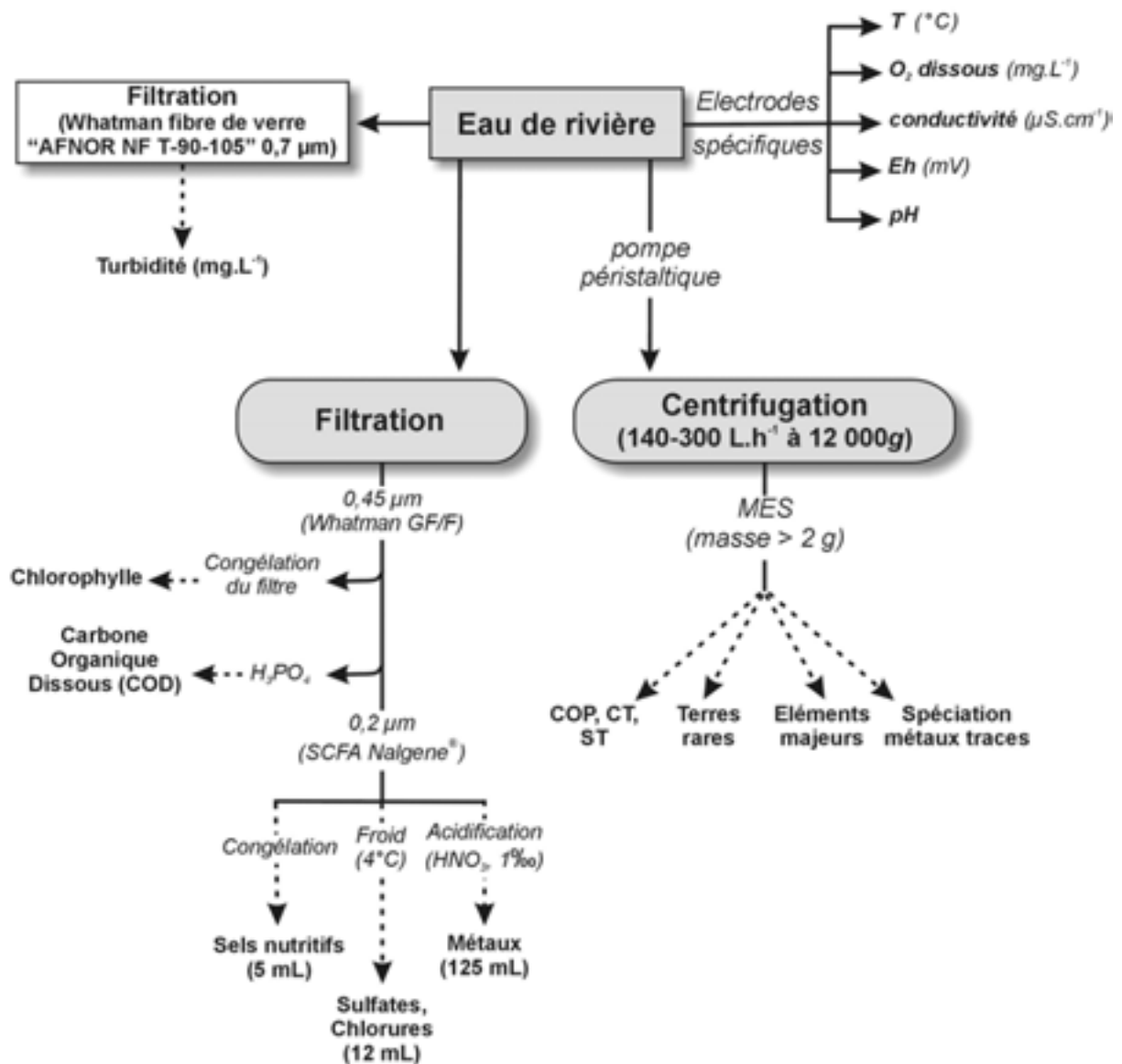


Figure 2-14 : Protocole d'échantillonnages ponctuels d'eau et de MES, conditionnement des échantillons et nature des composés dosés au laboratoire.

2.5. MÉTHODES ANALYTIQUES

2.5.1. Environnement analytique

Ces dernières années, des progrès importants ont été réalisés au niveau des technologies analytiques : meilleures limites de détection et reproductibilité des appareils de mesure, analyses multi-élémentaires... Cela tend vers des résultats analytiques de plus en plus fiables mais s'accompagnent aussi de la nécessité d'un soin et d'une rigueur accrus tant au niveau des différentes étapes d'échantillonnage qu'au niveau de l'environnement analytique et des manipulations des échantillons en laboratoire. En effet, le dosage des ETM, avec des concentrations de l'ordre de quelques ng.L^{-1} , nécessite une prise de précautions particulières pour préserver les échantillons de toute contamination extérieure. Aussi, les contraintes sont-elles importantes dans le choix et la préparation du matériel et des réactifs utilisés ; et un certain nombre de tests (e.g blancs d'analyses, blancs d'échantillonnage, solutions standard certifiées) permettent de vérifier la qualité et la justesse des différents dosages.

Les manipulations et les dosages en laboratoire se sont déroulées dans des salles en surpression et équipées d'un système de filtration de l'air (filtre MLK 6/12, 0,3 μm de porosité) assurant un environnement propre et minimisant les risques de contamination des échantillons. Toute manipulation nécessite le port de gants et de blouses en polypropylène.

Tout le flaconnage utilisé au cours des préparations de réactifs et des dosages des ETM (flacons divers, embouts de pipettes, bombes de digestion...) est en polypropylène ou téflon, matériaux résistant aux acides et minimisant toutes réactions d'adsorption ou désorption de métaux au niveau des parois. Avant toute utilisation, ce flaconnage a été décontaminé selon le protocole strict précédemment décrit pour le flaconnage utilisé sur le terrain (cf. § 2.4.1.iii).

Les produits chimiques de qualité « ultrapure » et « suprapure » ont été préférentiellement utilisés. Les pesées de la fraction solide ont été effectuées à l'aide d'une balance Sartorius[®] MC 210 S possédant une précision au 1/100 de mg et répondant à la norme ISO 9001.

2.5.2. Fraction solide

Une fois au laboratoire, les échantillons de sédiments (carottage) et MES (prélèvements ponctuels) ont été mis à l'étuve (50 °C) jusqu'à séchage complet. Les échantillons ont été ensuite broyés et homogénéisés dans un mortier en agate mécanique (Fritsch[®], Pulverisette type 2102), ou manuel pour les faibles quantités de matériel solide, ce qui était le cas pour la

majorité des échantillons de MES provenant des prélèvements ponctuels.

i. Teneur en eau et porosité

Les sédiments issus des carottages et conservés dans les flacons à scintillation pré-pesés sont pesés puis séchés à l'étuve (50 °C). La différence entre le poids humide et le poids sec donne la teneur en eau (%), d'où nous déduisons la porosité (%) en tenant compte de la masse volumique de l'eau interstitielle et des particules.

ii. Granulométrie

La granulométrie des carottes sédimentaires a été mesurée à l'aide du granulomètre laser Malvern (Mastersizer) de l'équipe « sédimentologie » de l'UMR EPOC 5805. Le principe de l'analyse utilise la quantité de lumière laser déviée par les particules et la mesure de l'angle de cette déviation. Les particules fines dévient une faible quantité de lumière laser suivant des angles de déviation importants, et inversement pour les particules plus grossières. La lumière laser est déviée par les particules rencontrées sur son axe de propagation selon les lois de diffraction, diffusion et réflexion. Les intensités résultantes sont recueillies par des photodiodes puis numérisées. La mesure a été réalisée à partir des sédiments secs utilisés pour le calcul de la teneur en eau. Ces sédiments ont été dilués dans de l'eau pour être placés dans une cuve à ultrason muni d'un agitateur.

iii. Chlorophylle

La chlorophylle *a* et les phaeopigments (produits de dégradation) ont été déterminés au LOB de la station marine d'Arcachon UMR 5805, selon la méthode de Lorenzen (1967), modifiée. Le principe de mesure est le suivant : après filtration d'un certain volume d'eau connu, le filtre est immergé dans un solvant qui assure l'extraction des pigments ; puis on mesure l'absorbance de l'extrait à une ou plusieurs longueurs d'onde, avant et après acidification si l'on recherche aussi les formes dégradées.

Les étapes détaillées de la procédure analytique sont les suivantes :

- Conservation de l'échantillon : Une fois les filtres congelés (-20 °C) ramenés au laboratoire, ils ont été stockés à -80°C à l'abri de la lumière jusqu'à leur analyse, pour assurer la meilleure préservation possible des pigments chlorophylliens ;
- Extraction des pigments : On introduit le filtre (coupé en 4 morceaux) dans un tube à centrifuger auquel on ajoute 5 ml de solvant d'extraction (acétone à 90 %). On applique

ensuite pendant 2x15 s un désintégrateur à ultra-sons sur le filtre pour faciliter l'action de l'acétone. On laisse extraire 1 heure à 4 °C et on centrifuge (centrifugeuse thermostaté à 4 °C) pendant 10 min à 4500 tr.min⁻¹. Puis, on ajoute 5 ml d'acétone à 90 % et on laisse l'extraction se poursuivre pendant 24h à 4 °C.

- Blancs d'analyse : Nous avons utilisé la méthode monochromatique. Cette méthode ne permet de déterminer que les pigments chlorophylliens de type *a*, mais elle à l'avantage de donner la concentration en phaeopigments. Les mesures des absorbances se font à deux longueurs d'onde différentes (i.e. 665 nm et 750 nm). Deux blancs entrent en jeu dans les mesures spectrophotométriques. Le premier, le blanc de cuve doit être déterminé car il peut ne pas être négligeable devant les faibles absorbances généralement mesurées sur les extraits naturels ; il est déterminé en remplissant les deux cuves du spectrophotomètre avec l'acétone à 90 % seule et en mesurant l'absorbance aux deux longueurs d'onde prises en compte dans la méthode. Le deuxième, le blanc de turbidité, résulte de la présence de fines particules de l'extrait ; il est déterminé sur chaque échantillon à la longueur d'onde 750 nm, à laquelle les pigments n'absorbent pas. Ces deux blancs sont ensuite soustraits de la mesure d'absorbance de l'échantillon.

- Mesures d'absorbance : On mesure, en premier lieu, les absorbances brutes des extraits non acidifiés aux longueurs d'onde 665 nm ($Ab_{665(na)}$) et 750 nm ($Ab_{750(na)}$). Puis, on acidifie des extraits (0,003 mol.L⁻¹ ; Holm-Hansen et Riemann, 1978) par addition de 100 µL de HCL à 0,3 mol.L⁻¹ (l'acidification provoque la perte de l'atome de magnésium dans le noyau porphyrinique de la chlorophylle et la convertit en phaeopigments) et on laisse agir 3 minutes. Enfin, on mesure les absorbances brutes des extraits acidifiés à 665 nm ($Ab_{665(a)}$) et 750 nm ($Ab_{750(a)}$).

- Calculs des concentrations : Les absorbances nettes sont obtenues en soustrayant les absorbances corrigées des blancs mesurées à 750 nm et à 665 nm :

$$A_{665(na)} = Ab_{665(na)} - Ab_{750(na)} \quad (1)$$

et

$$A_{665(a)} = Ab_{665(a)} - Ab_{750(a)} \quad (2)$$

Les concentrations de chlorophylle *a* et de phaeopigments se calculent à l'aide des relations suivantes :

$$\text{Chlorophylle } a \text{ (}\mu\text{g.L}^{-1}\text{)} = \frac{26,7(A_{665(na)} - A_{665(a)}) \times v}{V \times 1} \quad (3)$$

$$\text{Phaeopigments } a \text{ (}\mu\text{g.L}^{-1}\text{)} = \frac{26,7(1,7A_{655(a)} - A_{665(na)}) \times v}{V \times l} \quad (4)$$

Avec :

V = volume d'eau filtrée (L)

v = volume de solvant d'extraction (mL)

l = longueur du trajet optique de la cuve de mesure (cm)

- Limite de détection et reproductibilité : La limite de détection dépend du volume d'eau filtré, de la quantité de solvant d'extraction et du trajet optique de la cuve. Elle est de l'ordre de 0,02 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et 0,04 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour la chlorophylle *a* et les phaeopigments, respectivement. La reproductibilité des mesures a été évaluée en dupliquant 5 échantillons ; les coefficients de variations donnent une variabilité inférieure à 5 %

iv. Carbone Organique Particulaire (COP) et Soufre Total (ST)

Les mesures de COP et ST ont été réalisées sur les sédiments récupérés par carottage et sur les MES échantillonnées par centrifugation. Les dosages sont réalisés sur des échantillons de 20 mg dans des creusets en céramique.

Le principe du dosage du COP et du ST est une oxydation des composés organiques et soufrés contenus dans l'échantillon par combustion sous flux d'oxygène et dosage du CO₂ et SO₂ ainsi produits. L'appareil utilisé est un détecteur LECO carbone-soufre CS-125. La combustion de l'échantillon est obtenue à l'aide d'un four (T=850 °C) à induction où circule un courant d'oxygène. Le carbone et le soufre oxydés sont détectés et mesurés par spectrométrie IR ($\lambda_{\text{CO}_2} = 4,3 \mu\text{m}$, $\lambda_{\text{SO}_2} = 7,4 \mu\text{m}$) non dispersive (Cauwet et al., 1990). Un four à catalyse (mélange Cu/Pt) permet de transformer le CO et le SO produit par combustion en CO₂ et SO₂. Dans tous les échantillons, standards et blancs (creusets vides), sont introduits 0,8 g de fer pur (Iron chip accelerator) et 1,31 g de fer zingué pour, respectivement, initier et catalyser la combustion.

Avant le dosage du COP, les échantillons subissent une décarbonatation (pour détruire les composés carbonatés non organiques) par addition de HCl 2N, et enfin séchés à l'étuve (50 °C) pendant 24h pour éliminer l'excédant d'acide. L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des anneaux de 1 g contenant 0,811±0,006 % de carbone. Les creusets sont manipulés à l'aide d'une pince métallique pour éviter toute contamination. Pour la mesure du Carbone Particulaire Total (CPT), la procédure est la même, en excluant l'étape de décarbonatation.

Les résultats sont donnés en %. La précision de la mesure dépend de la précision de la pesée. La justesse de la méthode a été déterminée à l'aide de sédiments standardisés à concentrations de C et S certifiées [MESS-2, BCSS-1 et PACS-1 (NRC-CNRC)] ; elle est comprise entre 4 et 8 % pour le carbone et entre 2 et 12 % pour le soufre (Tableau 2-4). Ainsi, pour chaque série de mesures une nouvelle droite de calibrage à été recalculée et les valeurs brutes de COP et ST corrigées.

MESS-2	C	S
valeur certifiée	2,14 ± 0,03	0,18 ± 0,04
valeur mesurée	2,05	0,16
justesse (%)	4%	12%
reproductibilité (%)	1%	2%
BCSS-1	C	S
valeur certifiée	2,19 ± 0,09	0,36 ± 0,05
valeur mesurée	2,02	0,35
justesse (%)	8%	2%
reproductibilité (%)	4%	11%
PACS-1	C	S
valeur certifiée	3,69 ± 0,11	1,32 ± 0,08
valeur mesurée	3,44	1,24
justesse (%)	7%	6%
reproductibilité (%)	< 0,5 %	3%

Tableau 2-4 : Justesse et reproductibilité (n=5) du dosage du carbone et du soufre.

v. Datation des sédiments

Nous avons choisi de réaliser la datation complète de la carotte sédimentaire récupérée sur le site de Cajarc. En effet, la retenue de Cajarc est la première retenue de barrage d'importance en aval de la confluence du Riou-Mort avec le Lot ; les sédiments accumulés dans cette retenue semblaient donc les plus susceptibles de fournir un enregistrement historique de la pollution polymétallique du bassin du Lot.

Les mesures de l'activité des radionucléides ^{137}Cs (pic à 661,6 keV) et ^{210}Pb ont été réalisées avec le spectromètre gamma haute résolution de l'équipe « Traceurs Isotopiques de l'UMR 5805. La précision des mesures est de 9 % en moyenne. Chaque échantillon de sédiment (6 à 10 g) broyé et homogénéisé est compté pendant 12 heures avec un détecteur à germanium semi-planaire (Intertechnique : EGSP 2200-25). Les résultats (^{137}Cs et ^{210}Pb) sont exprimés en Bq.kg^{-1} .

Le ^{210}Pb dans les sédiments provient des apports atmosphériques et de la décroissance *in situ* de ses parents radioactifs. Le ^{210}Pb est un isotope fils radiogénique du ^{222}Rn radioactif provenant des continents. D'autre part, le ^{226}Ra est présent sur toute la colonne sédimentaire et produit en continu du ^{210}Pb . Cette fraction du ^{210}Pb est généralement constante dans les sédiments et est nommé ^{210}Pb supporté (Radakovitch, 1995). Ces radionucléides sont des isotopes fils du ^{238}U . C'est l'activité du ^{210}Pb en excès (non liée aux parents radioactifs), fixé sur les particules lors de la sédimentation à partir de la colonne d'eau, qui est calculée. L'activité du ^{210}Pb en excès décroît dans les sédiments en suivant une cinétique d'ordre 1 ; le ^{210}Pb en excès est obtenu en soustrayant l'activité du ^{226}Ra (^{210}Pb supporté) au ^{210}Pb total.

vi. Éléments majeurs et terres rares (Lanthanides)

Les mesures de concentrations en éléments majeurs et terres rares de nos échantillons de sédiment et de MES ont été réalisées au centre de Géochimie de la Surface (UMR 6251) à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg. La totalité des échantillons issus des carottages a été analysée. En ce qui concerne les MES, seulement 4 (mars à mai 2001) missions d'échantillonnages ponctuels ont pu être analysées, par manque d'une masse de MES suffisante pour les 7 autres missions ; la priorité ayant été donné aux analyses de spéciation des ETM.

Le principe de l'analyse est la solubilisation de l'échantillon et l'analyse de cette solution en spectrométrie à plasma couplé (ICP).

- Mise en solution des échantillons : La méthode de mise en solution (Besnus et Rouault, 1973 ; Besnus, 1976 ; Samuel et al., 1985) consiste à solubiliser l'échantillon, après fusion au tétraborate de lithium, dans un solvant chlorhydrique à la glycérine. La présence de glycérine dans le solvant à la double avantage (1) de permettre une meilleure solubilité des borates et de l'acide borique, et (2) d'assurer une meilleure constance de la viscosité, indispensable pour une bonne nébulisation dans le plasma (Greenfield et al., 1976 ; Shen Xi-En et Chen Qi-Lan, 1983). La fusion, s'opérant en atmosphère inerte (argon), est réalisée en mélangeant 100 mg d'échantillon à 750 mg de tétraborate de lithium et en chauffant le mélange pendant 20 minutes à 1000 °C. Après refroidissement, la perle de fusion obtenue est mise en solution dans 20 mL de solvant (10 % de HCl à 10M + 40 % de glycérine bidistillée + 50 % d'eau déminéralisée) pendant 1h sur une rampe d'agitation magnétique chauffante (80 °C). Puis, après refroidissement, le volume de la solution est ajusté à 25 mL par addition d'eau déminéralisée.

- *Analyses* : Les **éléments majeurs** sont dosés par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) et les **terres rares** par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry). Le principe de base de l'analyse est le même pour les deux méthodes : analyse multi-élémentaire par nébulisation des échantillons liquides dans un torche à plasma d'argon (ICP), induisant l'ionisation des éléments par transfert d'énergie. Dans le premier cas, l'émission d'un rayonnement (à une longueur d'onde caractéristique de chaque élément que l'on cherche à doser) est analysée par un spectromètre d'émission atomique (AES). Dans le second cas, c'est un spectromètre de masse (MS) qui discrimine les isotopes de chaque élément ionisé (cf.2.5.4.ii).

1646a	Al (%)	Ca (%)	Fe (%)	Mg (%)	P (%)
valeur certifiée	2,297 ± 0,018	0,519 ± 0,020	2,008 ± 0,039	0,388 ± 0,009	0,027 ± 0,001
valeur mesurée	2,279	0,514	2,238	0,428	0,030
justesse (%)	1	1	11	10	9
	K (%)	Si (%)	Na (%)	Ti (%)	Mn (mg.kg⁻¹)
valeur certifiée	0,864 ± 0,016	40,0 ± 0,16	0,741 ± 0,017	0,456 ± 0,021	234,5 ± 2,8
valeur mesurée	0,904	39,997	0,756	0,491	255,6
justesse (%)	5	< 0,5	2	8	9

Tableau 2-5 : Justesse du dosage des éléments majeurs par ICP-AES.

- *Validité des résultats* : L'étalonnage des appareils de mesure est réalisé par l'utilisation de solutions étalons géologiques du CRPG¹, de l'ANRT² et de l'USGS³. Typiquement, l'erreur de la mesure, estimée par deux fois l'écart-type est, pour l'ensemble des éléments analysés, de l'ordre de 10 %. Pour également mesurer la justesse des analyses, un sédiment standard à valeurs certifiées (1646A-NISC, sédiment estuarien) a été dosé en suivant strictement le même protocole d'analyse que nos échantillons (Tableau 2-5). Les résultats pour les cations majeurs sont donnés en oxydes et les teneurs sont exprimées en pourcentage pondéral, et en ppm (mg.kg⁻¹) pour les terres rares.

¹ CRPG : Centre de Recherche Pétrographiques et Géologiques du CNRS, Nancy, France.

² ANRT : Association Nationale de la Recherche Technique.

³ USGS : US Geological Survey.

vii. Protocoles d'extractions sélectives et totale

Pour chaque extraction, des blancs de réactifs sont réalisés ; ces blancs sont ensuite soustraits des concentrations de métaux. Toutes les attaques sélectives sont conduites dans des tubes à centrifugation en polypropylène de 50 mL (Greiner bio-one) préalablement décontaminés. L'agitation des échantillons a été effectuée à l'aide d'un agitateur mécanique rotatif.

La vérification des valeurs de pH des solutions d'attaque a été réalisée à l'aide d'un pH-mètre WTW type Inolab muni d'une électrode SenTix 41. L'étalonnage du pH est réalisé pour chaque série d'attaque, à l'aide de trois solutions étalons de pH 4, 7 et 10.

Après chaque extraction sélective, les échantillons sont centrifugés pendant 20 min à 5000 tr.min⁻¹ ; le surnageant est ensuite prélevé et filtré à travers un filtre-seringue en polycarbonate (SFCA Nalgène[®]) de 0,2 µm de porosité, et stocké au froid (4 °C) jusqu'à son analyse.

- Fraction 1 acétate (métaux liés aux « carbonates ») : La prise d'échantillon est de 500 mg. 10 mL d'acétate de sodium (NaOAc¹, 1M), ajusté à pH 5 avec de l'acide acétique (HOAc²), sont ajoutés aux échantillons. Ils sont ensuite agités pendant 5h. Des ajustements de pH sont réalisés par ajout de 500 µL de HOAc (5M) après 1h, 1h30 et 2h30 d'agitation. Orsini et Bermond (1993) ont signalé la nécessité de ses ajustements de pH autour de 5 ; en effet, lors de la dissolution de CaCO₃, le pH de la solution augmente, avec comme conséquence la décroissance de la cinétique de dissolution.

- Fraction 2 ascorbate (métaux liés aux oxydes de Mn et aux oxydes de Fe(III) réactifs) : La solution d'attaque ascorbate est préparée en mélangeant dans 1 L d'eau Milli-Q[®] 50 g d'hydrogencarbonate de sodium³ (solution tampon maintenant le pH de la solution à 8) et 50 g de citrate dihydrate de sodium⁴ (complexant des métaux en solution). On bulle la solution avec de l'azote pour éliminer l'oxygène dissous. On ajoute ensuite 20 g d'acide ascorbique⁵ (réducteur des oxydes). 12,5 mL de solution ascorbate sont ajoutés à 200 mg d'échantillon. Les échantillons sont ensuite agités en continue pendant 24h.

¹ CH₃COONa.3H₂O

² CH₃COOH

³ CHNaO₃

⁴ C₆H₅Na₃O₇.2H₂O

⁵ C₆H₈O₆

- Fraction 3 H₂O₂ (métaux liés à la matière organique et aux sulfures) : La prise d'échantillon est de 1 g, auquel on ajoute 8 mL de H₂O₂ à 30 % (ajusté à pH 5 avec NaOH). Le mélange est chauffé à 85°C (± 2°C) à l'étuve pendant 2h avec des agitations intermittentes pour empêcher toute effervescence qui pourrait causer une perte de matériel. On rajoute ensuite 3 mL de H₂O₂ (pH 5) et on chauffe à nouveau à 85°C pendant 3h en agitant par intermittence. Après refroidissement, 5 mL d'une solution d'acétate d'ammonium (NH₄OAc¹) à 1M (complexant des métaux dissous) est ajouté puis l'échantillon est dilué avec de l'eau Milli-Q[®] jusqu'à 20 mL ; le tout est ensuite agité pendant 30 min.

- Fraction 4 HCl (métaux liés à la fraction « réductible ») : Une solution de HCl 1N est préparée par dilution de HCl « suprapur » à 30,9 % dans de l'eau Milli-Q[®]. La prise d'échantillon est de 200 mg auxquels on ajoute 12,5 mL de la solution de HCl ; les échantillons sont ensuite agités de manière continue pendant 24h.

- Fraction 5 (digestion totale) : 30 mg de sédiments sont digérés à l'eau régale (750 µL HCl « suprapur » à 30,9 % + 250 µL HNO₃ « suprapur » à 65,5 %) et 2 mL de HF « suprapur » à 65 % dans des flacons en téflon (Savilex[®]) fermés hermétiquement et maintenus pendant 2h à 110 °C sur une plaque chauffante. Après refroidissement, les gouttelettes condensées sur les bouchons des flacons sont récupérées à l'aide d'un rinçage d'eau Milli-Q[®] effectué à la pissette. L'évaporation du contenu des flacons est réalisée par chauffage à 100 °C pendant 12h. On laisse refroidir de nouveau pour effectuer la reprise du résidu de digestion avec 250 µL de HNO₃ à 65,5 % et 5 mL d'eau Milli-Q[®] ; la nouvelle solution est chauffée une dernière fois à 80 °C pendant 10 min. Après refroidissement et décantation, 3,5 mL de surnageant est prélevé par pipetage et conservé dans un flacon en polypropylène auquel on ajoute 6,5 mL d'eau Milli-Q[®]. La dilution finale de l'échantillon est de 2/3.

Le protocole d'extractions sélectives que nous venons de décrire en détails est résumé dans la Figure 2-15

¹ C₂H₇NO₂

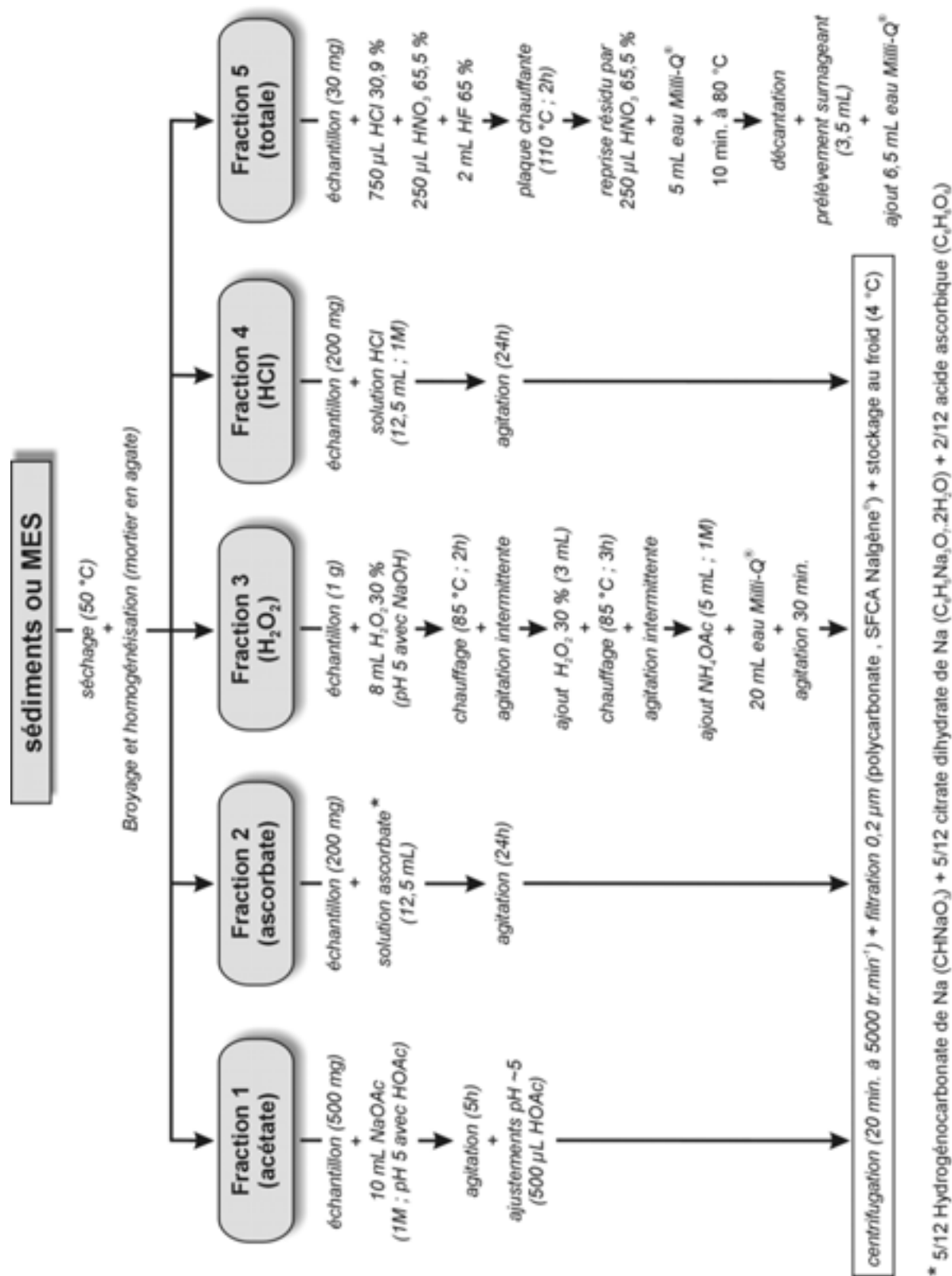


Figure 2-15 : Protocole schématique des différentes extractions sélectives menées dans notre étude.

2.5.3. Fraction dissoute

i. Carbone Organique Dissous (COD)

Le principe de la mesure est une oxydation thermique après une étape de décarbonatation (Sharp, 1993 ; Cauwet, 1994). L'appareil de mesure (analyseur Shimadzu TOC 5000) comprend une unité de décarbonatation où le CO₂ contenu dans l'échantillon acide est purgé en y faisant barboter de l'oxygène ultra-pur pendant 5 à 6 minutes avant l'analyse. L'appareil effectue ensuite un prélèvement d'un aliquote de 100 µL à l'aide d'une seringue calibrée et l'injecte dans un four à 680 °C contenant un catalyseur de platine dans une matrice de silice (Cauwet, 1994). Le CO₂ produit par la combustion du COD est transporté par un flux de N₂ pur vers une cellule IR munie d'un intégrateur mesurant l'aire des pics de CO₂. La mesure finale est la moyenne de 3 mesures successives.

L'étalonnage de l'appareil est effectué à l'aide d'une solution de phtalate de potassium [(C₆H₄(CCOK)(COOH)] diluée à différentes concentrations comprises entre 0 et 5 mgC.L⁻¹. La précision de la méthode, intégrant les étapes de filtration, conditionnement, décarbonatation et mesure est de l'ordre de 0,1 mgC.L⁻¹. La reproductibilité des mesures de COD a été testée sur les triplicatas de nos 65 échantillons (Tableau 2-6).

n=65	moyenne	minimum	maximum
coefficient de variation (%)	2,19	0,39	7,23

Tableau 2-6 : Coefficient de variation des mesures de COD.

ii. Alcalinité totale (TAlk)

L'alcalinité totale est définie comme l'excédent de bases libres présentes dans un kilogramme d'eau et exprimée en équivalents protons par kilogramme d'eau (meq.kg⁻¹) :

$$TAlk = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + [H^+] + [B^-] \quad (5)$$

où [B⁻] représente l'ensemble des bases faibles autres que les ions carbonate et bicarbonate, soit les ions borate, sulfate, fluorure...

Si l'on se réfère à la définition de l'alcalinité de Dickson (1981), toute base faible de constante d'acidité supérieure à 4,5 est comprise dans l'alcalinité totale, mais dans le milieu

naturel, seuls les ions borates sont en première approximation en quantité non négligeable par rapport aux ions carbonates et bicarbonates. De plus, aux pH considérés (compris entre 6,8 et 8,2), les concentrations en H^+ et OH^- sont négligeables et l'alcalinité totale peut s'exprimer comme suit :

$$TAIk = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] \quad (6)$$

Elle a été déterminé par titrage avec du HCl 0,1N (HCl Titrimorm 0,1002N), sur des aliquotes filtrés (0,2 μm) de 100 mL et calculée par linéarisation de la fonction de Gran (1952) entre pH 4,2 et pH 3. Le dosage a été réalisé en système ouvert, en laissant dégazer au moins 2 minutes l'excédant de CO_2 produit lors de la descente initiale à pH 4,2. Le coefficient de corrélation de la linéarisation de la fonction de Gran est toujours supérieur à 0,999 et la reproductibilité est de l'ordre de 2 $\mu eq.kg^{-1}$.

iii. Chlorures (Cl^-) et sulfates (SO_4^{2-})

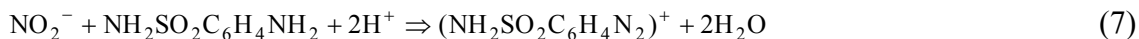
Les anions chlorures et sulfates ont été dosés par chromatographie ionique sur le chromatographe Dionex DX-120 du laboratoire « EGID » de l'Université de Bordeaux III. Les anions sont séparés sur une colonne échangeuse d'anions avec neutralisation (procédé bi-colonne) avec un éluant carbonate/bicarbonate de sodium. Le temps de rétention des anions est fonction de leur affinité avec les sites d'adsorption de la colonne. Après élution des anions (Cl^- en premier), la solution passe dans un suppresseur (seconde colonne) qui neutralise les charges de l'éluant pour la détermination par conductimétrie des concentrations anioniques. L'étalonnage de l'appareil est réalisé avant chaque série de mesure à l'aide de 4 étalons (5, 10, 20 et 40 $mg.L^{-1}$). La dérive analytique de l'appareil est estimée en passant périodiquement (tous les 10 échantillons) un étalon (20 $mg.L^{-1}$) comme échantillon ; les valeurs brutes sont ensuite corrigées de cette dérive. La limite de détection est de 0,5 $mg.L^{-1}$.

iv. Sels nutritifs (nitrites, nitrates, ammonium)

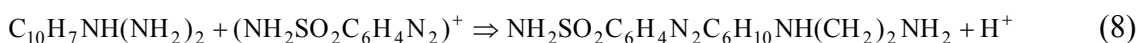
Les mesures de sels nutritifs ont été réalisées par la technique de Flow Injection analysis (FIA) qui permet l'utilisation de petits volumes d'échantillon et un dosage simultané de plusieurs composés. Cette méthode est particulièrement adaptée aux volumes réduits (5 mL) des eaux interstitielles issus de nos carottages.

- Nitrites (NO_2^-) et nitrates (NO_3^-) : Le principe de mesure pour les 2 éléments est basé sur la réaction de Griess. Cette méthode, appliquée par Bendschneider et Robinson (1952) au

milieu naturel (eau de mer) est l'une des plus sensibles et des plus spécifiques pour l'analyse des eaux naturelles (Aminot, 1983). On fait réagir les nitrites avec la sulfanilamide pour former un diazoïque selon la réaction suivante :

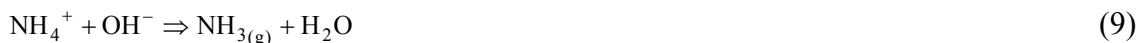


Puis on fait réagir l'acide diazoïque avec le N-naphtyl-éthylènediamine pour former un colorant rose qui absorbe à la longueur d'onde 541 nm :

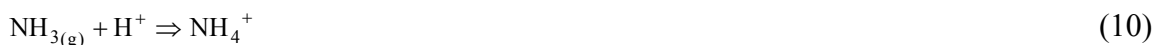


L'absorbance est ensuite mesurée sur un spectrophotomètre UV-Visible (UNICAM type HELIOS-β) avec une lampe au tungstène. Le dosage des nitrates (NO_3^-) est fondé sur le dosage des ions NO_2^- obtenus par réduction quantitative (> 95 %) des ions NO_3^- . On mesure donc en réalité la somme des concentrations des ions NO_2^- et NO_3^- . Par déduction de la concentration en nitrite, déterminée sans réduction, on obtient la concentration en nitrates. La réduction est obtenue par passage de l'échantillon sur une colonne de Cd traité au cuivre (Wood et al., 1967). Devant les meilleurs résultats obtenus par Strickland et Parsons (1972), du chlorure d'ammonium (NH_4Cl) a été utilisé au lieu de l'EDTA (Grasshoff, 1964). Les mesures sont faites à l'aide d'un système de valves FIA décrit par Anderson (1979). La concentration en fonction de l'intensité de la coloration est obtenue par préparation d'une gamme étalon s'étalant de 0 à 20 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ à partir d'une solution mère à 5 mmol.L^{-1} de nitrate. La précision analytique de cette méthode est supérieure à 5 %.

- Ammonium (NH_4^+) : Le dosage de l'ammonium est un dosage conductimétrique. Il a été réalisé suivant la méthode de FIA décrite par Hall et Aller (1992). Le principe du dosage est la réaction entre l'ion ammonium que l'on veut doser et NaOH pour donner NH_3 à l'état gazeux :



NH_3 diffuse ensuite à travers une membrane en téflon uniquement perméable aux gaz dans une solution de HCl (50 μM) et va réagir avec H^+ pour redonner NH_4^+ :



Par ce procédé, tous les autres ions contenus dans l'échantillon, et qui perturberaient la conductivité de la solution, sont éliminés. Le dosage du NH_4^+ est obtenu par la différence de conductivité (proportionnelle à la concentration en NH_4^+ dans la solution) existant entre le blanc (HCl) et l'échantillon. Les concentrations en ammonium sont obtenues par rapport à une gamme d'étalonnage dont les concentrations sont comprises entre 0 et $500 \mu\text{mol.L}^{-1}$, issues de dilutions successives d'une solution mère à 20mmol.L^{-1} . La précision analytique de cette méthode est supérieure à 5 %.

2.5.4. Dosages des métaux par FAAS et ICP-MS

La réalisation des objectifs de ce travail nécessitait le dosage précis des ETM contenus dans la fraction dissoute et les solutions d'attaques de la fraction solide de nos échantillons. Cela passait par la mise en place et l'application stricte de protocoles analytiques rigoureux. La validation de nos résultats a été réalisée par un contrôle de la justesse de nos dosages à l'aide de standards internationaux d'eaux et de sédiments.

i. Spectrométrie d'Absorption Atomique de Flamme (FAAS)

Ces mesures ont été réalisées sur un spectromètre d'absorption atomique Perkin-Elmer 420 double faisceau : un de référence et un traversant la flamme. Elles concernent le dosage du Fe et du Mn.

- Principe : L'échantillon est nébulisé dans une flamme air/acétylène ($2500 \text{ }^\circ\text{C}$) qui atomise alors les éléments métalliques. Le rayonnement lumineux spécifique des particules est émis vers la flamme permettant aux atomes d'absorber l'énergie nécessaire pour se trouver à un état excité et émettre une longueur d'onde (λ) d'absorption spécifique. C'est la différence du signal électrique transmis entre les deux faisceaux lumineux qui donnera l'absorbance de l'élément mesuré. Cette absorbance est, selon la loi de Beer-Lambert, fonction de la concentration de l'élément dans la solution. Pour l'analyse de Fe et de Mn nous avons utilisé une lampe à cathode creuse.

- Étalonnage : Des solutions standards (AccuTrace™ Reference standard) à 1000mg.L^{-1} de Fe et de Mn ont été diluées pour préparer des gammes d'étalonnage couvrant tout l'éventail de concentrations de nos échantillons (Tableau 2-7). La dérive du signal d'absorbance au cours du temps a été calculée en intercalant tout les 10 échantillons un étalon de milieu de gamme ; les absorbances de nos échantillons sont ensuite corrigées de cette

dérive. Pour les dosages des solutions issues des attaques spécifiques et totales, l'absorbance des blancs d'attaques est retranchée de l'absorbance des échantillons.

Élément	λ d'absorption (nm)	Gamme étalon (mg.L ⁻¹)	Matrice de dosage
Fe	243,3	1, 2, 4, 10, 20	HNO ₃
Mn	279,5	0,5, 1, 2, 5, 10	HCl, HNO ₃

Tableau 2-7 : Gammes étalons et matrices utilisées pour les dosages de Fe et Mn par FAAS.

ii. Spectrométrie de masse à plasma couplé (ICP-MS)

Les mesures de ETM (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb, Th et U) ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de masse couplé à un plasma d'ionisation (Perkin-Elmer type Elan 5000) permettant de détecter des éléments en trace à des concentrations minimales de 10³ µg.L⁻¹. Toutes les analyses ont été réalisées en mode quantitatif.

- *Principe* : Les échantillons liquides sont injectés et nébulisés dans une torche (8000 °K, P atm.) en quartz maintenant un plasma d'argon (ICP), celui-ci induit l'ionisation des éléments contenus dans la solution par transfert d'énergie (par collision). Les ions traversent ensuite une interface en nickel de 1 mm de diamètre, dont le rôle est d'extraire les ions de la torche vers le spectromètre de masse (MS) par un vide permanent (10⁻⁶ torr). Les ions traversent ensuite des lentilles polarisées (réglées dans notre cas pour l'analyse des cations) ; puis les isotopes sont séparés dans le spectromètre de masse quadripôle par déviation de leur trajet dans un champ électromagnétique de haute fréquence en fonction de leur rapport masse/charge. Le détecteur enregistre le nombre d'ions d'un isotope ayant traversés le spectromètre. Les mesures ont été réalisées en mode « Peak-Hop » : la mesure est la moyenne de 21 lectures sur 3 dosages successifs.

- *Protocole d'analyse* : Tous les étalons et échantillons sont dilués dans une matrice HNO₃ (qualité « ultrapure ») à 1 %. La sensibilité de l'appareil est ajustée à l'aide d'une solution de 10 µg.L⁻¹ d'isotopes couvrant une large gamme de masse (^{207,208}Pb, ²⁴Mg et ¹⁰³Rh) ; le bruit de fond est mesurée 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 nos dosages (typiquement autour de 2 %). Une calibration interne et externe est réalisée. Une solution-mère a été réalisée pour notre étude par dilution de solutions standards de concentrations connues (AccuTrace™ Reference standard) : Zn = 2500 µg.L⁻¹, V, Cu, Pb, Ni, Cr,

Co = 500 µg.L⁻¹, Cd, Sn, Mo, Th, U = 50 µg.L⁻¹. Une gamme de 6 étalons, obtenue par dilution de la solution mère (1000 fois et 25 fois pour les limites basse et haute, respectivement) a été utilisée pour nos différentes séries d'analyses ; les droites de calibration ainsi obtenues permettent de déterminer la concentration des éléments métalliques de nos échantillons avec un coefficient de régression supérieur à 0,995. De plus, un étalon est mesuré tous les 5 échantillons afin de déterminer la dérive de la sensibilité de l'appareil. Pour toutes les séries d'analyses, les blancs analytiques (eau Milli-Q® + HNO₃) sont mesurés et leur valeur soustraite des valeurs de concentration ; pour les analyses concernant les attaques de la fraction solide, les valeurs des blancs d'attaques sont également retranchées. Le principe de l'ICP-MS étant de détecter des rapports masse atomique/charge, il existe pour chaque élément des interférences (clusters) dues à la présence d'éléments chimiques dans l'environnement et apportés par les différents réactifs d'attaques ; pour nous affranchir de ces interférences, nous n'avons analysé que les masses atomiques présentées dans le Tableau 2-8.

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Pb	Th	U
Masse atomique	51 ^{#,1-5}	53 ^{#,1-5}	59 ^{#,1-5}	60 ¹⁻⁵	63 ^{#,2, 4, 5}	66 ^{#,1-5}	95 ^{#,1-5}	112 ^{#,1-5}	206 ^{#,1-5}	232 ^{#,1-5}	238 ^{#,1-5}
				62 [#]	65 ^{#,1, 3}	67 ^{#,1-5}	98 ^{#,1-5}	113 ^{#,1-5}	207 ^{#,1-5}		
						68 ^{#,1-5}		114 ^{#,1-5}			

Tableau 2-8 : Masses atomiques utilisées pour l'analyse des ETM par ICP-MS en fonction de la matrice de dosage. # : fraction dissoute (HNO₃, 1%) ; 1 : fraction « carbonates » ; 2 : fraction « oxydes de Fe et Mn » ascorbate ; 3 : fraction « matière organique et sulfures » H₂O₂ + NH₄OAc ; 4 : fraction « réductible » HCl 1N ; 5 : fraction totale (HNO₃, 1 %)

iii. Validité des résultats et limites de détection

Des standards internationaux caractéristiques de différents milieux ont été analysés pour valider nos résultats. Nous avons utilisé les standards suivants :

- SLRS-4 (NRC.CNRC) : ETM dans des eaux de rivière ;
- CRM 320 (BCR) : ETM dans des sédiments de rivière.
- PACS-1 (NRC.CNRC) : ETM, éléments mineurs et majeurs dans des sédiments marins pollués.

Les limites de détection (Tableau 2-9) ont été déterminées à partir de nos blancs d'analyse. La moyenne des blancs étant déjà soustraite de nos valeurs, les limites de détection ont été calculées comme étant 3 fois la valeur de l'écart-type des blancs (3 σ) et correspondant à l'intervalle de confiance supérieur à 95 %.

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Pb	Th	U
3 σ dissous ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,05	0,18	0,05	0,21	0,09	0,41	0,03	0,01	0,07	0,05	0,025
3 σ particulaire ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0,05	0,12	0,15	0,17	0,09	0,91	0,02	0,04	0,05	0,04	0,02

Tableau 2-9 : Limites de détection (3σ) des ETM dissous et particulaires par dosages ICP-MS.

La justesse et la reproductibilité des dosages par ICP-MS ont été calculées par analyse du SLRS-4 (Tableau 2-10). Bien que les concentrations des ETM de ce standard soient proches des limites de détection, tous les métaux montrent une justesse inférieure à 5 %, à l'exception de V et Cr (9 et 11 %, respectivement). La reproductibilité est également très satisfaisante, avec des valeurs comprises dans l'intervalle 5-13 %.

SLRS-4	V	Cr	Co	Ni	Cu
valeur certifiée	0,32 \pm 0,03	0,33 \pm 0,02	0,033 \pm 0,006	0,67 \pm 0,08	1,81 \pm 0,08
valeur mesurée	0,35	0,34	0,030	0,69	1,84
justesse (%)	9	11	2	3	2
reproductibilité (%)	5	8	8	8	5
	Zn	Mo	Cd	Pb	U
valeur certifiée	0,93 \pm 0,10	0,21 \pm 0,02	0,012 \pm 0,002	0,086 \pm 0,007	0,050 \pm 0,003
valeur mesurée	0,90	0,22	0,012	0,083	0,049
justesse (%)	3	4	3	3	2
reproductibilité (%)	13	8	11	8	7

Tableau 2-10 : Justesse et reproductibilité du dosage des ETM par ICP-MS estimées par l'analyse du standard SLRS-4.

- Validité de la méthode d'attaque totale de la fraction solide : La justesse de la méthode est très satisfaisante pour l'ensemble des standards et des méthodes de dosages (FAAS : Tableau 2-11 ; ICP-MS : Tableau 2-12), avec des valeurs inférieures à 10 %, excepté pour Cr et Co (12 et 13 %, respectivement ; PACS-1). Ces résultats mettent ainsi en évidence la pertinence des modifications que nous avons apportées à la méthode d'extraction totale initialement proposée par Loring et Rantala (1990).

CRM 320	Fe	Mn
valeur moyenne (non certifiée)	44837± 510	778 ± 28
valeur mesurée	46179	779
justesse (%)	3	< 0,5
reproductibilité (%)	4	7

Tableau 2-11 : Justesse et reproductibilité de l'extraction totale de Fe et Mn par dosage FAAS estimées par l'analyse du standard CRM 320.

PACS-1	V	Cr	Co	Ni	Cu
valeur certifiée	127 ± 5	113 ± 8	17,5 ± 1,1	44,1 ± 2,0	452 ± 16
valeur mesurée	137	100	19.7	42.4	439
justesse (%)	8	12	13	4	3
reproductibilité (%)	5	6	4	4	10
	Zn	Mo	Cd	Pb	
valeur certifiée	824 ± 22	12,9 ± 0,9	2,38 ± 0,20	404 ± 20	
valeur mesurée	843	12.9	2.55	386	
justesse (%)	2	< 0,5	7	5	
reproductibilité (%)	5	5	7	6	
CRM 320	V	Cr	Co	Ni	Cu
valeur certifiée		138 ± 7		75,2 ± 1,4	44,1 ± 1,0
valeur mesurée		129		80.6	40.6
justesse (%)		7		7	8
reproductibilité (%)		8		6	14
	Zn	Mo	Cd	Pb	
valeur certifiée	142 ± 3		0,533 ± 0,026	42,3 ± 1,6	
valeur mesurée	155		0.546	45.1	
justesse (%)	9		3	7	
reproductibilité (%)	5		6	8	

Tableau 2-12 : Justesse et reproductibilité de l'extraction totale des ETM par dosage ICP-MS estimées par l'analyse des standards PACS-1 et CRM 320.

- Reproductibilité des extractions sélectives : Elle a été calculée par dosage à l'ICP-MS des triplicatas d'extractions pour chacune des fractions étudiées dans ce travail. Les résultats (Tableau 2-13) montrent une reproductibilité très satisfaisante ($\leq 10\%$) pour toutes les fractions et tous les métaux.

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Pb	Th	U
Fraction 1 (carbonates)	5%	8%	2%	3%	6%	8%		6%	3%	3%	7%
Fraction 2 (oxydes)	1%	10%	1%	7%	4%	8%	4%	9%	4%	6%	2%
Fraction 3 (réductible)			3%	7%	10%	4%		4%	6%	9%	5%
Fraction 4 (MO)	5%	2%	4%	3%	5%	5%		2%	4%	7%	8%

Tableau 2-13 : Reproductibilité (n=3) des extractions sélectives pour les ETM et pour chaque fraction.

Le Tableau 2-14 présente un rappel synoptique des différents sites échantillonnés avec, pour chaque site, la localisation, le type d'échantillonnage effectué et le nombre de prélèvements.

Composé ou élément	Technique de dosage	[#] Limite de détection, [*] Reproductibilité, [§] Justesse
Chlorophylle a	Spectrophotométrie d'absorbance (méthode Lorenzen, 1967)	[#] 0,02µg.L ⁻¹ [*] 5%
COP, ST	Spectrométrie non dispersive (LECO-CS125) (méthode Cauwet, 1990)	[§] 4-8% (C) et 2-12% (S) [*] <4% (C) et <12% (S)
COD	Analyseur Infra-rouge (Shimadzu-TOC 5000) (méthode Sharp, 1993 ; Cauwet, 1994)	[#] 0,1mgC.L ⁻¹ [*] 2%
Alcalinité totale	Linéarisation de la fonction de Gran (1952)	[*] 2µeq.kg ⁻¹
Sulfates	Chromatographie (Dionex-120)	[#] 0,5mg.L ⁻¹ [*] <5%
Nitrates	Spectrophotométrie UV-Visible (HELIOS-β) (méthode Bendschneider et Robinson, 1952)	[*] <5%
Ammonium	Conductimétrie (méthode Hall et Aller, 1992)	[*] <5%
Majeurs	ICP-AES (Jabin-Yvon)	e.g. [§] 1% (Al), 2%(Na), 5%(K)
Fe, Mn	FAAS (Perkin-Elmer 420)	[§] 3% (Fe) et <0,5% (Mn) [*] 4% (Fe) et 7% (Mn)
ETM et terres rares	ICP-MS (Perkin-Elmer Elan 5000)	[#] 0,01 (Cd) et 0,41µg.L ⁻¹ (Zn) [§] 3% (Cd) et 3% (Zn) [*] 11% (Cd) et 13% (Zn)

Tableau 2-14 : Résumé des techniques de dosage utilisées et de leur performance.

CHAPITRE 3

Flux d'éléments traces métalliques dans le système Lot-Garonne

3.1. INTRODUCTION.....	95
3.2. ARTICLE #1 : CADMIUM TRANSPORT IN THE LOT-GARONNE RIVER SYSTEM (FRANCE) – TEMPORAL VARIABILITY AND A MODEL FOR FLUX ESTIMATION	96
3.2.1. Résumé des principaux résultats	96
3.3. ARTICLE #2 : ANTHROPOGENIC COMPONENTS OF HEAVY METAL (CD, ZN, CU, PB) BUDGETS IN THE LOT-GARONNE FLUVIAL SYSTEM (FRANCE) .	98
3.3.1. Résumé des principaux résultats	98
3.4. CONCLUSIONS.....	100

CHAPITRE 3 . Flux d'éléments traces métalliques dans le système Lot-Garonne

3.1. INTRODUCTION

Les bilans de masse d'éléments chimiques sont des outils particulièrement efficaces pour l'estimation de l'importance relative des sources de contamination au sein des systèmes aquatiques. Ils fournissent des informations complémentaires aux suivis des concentrations de polluants pour l'estimation de la qualité des environnements aquatiques. La pertinence des données fournies par cette méthode est souvent limitée par la connaissance acquise sur le cycle de l'élément ou de la substance étudiés, ce qui est de première importance pour identifier et quantifier les principales sources et puits. Un autre facteur limitant la qualité de l'information est la justesse et les erreurs associées dans l'estimation des différents flux qui dépend de la prise en compte de la variabilité des apports qu'ils soient d'origine naturelle ou anthropique. Dans les rivières, les changements rapides de débits rendent difficiles l'obtention d'une base de données représentative pour le calcul de flux annuels. En effet, des courtes crues et des orages imprévisibles constituent souvent une grande part, sinon la plus grande, du transport annuels des particules en suspension et des éléments chimiques associées (Schäfer et al., 2002). Ceci est particulièrement vrai pour de petits bassins versants sous climat tempéré et océanique (Quémaraï et al., 1999).

Afin de cerner l'importance de la contamination du système Lot-Garonne par le Cd, d'en suivre l'évolution et éventuellement de gérer l'avenir de cette situation, une étude précise des flux de Cd expulsés par le Lot vers la Garonne puis dans l'estuaire de la Gironde a été entreprise sous l'égide de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne depuis 1990. Ces objectifs supposaient un suivi à long terme des flux totaux de Cd. Cette étude, couvrant plus d'une décennie et focalisée sur quatre sites de prélèvements (Viviez, Temple, Port-Pascau et La Réole), a généré une base de données importante de débits et de teneurs en MES journaliers, ainsi que de concentrations mensuelles (+ prélèvements en période de crues) de Cd dissous et particulaire, auxquelles sont venus s'ajouter une dizaine d'autres métaux à partir de 1999.

Le présent chapitre concerne la partie des résultats de notre travail de thèse obtenue à partir de la base de données décrite ci-dessus. Ces résultats sont exposés sous la forme de deux articles acceptés pour publication dans deux revues internationales avec comité de lecture. Chaque article est précédé d'un résumé des principaux résultats obtenus.

3.2. ARTICLE #1 : CADMIUM TRANSPORT IN THE LOT-GARONNE RIVER SYSTEM (FRANCE) – TEMPORAL VARIABILITY AND A MODEL FOR FLUX ESTIMATION

Cet article a été accepté pour publication dans *The Science of the Total Environment* (Elsevier).

3.2.1. Résumé des principaux résultats

Nous avons évalué les apports de Cd à l'estuaire de la Gironde *via* le système fluvial Lot-Garonne en utilisant neuf années (1990-1998) de mesures journalières de débits et de concentrations en matière en suspension (MES), combinées avec des analyses mensuelles des concentrations en Cd dissous et particulaire. Pour cette étude, nous avons considéré trois sites stratégiquement importants pour une estimation pertinente des budgets de Cd : Temple, sur le Lot et en amont de la confluence Lot/ Garonne ; Port Pascau, sur la Garonne et en amont de la confluence Lot/ Garonne ; La Réole, sur la Garonne, en aval de la confluence Lot/Garonne et en amont de la limite dynamique de la marée.

Cette étude montre que les concentrations de Cd dissous et particulaire dans le Lot ont sérieusement diminuées depuis le début des années 1990 (i.e. -70 et -50 %, respectivement). Toutefois, les concentrations de Cd dissous et particulaire dans le Lot restent toujours supérieures à celles de la Garonne, i.e. d'un facteur 2 et 2,5, respectivement. Entre 1992 et 1998, les concentrations moyennes annuelles de Cd sont plus ou moins constantes, indiquant que les flux annuels totaux de Cd dépendent principalement de l'hydrologie de la rivière.

À partir des données de concentrations en Cd dissous, nous avons calculé des flux dissous journaliers pour le Lot et la Garonne. Ces flux journaliers montrent des intervalles de valeurs importants, avec 0,26 à 966 kg.j⁻¹ dans le Lot et 0,31 à 1360 kg.j⁻¹ dans la Garonne en aval de la confluence de ces deux rivières. Le calcul du bilan de masse de Cd pour chaque année entre les trois sites indique que pendant les années sèches, les flux de Cd à La Réole sont dominés

par les apports de la Garonne amont, alors que pendant les années humides, ces flux sont contrôlés par les apports du bassin versant pollué du Lot.

La relation entre les flux dissous et particulaire dépend de la concentration en MES, qui apparaît principalement contrôlée par la succession des crues et des étiages, reflétant la variabilité climatique à court terme du bassin versant. D'autre part, les concentrations de Cd, les flux et le rapport entre les flux de Cd dissous et particulaire dépendent de la valeur absolue et de l'évolution instantanée des débits (i.e. une baisse ou une augmentation relative significative). Ainsi, nous avons défini trois situations hydrologiques clefs caractérisées par des intervalles de concentrations en Cd dissous « typiques » de chaque situation. Le modèle empirique que nous proposons dans cette étude permet d'estimer, sous forme d'intervalles de valeurs, des flux journaliers de Cd dissous, à partir des situations hydrologiques clefs et des intervalles typiques de concentrations en Cd dissous associés. L'intégration à l'échelle annuelle des valeurs moyennes de chaque flux journalier calculé à l'aide de notre modèle permet d'estimer le flux annuel de Cd dissous à Temple et à La Réole.

Durant la période 1990-1998, le système Lot-Garonne montre une relation claire entre la valeur du rapport du flux annuel de Cd particulaire/flux annuel de Cd dissous et le débit : cette relation est de type logarithmique à Temple et de type puissance à La Réole. À partir de ces relations et des flux annuels de Cd dissous estimé à l'aide de notre modèle, nous avons déduits les flux annuels de Cd particulaire à Temple et à La Réole. La validation *a posteriori* montre que notre modèle empirique reproduit avec justesse les flux annuels de Cd déterminés à partir des données de terrain, avec des incertitudes inférieures à 25 et 30 %, respectivement pour les flux annuels de Cd dissous et particulaire.

Ainsi, notre modèle empirique permet l'estimation des flux annuels de Cd dissous et particulaire dans le système fluvial Lot-Garonne à partir des données de débits seules et de la détermination journalière de la situation hydrologique. Les flux de Cd totaux obtenus à partir de notre modèle empirique peuvent être utilisés comme de bonnes estimations des apports fluviaux bruts de Cd à l'estuaire de la Gironde.

Pour évaluer plus avant la consistance et la pertinence de notre modèle empirique, nous avons confronté les résultats de notre modèle aux flux de Cd estimés à partir des données de terrains pour deux années supplémentaires n'ayant pas servies comme base de données pour l'élaboration du modèle empirique. La concordance entre les flux modélisés et calculés est du même ordre que pour la base de données 1990-1998, à l'exception du flux annuel de Cd particulaire de 2000, sous estimé par le modèle d'environ 40 % (Audry et al., 2003 ; Blanc et al., 2003). Cette différence a été attribuée à une source ponctuelle supplémentaire non

considéré par le modèle : un dragage local des sédiments de fond (pour la construction d'une écluse) à 15 km en amont du site de prélèvement de Temple, avec pour conséquence une importante remise en suspension de sédiment et une augmentation temporaire des flux de Cd particulaire. Ainsi, notre modèle empirique peut être également considéré comme un outil de diagnostic des perturbations anthropiques ponctuelles du bilan de masse du Cd. La quantification de telles perturbations était un des objectifs de l'Article #2.

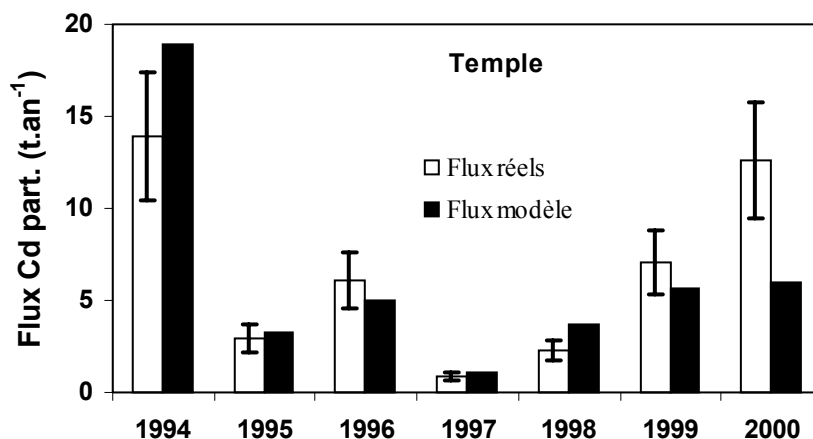


Figure 3-1 : Comparaison entre les flux annuels de Cd particulaire à Temple estimés à partir des données de terrain (barres blanches) et calculés à l'aide du modèle empirique (barres noires).

3.3. ARTICLE #2 : ANTHROPOGENIC COMPONENTS OF HEAVY METAL (Cd, Zn, Cu, Pb) BUDGETS IN THE LOT-GARONNE FLUVIAL SYSTEM (FRANCE)

Cet article a été accepté pour publication dans *Applied Geochemistry* (Pergamon).

3.3.1. Résumé des principaux résultats

Nous avons montré dans la section précédente que les activités anthropiques pouvaient modifier les bilans de masse des ETM dans les systèmes fluviaux. Les objectifs de cette partie de notre travail de thèse étaient : (1) de quantifier les flux annuels particuliers et dissous de Cd, Zn, Pb et Cu caractérisant le comportement de transport de ces quatre métaux dans le système fluvial Lot-Garonne ; (2) à partir de ces flux, d'établir un bilan de masse pour chaque

métal en considérant différentes sources, (i.e Le Riou-Mort, le bassin versant du Lot) et le rôle des sédiments du Lot comme source ou puits d'ETM.

Dans cette étude nous avons établi les bilans de masse de Cd, Zn, Cu et Pb pour les années 1999 et 2000. Les débits annuels moyens de ces deux années sont proches du débit moyen de la décennie précédente. Les flux dissous et particuliers utilisés pour l'établissement de ces bilans de masse intègrent les apports en ETM par des sources diffuses et ponctuelles, des flux diffusifs à l'interface eau-sédiment, les changements dans la répartition entre phases dissoute et particulaire, et les changements dans les stocks sédimentaires de métaux.

Les résultats obtenus montrent que Cd, Zn, Cu et Pb entrant dans l'estuaire de la Gironde *via* la Garonne (11-14 t.an⁻¹ de Cd, 1330-1450 t.an⁻¹ de Zn, 126-214 t.an⁻¹ de Cu et 127-155 t.an⁻¹ de Pb) sont principalement transportés dans la phase particulaire, et que la majeure partie de ces apports (i.e. ~74-96 % pour Cd, ~60 % pour Zn, ~50-60 % pour Cu et ~80 % pour Pb) est transportée par le Lot. Bien que ne contribuant que pour moins de 1 % du débit de la Garonne, la source ponctuelle (Riou-Mort) à elle seule contribue pour 47 % (Cd), ~20 % (Zn), ~4 % (Cu) et ~7-9 % (Pb) des apports totaux d'ETM à la Garonne. La compilation des contributions des différentes sources d'ETM à la Garonne aval (La Réole) pour 1999 et 2000 est présenté dans le Tableau 3-1.

	Cd		Zn		Cu		Pb	
	1999	2000	1999	2000	1999	2000	1999	2000
Cont. Riou-Mort (%)	62	47	23	22	3	4	7	9
Cont. Lot (%)	12	49	36	35	44	56	71	73
Cont. Garonne amont (%)	26	4	41	43	53	40	22	18

Tableau 3-1 : Contributions des différentes sources d'ETM à la Garonne aval (La Réole).

Les bilans de masse pour l'année 1999 suggèrent que pour des conditions hydrologiques annuelles moyennes à l'échelle du bassin, le budget des éléments traces métalliques dans le système fluvial Lot-Garonne est équilibré et que les stocks de Cd et de Zn dans les sédiments du Lot ne varient pas sous des conditions moyennes de débits.

En utilisant les données de concentrations dissoutes de Cd, Zn, Cu et Pb dans les eaux interstitielles des colonnes sédimentaires de Cajarc et de Temple (cf. Chap. 6), nous avons estimé la contribution des apports de métaux dissous par diffusion moléculaire des sédiments vers la colonne d'eau. Les contributions de cette source additionnelle de métaux à l'interface

eau-sédiment négligent d'autres mécanismes possibles, tels que la bioturbation et la bioirrigation (e.g Simpson et al., 1998 ; Forster et al., 1999), qui peuvent augmenter ou diminuer la libération de métaux vers la colonne d'eau. Toutefois, les contributions des flux diffusifs représentent des apports de métaux non négligeables (~20% pour Cd, ~10% pour Zn, et ~30% pour Cu) aux flux totaux de métaux dissous du Lot. De plus, comme le Pb est essentiellement transporté sous forme particulaire (> 99 %), les flux diffusifs de Pb semblent représenter une source importante de Pb dissous pour le système du Lot, excédant les flux de Pb dissous dérivés des sources diffuses et ponctuelles du bassin versant. D'autre part, à l'exception de Cu, les apports par diffusion moléculaire apparaissent totalement soustraits de la phase dissoute par sorption sur les MES.

En utilisant le rapport Zn/Cd (~50) généralement constant dans les sédiments des retenues de Cajarc et Temple (voir également Chap. 6), nous avons estimé, à partir des calculs du stock de Cd (i.e. ~200 t ; Lapaquellerie et al., 1995) dans les sédiments du Lot, que 10 000 t de Zn seraient stockées entre les confluences Riou-Mort/Lot et Lot/Garonne. Les bilans de masse ont également montré que, en complément de la remobilisation de sédiment du Lot et des métaux associés par des crues intenses, les activités humaines, comme les dragages, pouvaient considérablement influencer les budgets d'ETM du système fluvial. Ainsi, en 2000, nous avons estimé que la remobilisation de Cd associée au dragage de sédiments en amont du site de prélèvement de Temple pour la construction d'une écluse s'élèverait à 2-6 t. Cette source additionnelle et ponctuelle de Cd représenterait jusqu'à 43 % des apports bruts de Cd à l'estuaire de la Gironde. De plus, la quantité estimée de Cd représentée par cette source ponctuelle anthropique est en accord avec la sous-estimation, pour l'année 2000, d'environ 6 t des flux de Cd particulaire par notre modèle empirique (cf. § 3.2.1)

3.4. CONCLUSIONS

Les données obtenues par le suivi, sur plus d'une décennie, des concentrations en particules en suspension et des ETM dans les phases dissoutes et particulières fournissent des informations importantes sur le comportement de ces ETM dans les systèmes aquatiques naturels.

L'étude des flux journaliers et annuels de Cd, Zn, Cu et Pb dans le système fluvial Lot-Garonne a permis de déterminer les facteurs de contrôle de la variabilité des flux métalliques. Elle a également permis la quantification de l'impact des apports d'ETM provenant du

drainage des terrils miniers sur les flux bruts de polluants métalliques entrant dans l'estuaire de la Gironde. De telles quantifications sont nécessaires pour apporter des solutions pertinentes pour satisfaire aux objectifs d'amélioration de la qualité des environnements aquatiques. Toutefois, en terme de législation environnementale, la qualité des environnements aquatiques tend actuellement à être définie sur la base seules des concentrations totales et dissoutes des polluants. Toutefois, la seule connaissance de ces concentrations est insuffisante pour décrire de manière précise les équilibres chimiques dans des systèmes aussi complexes. Ainsi, la forme sous laquelle sont transportés les polluants est connu pour être la principale influence de son transport et de sa biodisponibilité. Ces études de spéciation métalliques dans les matières en suspension et dans les sédiments du Lot sont exposées dans les Chapitres 6 et 7.

Cadmium transport in the Lot-Garonne River system (France) – temporal variability and a model for flux estimation

Stéphane Audry*, Gérard Blanc, Jörg Schäfer

*Université Bordeaux I, UMR CNRS 5805 EPOC, Traceurs Géochimiques et Minéralogiques, TGM-DGO-UMR-CNRS 5805,
Université Bordeaux I, Avenue des Facultés, Talence F-33405, France*

Received 30 October 2002; received in revised form 27 March 2003; accepted 14 May 2003

Abstract

Fluvial cadmium (Cd) inputs into the Gironde estuary via the Lot-Garonne River system were evaluated using nine years of daily measurements of water discharge and total suspended sediment content (TSS) combined with monthly analyses of dissolved and particulate Cd concentrations. This study demonstrates that dissolved and particulate Cd concentrations in the Lot River have strongly decreased in the early nineties. However, dissolved and particulate Cd concentrations in the Lot River are still higher in than those in the Garonne River. In 1992–1998 mean annual Cd concentrations are more or less constant and thus, annual Cd fluxes mainly depend on hydrology. Daily total Cd fluxes range from 0.26 kg day⁻¹ to 966 kg day⁻¹ in the Lot River and from 0.31 kg day⁻¹ to 1360 kg day⁻¹ in the Garonne River, downstream their confluence. During dry years, Cd fluxes at La Réole are dominated by inputs from the upstream Garonne River, whereas during wet years they are controlled by inputs from the polluted Lot River watershed. The relation between particulate and dissolved Cd fluxes depends on TSS concentrations, which appear to be mainly controlled by the succession of floods and low waters reflecting short-term basin-scale climate variability. Cadmium concentrations, fluxes and the ratio between the particulate and dissolved Cd fluxes depend on the absolute value and instantaneous evolution (strong relative increase or decrease) of discharge. An empiric model permits deducing intervals of daily dissolved Cd fluxes from discharge, hydrological key situation and related intervals of ‘typical’ dissolved Cd concentrations. In 1992–1998 the Lot-Garonne River system shows close relations between annual dissolved and particulate Cd fluxes. These relations allow deducing annual particulate Cd fluxes using annual dissolved Cd fluxes obtained from the model. The validation *a posteriori* shows that our empiric model accurately reproduces the annual Cd fluxes estimated from the field data with uncertainty lower than 25 % for dissolved fluxes and lower than 30 % for the particulate fluxes. Consequently, the empiric model permits estimating annual dissolved and particulate Cd fluxes in the Lot-Garonne River system, from daily discharge data, without Cd analysis. Cadmium fluxes obtained from the model may be used as approximate values for gross fluvial Cd inputs into the Gironde estuary.

© 2003 Published by Elsevier B.V.

Keywords: Gironde estuary; Garonne River; Lot River; Cadmium pollution; Flux; Empiric model

*Corresponding author. Tel.: + 33-40008837

E-mail addresses: s.audry@epoc.u-bordeaux1.fr (S.Audry), blanc@epoc.u-bordeaux1.fr (G.Blanc).

0048-9697/03/\$ - see front matter © 2003 Published by Elsevier B.V.

doi: 10.1016/S0048-9697(03)00405-4

1. Introduction

Chronic cadmium (Cd) pollution of the Lot-Garonne-Gironde fluvial system (Fig. 1), due to mining and industrial development in the late nineteenth century, was first recognized in 1979 as Cd concentrations in oysters of the Gironde estuary (up to $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ of dry matter) were 100 times higher than those in oysters from non-industrial areas (Boutier, 1981). Consequently, oyster production in the Gironde was prohibited and the largest oyster farm existing in Europe (Marennes-Oléron, 30 km in the north of the estuary mouth, see Fig. 1), is considered at risk (Claisse, 1989, Jouanneau et al., 1993; Bou-tier et al., 2000). The Lot-Garonne-Gironde fluvial system can be considered as a natural model for pollution not only for Cd, but also for other non-ferrous metals such as Zn, Ba and As (Roux and Simonet, 1987). The main present-day Cd

source is attributed to leaching by rain water from the waste area of a now-abandoned zinc ore manufacturing facility (Latouche, 1992), which is located at 400 km upstream of the estuary mouth, in the Decazeville catchment. The Riou-Mort drains this basin and its confluence with the Lot is located 200 km upstream of the Lot-Garonne confluence (Fig. 1). Due to the presence of hydroelectric dams and smaller storage structures in the Lot River, important sediment stocks ($9.47 \pm 0.9 \cdot 10^6 \text{ m}^3$) and about 200 t of Cd accumulated between the Riou-Mort and the Garonne River (Lapaquellerie et al., 1995).

Monitoring fluxes for the Garonne River is essential to evaluate the Cd pollution of the Gironde estuary since the Lot-Garonne system accounts for $\sim 90\%$ of the gross fluvial Cd fluxes entering the estuary (Schäfer et al., 2002). The remaining 10% are represented by inputs derived from the Dordogne River and

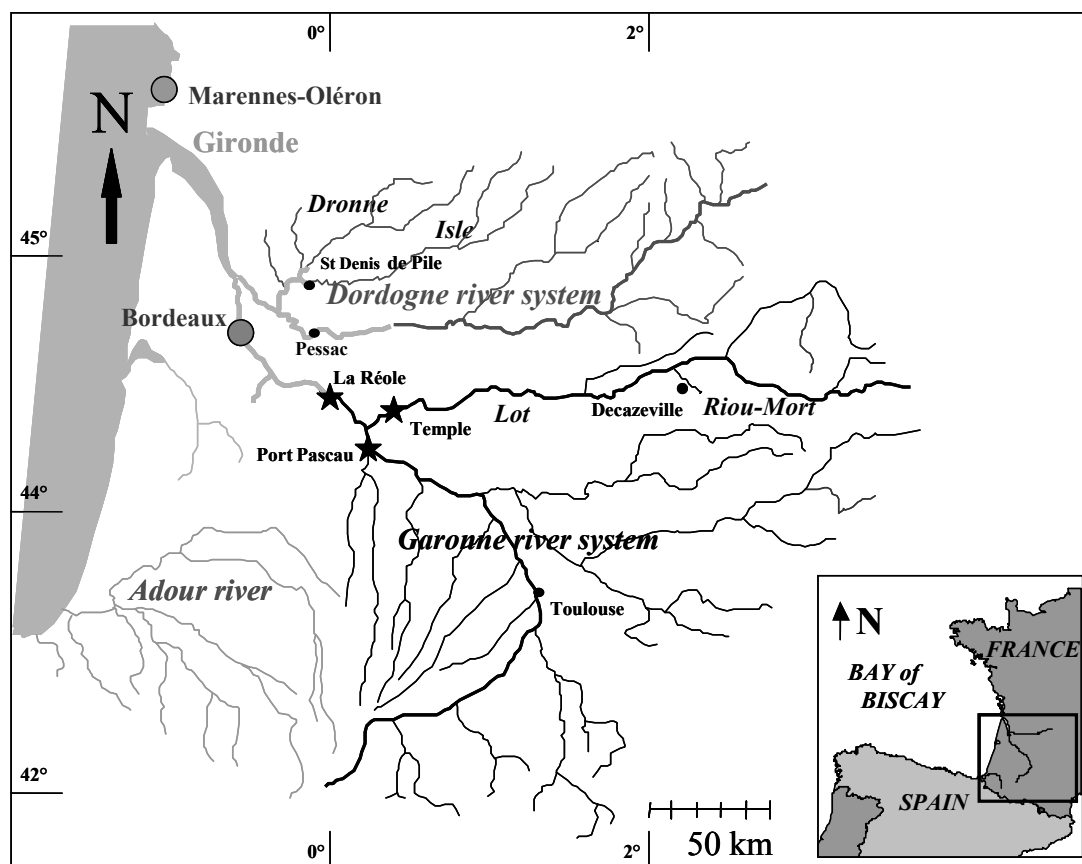


Fig. 1. Drainage basin of the Lot-Garonne fluvial system. Black stars represent sampling locations on the Garonne River (La Réole, Port Pascau) and the Lot River (Temple) sampled for the Cd fluxes calculation. Lot River tributary (Riou-Mort) is also shown.

the Isle River. The quality of the Cd flux estimation depends on sampling frequency and on the accuracy of water discharge, Total Suspended Sediment (TSS) and Cd analysis. This is particularly true for less-regulated fluvial systems, like the Lot-Garonne River system, where short flood events and local storms may strongly contribute to annual particle and metal fluxes (Schäfer et al., 2002). Generally, trace metal budgets for fluvial systems are based on assessment of annual fluxes (e.g. Trefry et al., 1985; Meybeck, 1992; Webb et al., 1997; Blanc et al., 1999, Schäfer et al., 2002), but an approach focusing on short-term variations in contrasted hydrologic situations may provide additional information on parameters controlling the temporal variability of metal fluxes.

This study focuses on the temporal variability of Cd inputs into the Gironde estuary via the Lot-Garonne fluvial system, based on a nine-year (1990-1998) observation with daily measurements of discharge and TSS concentrations and monthly measurements of Cd concentrations. Dissolved and particulate Cd concentrations in the Lot River and the Garonne River at the main fluvial entry of the Gironde estuary are compared. Daily dissolved and particulate Cd fluxes are estimated for various contrasted hydrologic situations and the impact of hydrology on Cd concentrations and fluxes are discussed. This work aims to develop and validate an empiric model of dissolved and particulate Cd fluxes in the polluted Lot-Garonne fluvial system as a function of hydrology.

2. Methodology

2.1. Sampling and analysis

The sampling sites chosen for this study are: Temple on the Lot River and upstream the Lot-Garonne confluence; Port Pascau on the Garonne River and upstream the Garonne-Lot confluence; La Réole on the Garonne River, downstream the Lot-Garonne confluence and upstream the limit of dynamic tide (Fig. 1).

Since 1990, daily sampling of river water

for TSS concentration measurements was performed at Temple (Lot) and La Réole (Garonne). Companion daily discharge (Q_{riv} ; $m^3 \cdot s^{-1}$) information for the Lot and Garonne Rivers was provided by the Bordeaux harbor authority (PAB) and the hydrological office of Toulouse (DIREN Midi-Pyrénées). Precision is generally about 5 % for water flows higher than $40 m^3 \cdot s^{-1}$. At Port Pascau, TSS concentrations were not measured daily but monthly with additional daily sampling during floods. These measurements are only used for estimating annual TSS fluxes at Port Pascau. Flux estimates based on this sampling frequency are sufficiently representative and reliable on an annual scale as TSS fluxes are mainly controlled by fluxes occurring during floods (Schäfer et al., 2002). At Temple, water samples for TSS-measurements were collected automatically using a Buhler PB-MOS sampler, whereas at Port Pascau and La Réole samples were collected by hand. The automatic sampler collects a daily cumulative 1-liter sample consisting of 16 subsamples taken at regular time intervals (90 minutes). Determination of TSS concentrations was performed by filtration using dry pre-weighted filters (Whatman GF/F, $0.7 \mu m$).

Samples of river water and suspended solids for the analysis of dissolved and particulate Cd concentrations were collected monthly with additional sampling during floods. Particulate suspended matter were retrieved by pumping of up to 1,000 l of river water (3 m from the margin at 1 m depth) using an all polypropylene (PP) pump with PP-tubing followed by centrifugation (Wesfalia separator, $12,000 \times g$). This method provides nearly quantitative TSS sampling (95-97 %) representative of the whole river cross-section (Lapaquellerie et al., 1996). The chemical composition of the particulate matter is not significantly changed due to the above-mentioned losses or possible contamination by sampling equipment (Etcheber and Jouanneau, 1980; Lapaquellerie et al., 1996, Schäfer and Blanc, 2002). Sampling for dissolved Cd analysis was performed with 100cc PP-bottles, carefully decontaminated (24 h in 7N HNO_3 , Normapur, and then 24 h in

1.5N HNO₃, Normapur at 50°C) and thoroughly rinsed with the river water of the site. At each site, the water samples were immediately filtered through 0.45µm and 0.2µm (since 1996) Nucleopore[®] polycarbonate filters in a glove box (dust free N₂-atmosphere, laboratory van) to avoid sample alteration and contamination. Filtrates were then collected in acid-cleaned PP-bottles after thoroughly rinsing them with an aliquot of the filtrate, acidified (HNO₃ suprapur grade; 1:1000) and stored at 4°C until analysis.

Representative sub-samples (30 mg of dry, powdered and homogenized material) were digested in closed Teflon reactors (Savillex[®]) using 750µl HCl (12N, suprapur) and 250 µl HNO₃ (14N, suprapur) with 2ml HF (26N, suprapur). The reactors were then heated at 110°C for 2 hours and, after complete cooling, the digested solution was evaporated to dryness. Each sample was brought to 5ml using 150µl HNO₃ (suprapur) and double-deionized (Milli-Q[®]) water (Blanc et al, 1999; Schäfer and Blanc, 2002; Schäfer et al., 2002).

Prior to dissolved Cd analysis, the water samples were preconcentrated (20-fold) in a class 100 room using complexation by ammonium pyrrolidine dithiocarbamate /diethylammonium diethyl dithiocarbamate (APDC /DDDC) followed by extraction into freon before back-extraction by HNO₃ (Danielsson et al., 1982). Dissolved and particulate Cd-concentrations were measured by triplicate analysis using graphite furnace atomic absorption spectrophotometry (GFAAS; Perkin Elmer). The applied analytical methods were continuously quality

checked by analysis of international certified reference materials of riverine water (SLRS-3), open ocean seawater (NASS-4) and river sediment (CRM 320). Typical recoveries obtained from preconcentration of certified reference materials and spiked samples ranged from 95 to 103 %. Accuracy of particulate Cd results, expressed as maximum deviation from certified values was within 5 %. Reproducibility was 5 % (RSD) at concentrations 10 times higher than detection limits.

2.2. Flux calculation

Dissolved and particulate Cd fluxes at Temple, La Réole and Port Pascau were estimated from daily discharge and dissolved and particulate Cd concentrations. In theory, the total flux over a given period of time *t* is the integration of instantaneous fluxes, which would require continuous determination of discharge, TSS and trace element concentrations (Quémerais et al., 1999). However, as trace element concentrations can hardly be measured continuously, Cd flux estimates presented in this paper are based upon adapted algorithms recommended by Meybeck (1992) and Meybeck et al. (1994). These algorithms are similar to those used for British rivers (Webb et al., 1997). In contrast to daily measured water discharge and TSS, dissolved and particulate Cd concentrations were measured monthly and additionally during floods. Consequently, Cd fluxes were estimated assuming that Cd concentrations remain constant between each sampling (Mey-

Table 1

Years classification through mean water (m³.s⁻¹) discharge for Lot^(a) River (after Mignot, 1971) and Garonne^(b) River (after Probst and Tardy, 1985)

Very dry year (70-90) ^a , (280-400) ^b	1990 (327 ^b)
Dry year (90-120) ^a , (400-550) ^b	1991 (107 ^a , 408 ^b), 1997 (109 ^a , 429 ^b), 1998 (485 ^b)
Mean year (120-160) ^a , (550-700) ^b	1990 (129 ^a), 1993 (128 ^a , 574 ^b), 1995 (141 ^a , 596 ^b), 1998 (149 ^a)
Humid year (160-200) ^a , (700-850) ^b	1992 (198 ^a , 766 ^b), 1996 (171 ^a , 808 ^b)
Very humid year (200-250) ^a , (850-950) ^b	1994 (243 ^a , 889 ^b)

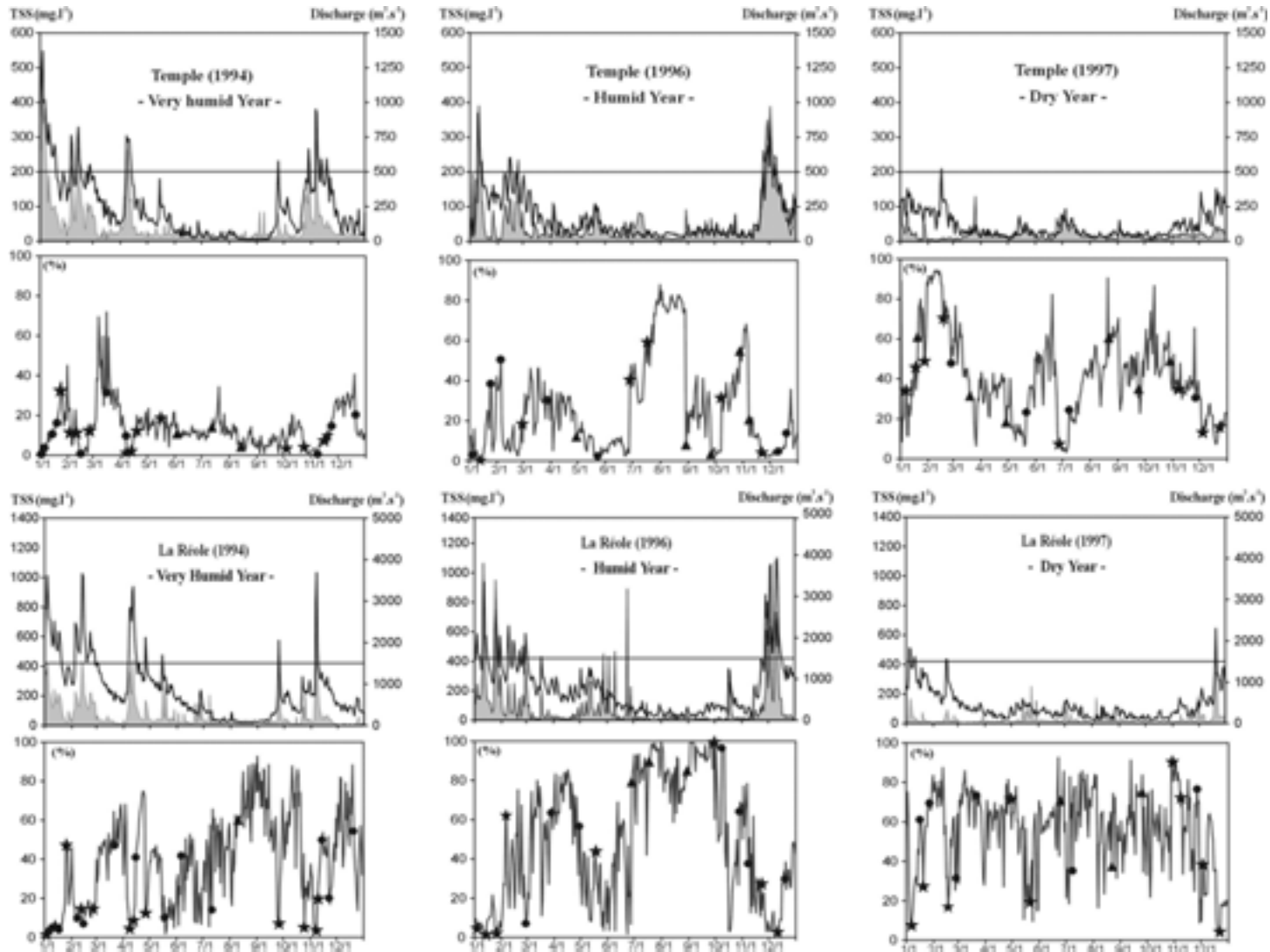


Fig. 2. Daily water discharge (in m³.s⁻¹; black line), TSS content (in mg.l⁻¹; grey area) and daily dissolved cadmium fluxes contribution (in %) to total cadmium fluxes, for both sites, Temple (Lot) and La Réole (Garonne), in 1994, 1996 and 1997. Black horizontal lines represent the lower limits of flood discharge at Temple (500 m³.s⁻¹) and La Réole (1500 m³.s⁻¹). The 3 hydrologic key situations are represented as : Type 1 (black triangle): low and constant discharge, Type 2 (black circles): decreasing discharge ($\Delta(Q_{riv,t}) < -0.7$) or constant discharge ($-0.7 < \Delta(Q_{riv,t}) < 0.4$) higher than 430 m³.s⁻¹ and 100 m³.s⁻¹ for the Garonne and Lot Rivers, respectively, and Type 3 (black stars): floods and increasing discharge ($\Delta(Q_{riv,t}) > 0.4$); details are discussed in the text.

beck et al., 1994; Blanc et al., 1999; Schäfer et al., 2002). Indeed, the temporal variability of dissolved and particulate Cd concentrations in the Lot and Garonne Rivers is much lower than those of water discharge and TSS concentrations (Lapaquellerie et al., 1996). Mean annual dissolved and particulate Cd concentrations measured at all seasons including contrasted hydrologic situations, show variability lower than 50% RSD.

The equations used to estimate annual fluxes are described in details in Blanc et al. (1999) and Schäfer et al. (2002). Daily dissolved Cd fluxes were estimated as follows:

$$F'_{\text{diss.Cd}} = Q_{\text{riv}} \times C_{\text{diss.Cd}} \quad (1)$$

where Q_{riv} is the water discharge of the day ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) and $C_{\text{diss.Cd}}$ is the dissolved Cd concentration of the time-interval between two consecutive samplings ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$). $F'_{\text{diss.Cd}}$ are given in $\text{kg} \cdot \text{day}^{-1}$.

3. Results

3.1. Water discharge and TSS

The hydrologic evaluation of the observation period (1990-1998) is based on the run-off data of the Lot at Temple and of the Garonne at La Réole. The mean water discharge for the 1973-1998 period at Temple and for the 1889-1991 period at La Réole (Nagy-Breitenstein, 1993) are 161.5 and 647 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, respectively. We used recordings of inter-annual mean water discharge for the Garonne River (Probst and Tardy, 1985) and for the Lot River (Mignot, 1971), for the classification of the studied years into dry, mean and humid years (Table 1). The studied period of time seems to be representative for a much longer period as every hydrologic type of years (from very dry to very humid) is represented.

Daily water discharge and TSS content for both La Réole (Garonne) and Temple (Lot) are shown in Fig. 2. Note that, because of our huge data set, only 3 years (1994, 1996 and 1997), representative of the hydrologic variability of the fluvial system, are shown in this

figure. In the Lot-Garonne fluvial system, we considered the hydrologic situation as ‘flood’ when discharge is higher than 2.5 times the mean annual value representative of the observation period ($Q_{\text{riv}} > 500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and $Q_{\text{riv}} > 1500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, for Lot and Garonne, respectively). Hydrologic situations are considered as “low waters” when water flow is 1.5 times lower than the mean annual discharge of the observation period ($Q_{\text{riv}} < 100 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and $Q_{\text{riv}} < 430 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, for Lot River and Garonne River, respectively). A general trend for the Lot-Garonne fluvial system is that, for both Lot and Garonne Rivers, floods occurred in winter and spring (from November to April) with high TSS content while low waters, with very low TSS content, took place mainly during the summer (from June to September) (Fig. 2). This trend appeared to be reproducible over the years with the exception of 1992 and 1993 for which low waters occurred in winter and consequently flood period was restricted to spring.

3.2. Cd concentrations

The mean dissolved Cd concentration of 90.6 $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ (Garonne River) determined for our period of observation is comparable to that for the Mississippi River, i.e., 90 $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ (Trefry and Presley, 1976). However, the mean dissolved Cd concentration determined for the Lot River (143.8 $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$) and the one determined for the Garonne River are much greater than the 27 $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ for the Seine River (Idlafkih et al., 1995) and than the 48 $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ for the Rhône River (Valenta et al., 1984). Our mean dissolved Cd concentrations are 20 times (Garonne River) and 32 times (Lot River) higher than worldwide mean concentrations in non-polluted rivers estimated after Meybeck (1992) and are higher than the world average (i.e. 20 $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$) estimated for river water (Martin and Whitfield, 1983).

The mean particulate Cd concentrations were also determined at 18.5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for the Lot and 3.28 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for the Garonne. Such values are greater than that for the Seine River at 2.8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Chiffolleau et al., 1997) but lower than the 32 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for the Rhine (Van

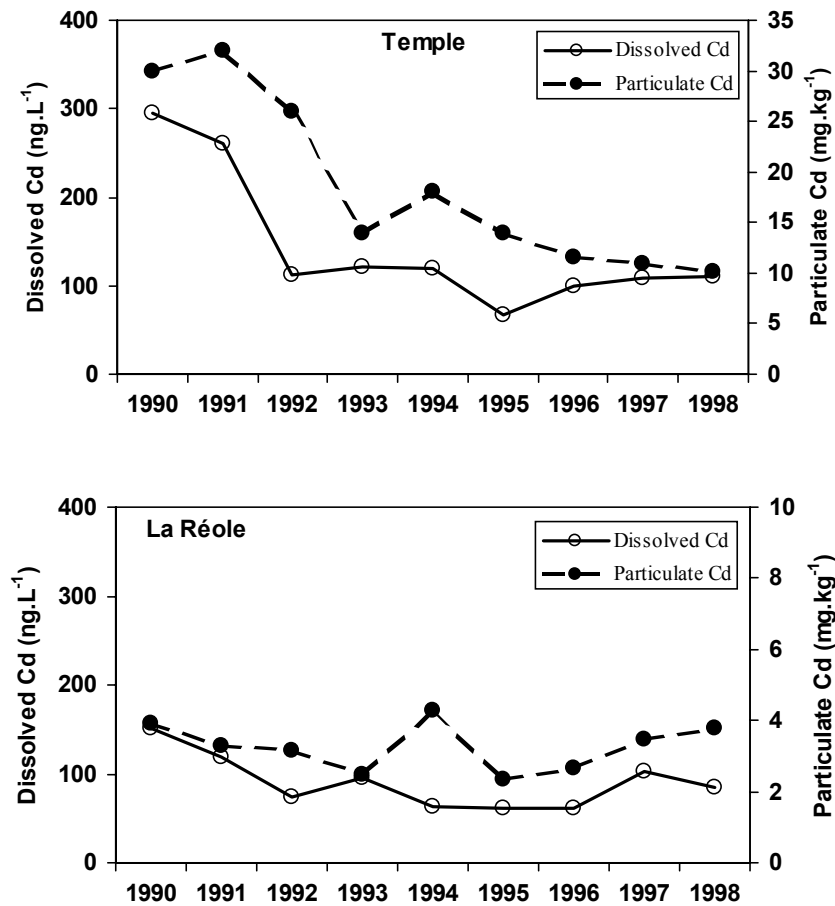


Fig. 3. Dissolved (ng.l⁻¹) and particulate (mg.kg⁻¹) Cd concentrations at Temple and La Réole in 1990 to 1998.

Der Weijden and Middelburg, 1989).

Fig. 3 shows the mean annual dissolved and particulate Cd concentrations for the whole observation period. At Temple, between 1990 and 1992 the dissolved Cd concentrations lowered down by about 60 % (from 295 ng.l⁻¹ to 112 ng.l⁻¹) and about 50 % (from 152 ng.l⁻¹ to 74 ng.l⁻¹) at La Réole. The particulate Cd concentrations at Temple, between 1990 and 1993, decreased by 53 % (from 30 mg.kg⁻¹ to 14 mg.kg⁻¹) and of 18 % (from 3.9 mg.kg⁻¹ to 3.2 mg.kg⁻¹) at La Réole between 1990 and 1992. These important decreases are related to the confining of the waste sludge and the treatment of the run-off and groundwater in the area of the former zinc ore manufacturing facility near Decazeville. Since then, release of anthropogenic Cd from the point source is almost constant. Consequently, in 1992-1998, the variability of the Cd fluxes appeared to be related rather to water discharge variability than to point source effects (Lapaquellerie et

al., 1996; Blanc et al., 1999; Schäfer et al., 2002). This point is discussed below.

3.3. Annual fluxes

Annual dissolved ($F_{\text{diss.Cd}}$), particulate ($F_{\text{part.Cd}}$) and total ($F_{\text{tot.Cd}}$) Cd fluxes calculated for year 1990 through year 1998 are reported in Table 2, together with the contribution of annual dissolved Cd fluxes to annual total Cd fluxes and the Cd contribution of the Lot River to the Garonne River; both contributions are given in %. A general trend is that annual Cd fluxes are higher for humid years (e.g. 1992, 1994) than for dry years (e.g. 1991, 1997) at both sites [Temple (Lot) and La Réole (Garonne)]. At Temple, the annual dissolved Cd fluxes range from 0.3 t.yr⁻¹ (1995) to 1.2 t.yr⁻¹ (1990) while ranging from 1.2 t.yr⁻¹ (1995) to 1.8 t.yr⁻¹ (1992) at La Réole. Such dissolved Cd fluxes are lower than that for Seine River, i.e., 4 t.yr⁻¹ (Chiffolleau et al.,

1999). The annual particulate Cd fluxes range from 0.9 t.yr⁻¹ (1997) to 17.5 t.yr⁻¹ (1992) at Temple, and from 2 t.yr⁻¹ (1991) to 22.3 t.yr⁻¹ (1992) at La Réole. Finally, total Cd fluxes range from 1.2 t.yr⁻¹ (1997) to 18.2 t.yr⁻¹ (1992) at Temple and from 3.5 t.yr⁻¹ (1991) to 24.1 t.yr⁻¹ (1992) at La Réole which is higher than annual Cd fluxes for the Seine River (2.5 t.yr⁻¹, Chiffolleau et al., 1999).

3.4. Daily Cd fluxes and dissolved contribution

From 1992 to 1998, the daily dissolved Cd fluxes ranged from 0.04 kg.day⁻¹ (1998) to 15.7 kg.day⁻¹ (1994) at Temple and from 0.23 kg.day⁻¹ (1998) to 32.7 kg.day⁻¹ (1998) at La Réole (Table 3). The smaller values of

daily dissolved fluxes determined at La Réole, are comparable to those for the Seine River, i.e., 0.3-0.5 kg.day⁻¹ (Chiffolleau et al., 1994) in low discharge regime. Daily particulate Cd fluxes range from 0.17 kg.day⁻¹ (1995) to 961 kg.day⁻¹ (1994) at Temple and from 0.03 kg.day⁻¹ (1996) to 1350 kg.day⁻¹ (1994) at La Réole. The highest values for daily particulate Cd fluxes for the Lot-Garonne fluvial system are much greater than that for the Seine River (1.3 kg.day⁻¹) given by Chiffolleau et al. (1994).

The calculation of the daily dissolved and particulate Cd fluxes allows estimating the relative contributions of dissolved Cd fluxes to total Cd fluxes. These contributions are presented in Fig. 2 only for three selected

Table 2

Mean annual values of water discharge (Q_{riv}), TSS flux, dissolved, particulate and total cadmium flux at Temple (Lot), Port Pascau (upstream Garonne) and La Réole (Garonne). Also shown: dissolved cadmium fluxes contribution to total cadmium fluxes and the contribution of the Lot River to cadmium fluxes of the Garonne River.

		1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Q_{riv} (m ³ .s ⁻¹)	Temple	129	107	198	128	243	141	171	109	149
	Port Pascau	198	401	568	446	646	455	637	320	336
	La Réole	327	408	766	574	889	596	808	429	485
River water flux (10 ³ t.yr ⁻¹)	Temple	4.1	3.4	6.2	4.0	7.7	4.4	5.4	3.4	4.7
	Port Pascau	6.2	9.5	17.9	14.1	20.4	14.3	20.1	10.1	10.6
	La Réole	10.3	12.9	24.2	18.1	28.0	18.8	25.5	13.5	15.3
TSS flux (10 ³ t.yr ⁻¹)	Temple	45	44	670	280	773	216	531	80	223
	Port Pascau	500	450	6,100	2,630	3,780	1,450	4,170	600	580
	La Réole	547	595	6,500	3,000	3,860	1,690	4,660	618	838
Diss. Cd flux (t.yr ⁻¹)	Temple	1.2	0.88	0.7	0.49	0.91	0.3	0.54	0.37	0.52
	Port Pascau	0.4	0.69	0.99	1.23	0.88	0.88	1.02	1.04	0.67
	La Réole	1.57	1.53	1.79	1.74	1.78	1.16	1.57	1.39	1.29
Part. Cd flux (t.yr ⁻¹)	Temple	1.35	1.42	17.5	3.9	13.9	2.92	6.13	0.87	2.26
	Port Pascau	0.80	0.55	6.16	3.19	3.78	1.08	5.99	1.39	1.14
	La Réole	2.15	1.97	22.3	7.4	17.8	3.92	12.4	2.13	3.18
Total Cd flux (t.yr ⁻¹)	Temple	2.55	2.3	18.2	4.39	14.8	3.22	6.67	1.24	2.78
	Port Pascau	1.20	1.24	7.15	4.42	4.66	1.96	7.01	2.43	1.81
	La Réole	3.72	3.5	24.1	9.14	19.6	5.08	13.9	3.52	4.47
Diss. Cd contribution to total Cd (%)	Temple	47	38	4	11	6	9	8	30	19
	Port Pascau	33	56	14	28	19	45	15	43	37
	La Réole	42	44	7	19	9	23	11	39	29
Lot Cd contribution to Garonne (%)		69	65	76	48	76	63	48	39	62

Table 3
Daily dissolved ($F^{diss.Cd}$) Cd fluxes (in kg.day⁻¹) from 1992 to 1998 at Temple and La Réole. The first column (bold police) represents the sampling dates

Lot (Temple)												Garonne (La Réole)											
$F^{diss.Cd}$ (kg.day ⁻¹)												$F^{diss.Cd}$ (kg.day ⁻¹)											
1992	1993	1995	1996	1997	1998	1992	1993	1995	1996	1997	1998	1992	1993	1995	1996	1997	1998						
1/29	0.99	1/26	0.33	1/9	0.64	1/4	0.65	1/6	3.40	1/5	1.99	1/29	5.46	1/26	2.58	1/9	4.83	1/4	5.24	1/6	8.22	1/5	10.7
2/28	1.29	2/22	0.16	1/13	2.68	1/12	2.79	1/16	3.82	1/21	9.26	2/28	2.41	2/22	0.90	1/13	17.7	1/12	9.55	1/16	5.19	1/21	19.3
3/24	0.88	3/23	0.13	1/24	1.47	1/24	1.85	1/20	3.14	2/26	0.91	3/24	1.67	3/23	1.26	1/24	5.11	1/24	5.27	1/20	9.66	2/26	4.92
4/24	1.02		2/2	3.56	2/5	1.90	1/27	1.70	3/13	1.81	4/24	3.86		2/2	7.44	2/5	5.55	1/27	6.63	3/13	10.1		
5/20	0.32	1994	2/14	2.59	2/28	3.49	2/17	4.32	4/8	1.12	5/20	2.29	1994	2/14	6.31	2/28	7.61	2/17	9.03	4/8	5.49		
6/8	5.90	1/4	5.33	2/28	4.57	3/28	0.86	2/26	2.24	4/17	6.85	6/8	9.03	1/4	16.2	2/28	23.6	3/28	7.21	2/26	3.03	4/17	13.8
6/11	2.82	1/7	15.7	3/6	3.44	4/29	0.17	3/21	0.41	4/28	7.26	6/11	13.8	1/7	23.4	3/6	9.13	4/29	4.06	3/21	2.09	4/28	32.7
6/17	1.43	1/13	11.0	3/20	2.85	5/23	0.32	4/28	0.07	5/5	3.88	6/17	4.81	1/13	17.0	3/20	4.61	5/23	4.01	4/28	0.43	5/5	17.6
6/24	1.01	1/25	7.58	4/16	0.45	6/28	2.05	5/21	0.84	5/22	2.31	6/24	2.85	1/17	22.3	4/16	1.69	6/28	5.77	5/21	3.43	5/22	4.05
6/30	0.62	2/7	8.82	4/27	1.48	7/18	1.29	6/26	0.21	6/24	1.32	6/30	3.20	2/7	11.5	4/27	4.46	7/18	2.81	6/26	3.36	6/24	4.05
7/6	5.36	2/14	1.02	5/23	0.35	8/29	0.56	7/8	0.70	7/10	0.09	7/6	6.86	2/14	22.9	5/23	1.89	8/29	6.67	7/8	3.10	7/10	0.86
8/27	0.51	2/24	6.38	6/26	0.06	9/26	0.14	8/22	0.25	8/25	0.06	8/27	0.70	3/22	2.86	6/26	0.61	9/26	1.86	8/22	0.93	8/25	0.23
9/23	1.04	3/22	3.17	7/11	0.10	10/8	0.96	9/24	0.19	9/25	0.04	9/23	1.64	4/11	14.7	7/11	0.57	10/8	0.61	9/24	0.79	9/25	0.25
10/6	1.53	4/8	4.26	8/23	0.09	10/28	0.66	10/28	0.23	10/29	2.84	10/6	11.8	4/15	8.82	8/23	0.33	10/28	1.03	10/28	1.48	10/29	2.84
10/29	4.52	4/15	3.67	9/25	0.46	11/7	0.18	11/7	1.05	11/18	1.33	10/29	8.58	4/26	2.56	9/25	3.10	11/7	0.94	11/7	2.57	11/18	1.70
11/2	5.54	4/26	1.93	10/27	0.05	11/22	3.19	11/26	0.69	11/30	0.15	11/2	13.2	5/18	2.47	10/27	2.48	11/22	4.85	11/26	1.67	11/30	7.26
11/6	2.65	5/18	1.42	11/29	0.52	12/10	3.85	12/3	1.16	12/14	0.34	11/6	10.3	6/6	1.94	11/29	2.88	12/10	14.9	12/3	1.87	12/14	1.32
11/18	4.54	6/6	0.27	12/5	0.28	12/19	1.59	12/22	2.49	11/18	16.6	7/11	1.08	12/5	6.82	12/19	3.15	12/22	3.37				
12/7	3.70	7/11	0.14	12/18	0.18	12/7	16.9	8/10	0.72	12/18	3.13												
12/18	3.27	8/10	0.06	12/29	0.35	12/18	5.20	9/26	8.08	12/29	3.08												
		9/26	2.56					10/25	1.35														
		10/25	1.98					11/7	20.1														
		11/7	4.31					11/9	10.4														
		11/9	4.35					11/14	10.7														
		11/14	2.79					11/22	1.48														
		11/22	3.32					12/20	0.82														
		12/20	0.54																				

representative years (1994, 1996 and 1997; see section 3.1). For the whole observation period, relative contributions of dissolved Cd fluxes to total fluxes range from 0.46 % (1992) to 83 % (1992) in the Lot River and from 1.2 % (1994) to 98 % (1996) in the Garonne River. Thus, the highest values of dissolved Cd contribution are found for dry periods. Note that the dissolved Cd contribution variability was more important within dry years (e.g., 1997) than in humid years (e.g., 1994). This point is less obvious at La Réole probably because La Réole integrates both Lot and Garonne catchments. Consequently, the dissolved Cd contribution at La Réole is the summation of both upstream Garonne and Lot contributions.

4. Discussion

4.1. Partition coefficient (K_d)

A common approach to characterize the partitioning of an element between the particulate and the dissolved phase is the use of an empirical equilibrium-like expression connecting dissolved and particulate concentrations via a partition coefficient (K_d). Although K_d is not a true thermodynamic mass action constant it represents a straightforward and easy approach to describe partitioning between dissolved and particulate metal phase (Benoit, 1999). The partition coefficient can be expressed as follows (e.g. Schnoor et al., 1987; Neal et al., 1997; Tipping et al., 1998):

$$K_d = C_{\text{part.Cd}}/C_{\text{diss.Cd}} \quad (2)$$

where $C_{\text{part.Cd}}$ and $C_{\text{diss.Cd}}$ are the particulate and dissolved Cd concentrations in mg.kg^{-1} and mg.l^{-1} , respectively. K_d is given in l.kg^{-1} . Fig. 4 presents the relationship between TSS and $\text{Log } K_d$ calculated from the Cd concentrations measured at Temple and La Réole. The bad correlation ($R^2 = 0.01$) between K_d and TSS suggests that TSS concentration is not enough to describe the Cd partitioning between dissolved and particulate phase. This is in good agreement with the fact that K_d varies with metal loading, particle and solution composition (Tipping et al., 1998).

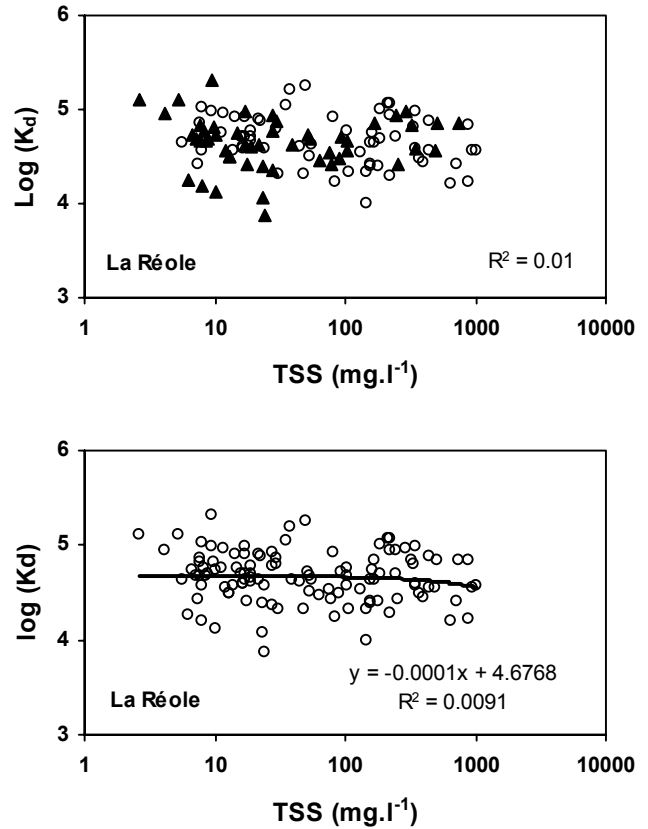


Fig. 4. Partition coefficient (K_d) as a function of TSS at Temple and La Réole. Open circles are related to data obtained from $0.45 \mu\text{m}$ filtration (before 1996) and black triangles to data obtained from $0.2 \mu\text{m}$ filtration (since 1996).

Additionally, K_d depends on the contribution of trace metals bound to colloids (microparticles and macromolecules with a size range of 1 nm to $1 \mu\text{m}$; Buffle et al, 1992). The colloidal fraction generally is included in the dissolved phase due to the conventional, operationally defined boundary between dissolved and particulate phase ($0.45 \mu\text{m}$) that does not permit discriminating between dissolved and colloidal particulate-bound forms of metals (Morel and Gschwend, 1987; Benoit, 1995; Honeyman and Santschi, 1989; Tipping, 1998; Benoit and Rozan, 1999). Comparison between the K_d values obtained for dissolved Cd concentrations after filtration through $0.45 \mu\text{m}$ (before 1996) and $0.2 \mu\text{m}$ (since 1996) pore-size filters shows no significant discrepancy (Fig. 4). Consequently, if colloids have an influence on K_d in the Lot-Garonne fluvial system it may only be attributed to colloids smaller than $0.2 \mu\text{m}$. This supports the observation that the K_d approach

gives little information about true element partition in fluvial systems (Neal et al., 1997) when no ultrafiltration is available to assess the colloid effect on K_d . Although the data set considered in the present paper includes colloids in the dissolved fraction, it provides reliable information on Cd transport as metals associated with colloids are transported as if they were in true solution (McCarthy and Zachara, 1989).

4.2. Annual fluxes

The mean water discharge fluxes and mean TSS fluxes at Port Pascau (upstream Garonne) are 3-fold and 7-fold higher, respectively, than those from the Lot watershed (Table 2). However, comparison between the annual total Cd fluxes at Temple and Port Pascau shows that until 1993 total Cd fluxes from the Lot watershed were up to 2.5-fold higher than that from upstream Garonne. Since 1993, the patterns of Cd fluxes changed and show different features: the annual total Cd fluxes at Temple are still higher than those at Port Pascau for wet years (1994) but are lower for dry years (1997). Thus, before 1993, the Lot Cd inputs, with Cd fluxes largely higher than those coming from the Garonne River, were controlling the Cd fluxes in the Lot-Garonne fluvial system. Since 1993, the Lot influence has weakened and the upstream Garonne inputs seem to partially control Cd fluxes into the Gironde estuary. During dry years, Cd fluxes at La Réole are dominated by inputs from the upstream Garonne River, whereas during wet years they are controlled by inputs from the polluted Lot River watershed (Table 2).

4.3. Daily dissolved fluxes contribution

Variations in the relative contribution of daily dissolved Cd fluxes to total Cd fluxes reflect changing characteristics in Cd transport. Focusing on daily contributions revealed two features of general patterns of behavior (Fig. 2). Firstly, the daily contribution of dissolved Cd fluxes to total Cd fluxes increases during high and intermediate

discharge with low TSS contents ($\sim 10 \text{ mg.l}^{-1}$ and $\sim 20 \text{ mg.l}^{-1}$ for Temple and La Réole, respectively). Typical situations showing this feature occurred in January-February 1994 and 1997 at Temple and in March 1994 at La Réole (Fig. 2). Secondly, water discharge seems to be inversely correlated with relative contribution of dissolved Cd fluxes to total fluxes for both, humid and dry years. (i.e. synchronicity between high water discharge and low dissolved Cd contributions; Fig. 2). This suggests that for different situations dissolved Cd contribution is not only a function of discharge, but may also be controlled by TSS content. Situations with high TSS contents typically show high particulate Cd fluxes and, thus, the relative contribution of dissolved Cd fluxes is low. Additionally, suspended particles may trap dissolved Cd and remove it from solution (Blanc et al., 1999), resulting in a further decrease of relative contribution of dissolved Cd. However, there is no simple relationship between TSS content and discharge and thus, different values of dissolved Cd contribution may occur during floods of same intensity. For example, Temple (1994): floods in January ($758 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) and April ($759 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) give contributions of 10 % and 2 %, respectively. La Réole (1994): floods in February ($1530 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) and April ($1510 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) give relative dissolved Cd contributions of 15 % and 52 %, respectively (Fig. 2). Moreover, dissolved Cd contribution increases at the end of a consecutive-flood sequence. Indeed, during a sequence of three consecutive floods at Temple and La Réole in early 1994, dissolved Cd contribution was 37 % and 48 %, respectively, for the first flood, and increased to 73 % and 76 %, respectively, at the end of the flood sequence. This is in good agreement with previously reported observations on the impact of drought and flood successions and related sedimentation/erosion periods on annual TSS transport in the Garonne River system (Probst and Tardy, 1985; Etcheber, 1986; Schäfer et al., 2002). Indeed, a steep increase of discharge, especially after a long low-water period, results in enhanced particle transport associated with low contribution of

dissolved Cd fluxes to total Cd fluxes. On the other hand, when consecutive-floods occur without sedimentation periods in between, the first flood shows low dissolved Cd contributions, whereas the end of the flood sequence shows high dissolved Cd contribution due to low sediment stockpile prone to erosion. For example, at Temple (1997) comparable discharge situations in February ($227 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) and December ($230 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) show dissolved Cd contributions of 90 % and 7 %, respectively (Fig. 2). Hence, the relation between the particulate and dissolved Cd fluxes appears to be mainly controlled by the succession of floods and low waters reflecting short-term basin-scale climate variability.

4.4. How can Cd fluxes be deduced from discharge data?

The characterization of the relationship between Cd fluxes and discharge by an empiric model requires that Cd fluxes are controlled by hydrological factors and that they are not submitted to important variations of anthropogenic point source inputs. As Cd concentrations in the Lot River strongly decreased before 1992 due to declining point source emissions in the Riou-Mort basin (Fig. 3). Therefore, only data obtained in 1992-1998 were used to establish the relationship between Cd fluxes and discharge.

As discussed in the previous sections, Cd fluxes and dissolved Cd concentrations and the relation between the particulate and dissolved Cd fluxes are not a simple function of discharge but also depend on TSS concentrations. The data set suggests that TSS concentrations depend on both the absolute value and instantaneous evolution (strong relative increase or decrease) of discharge and the general hydrological context (e.g. position in a flood succession). Three hydrologic key situations (Type 1 to 3) were defined for the Garonne River at La Réole using value and instantaneous evolution of discharge as criteria:

Type 1: low ($< 430 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, Garonne River and $< 100 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, Lot River) and constant

discharge.

Type 2: decreasing discharge or constant discharge higher than $430 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and $100 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ for the Garonne and Lot Rivers, respectively.

Type 3: increasing discharge.

These hydrological key situations were defined by combining the discharge classes given in section 3.1 and the instantaneous evolution of discharge. ‘Decreasing discharge’ and ‘increasing discharge’ are attributed to situations with clear changes of water discharge as a function of time. The relative change in discharge can be expressed as follows:

$$\Delta(Q_{\text{riv},t}) = \frac{[(Q_{\text{riv}(i)} - Q_{\text{riv}(i-1)}) / (t_i - t_{(i-1)})]}{[(Q_{\text{riv}(i)} + Q_{\text{riv}(i-1)}) / 2]} \quad (3)$$

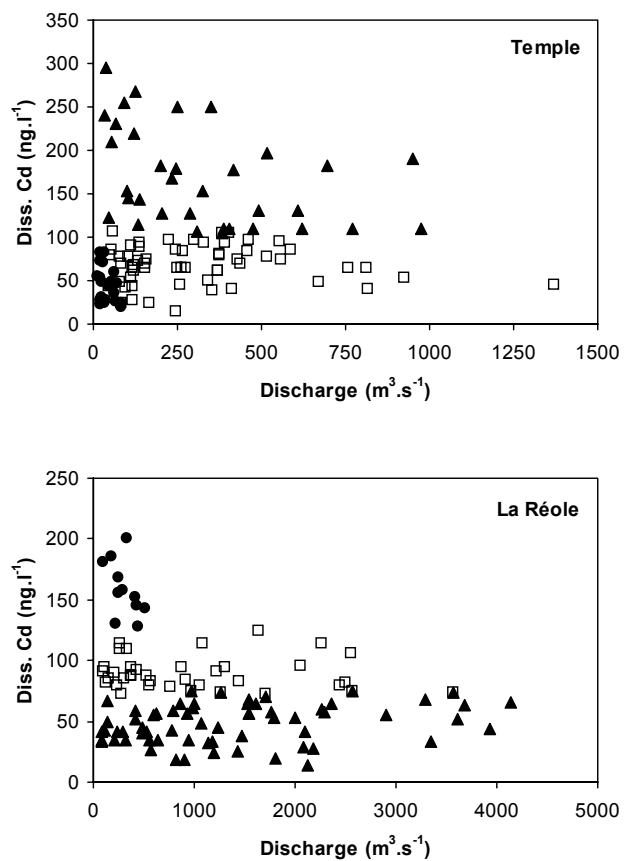


Fig. 5. Monthly dissolved Cd concentration ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$) vs. water discharge ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) at Temple and La Réole between 1992 and 1998. Black circles refer to Type 1 hydrologic situation (i.e. low and constant discharge), open squares to Type 2 (decreasing discharge or constant discharge higher than $430 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and $100 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ for the Garonne and Lot Rivers, respectively) and black triangles to Type 3 (increasing discharge); see text for further details.

Table 4
Minimum and maximum dissolved Cd concentrations (ng.l⁻¹) occurring in the three hydrological key situations at Temple and La Réole (see text for details)

Cd (ng.l ⁻¹)	Temple		La Réole	
	min	max	min	max
Type 1 situation	19	83	128	200
Type 2 situation	15	106	75	124
Type 3 situation	107	295	14	75

where Q_{riv} is the daily water discharge for the day t_i .

In the case of the Lot-Garonne River system, ‘decreasing discharge’ is applied when $\Delta(Q_{riv,t}) < -0.7$ and ‘increasing discharge’ when $\Delta(Q_{riv,t}) > 0.4$. If $-0.7 < \Delta(Q_{riv,t}) < 0.4$, discharge is considered as not clearly changing

and referred to as ‘constant’. The occurrence of the three hydrologic key situations in 1994, 1996 and 1997 are reported in Fig. 2 where Type 1 is represented by black triangles, Type 2 by black circles and Type 3 by black stars.

At La Réole these three situations separate the measured dissolved Cd concentrations (n=142 at each site) into three classes (Fig. 5). The highest concentrations (from 128 to 200 ng.l⁻¹) typically occur in Type 1 situations (low and constant discharge). Hydrologic situations of Type 2 and Type 3 show intermediate (from 73 to 124 ng.l⁻¹) and low (<73 ng.l⁻¹) dissolved Cd concentrations, respectively (Fig. 5). In contrast, at Temple the highest dissolved Cd concentrations (107-295 ng.l⁻¹) occurred in Type 3 situations. More-

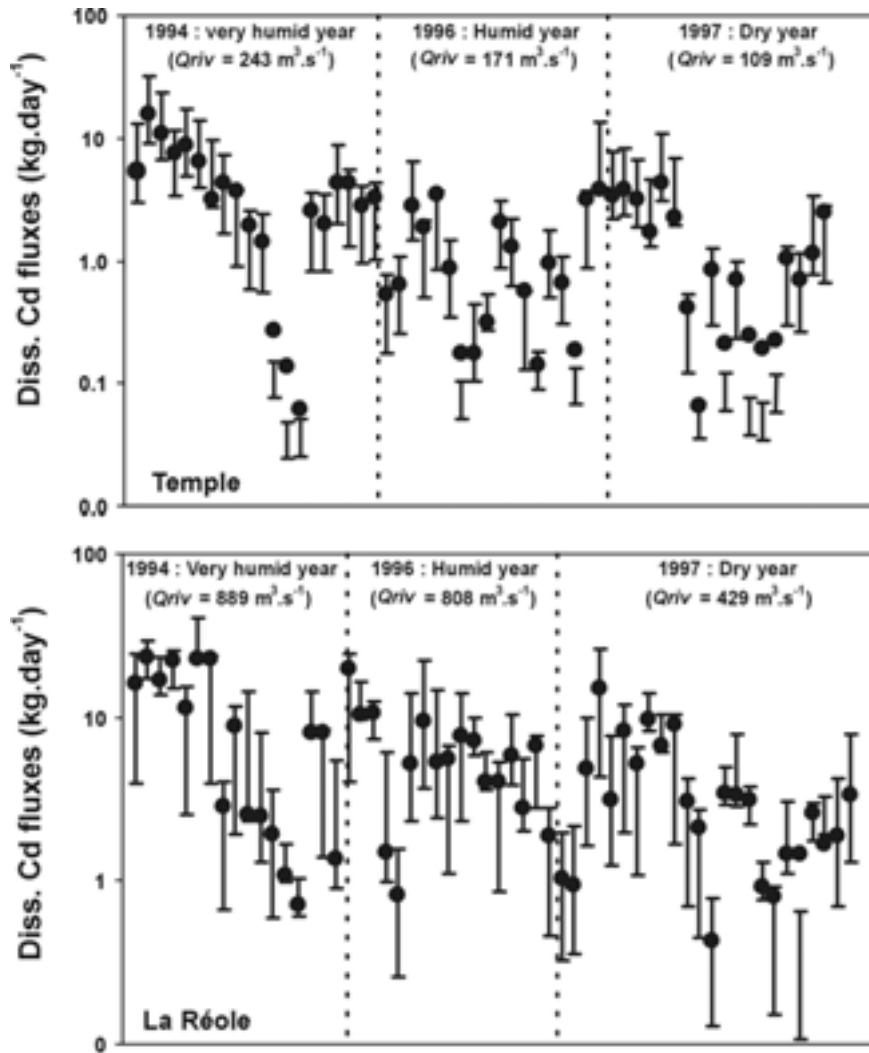


Fig. 6. Confrontation of the daily dissolved Cd fluxes (in logarithmic scale) estimated from the data set (black dots) and the minimal and maximal daily dissolved Cd fluxes values deduced from the empiric model (black intervals), for three representative years of our data set and for Temple and La Réole.

over, dissolved Cd concentrations are similar in Type 1 (19-83 ng.l⁻¹) and Type 2 (15-106 ng.l⁻¹) situations (Fig. 5). Following the hypothesis of Neal et al. (1997) derived from observations of the Humber Rivers, the occurrence of low dissolved Cd concentrations in Type 3 situations in the Garonne River is interpreted as ‘dilution’ by rainfall and near surface runoff. Accordingly, the elevated dissolved Cd concentrations at Temple in comparable hydrological situations may be attributed to Cd release from remobilized polluted Lot River sediments.

If discharge and hydrological key situation (Type 1, 2 or 3) are known, the following empiric model permits deducing daily dissolved and particulate Cd fluxes in the Lot-Garonne River system. At the two sites each hydrological key situation shows a range of ‘typical’ dissolved Cd concentrations (Fig. 5). Using the minimum and maximum dissolved Cd concentrations typically occurring in the three hydrological key situations (Table 4), intervals of daily dissolved Cd fluxes were deduced from daily discharge:

$$F'_{\text{diss.Cd}(\min)} = C_{\text{dis.Cd} \min} \times Q_{\text{riv}} \quad (4)$$

$$F'_{\text{diss.Cd}(\max)} = C_{\text{dis.Cd} \max} \times Q_{\text{riv}} \quad (5)$$

For example, at a discharge of 1000 m³.s⁻¹ in a Type 2 situation, dissolved Cd concentrations are expected to be between 75 ng.l⁻¹ and 124 ng.l⁻¹ (Table 4). The resulting $F'_{\text{diss.Cd}}$ interval derived from equations (4) and (5) would be 6.5 to 10.7 kg.day⁻¹.

To evaluate the consistency of our findings, we tested *a posteriori* our model by comparing $F'_{\text{diss.Cd}}$ intervals obtained from the model and $F'_{\text{diss.Cd}}$ estimated with our data (Fig. 6). The daily dissolved Cd fluxes derived from the model reproduce correctly the behaviour of the dissolved Cd fluxes estimated from our data set, and this for either very humid (1994), humid (1996) and dry (1997) years. Integration on an annual scale of the mean daily dissolved Cd fluxes obtained from the model (arithmetic means of $F'_{\text{diss.Cd}}$ intervals) produces annual dissolved Cd fluxes ($F_{\text{diss.Cd}}$). The discrepancy between these annual dissolved Cd fluxes

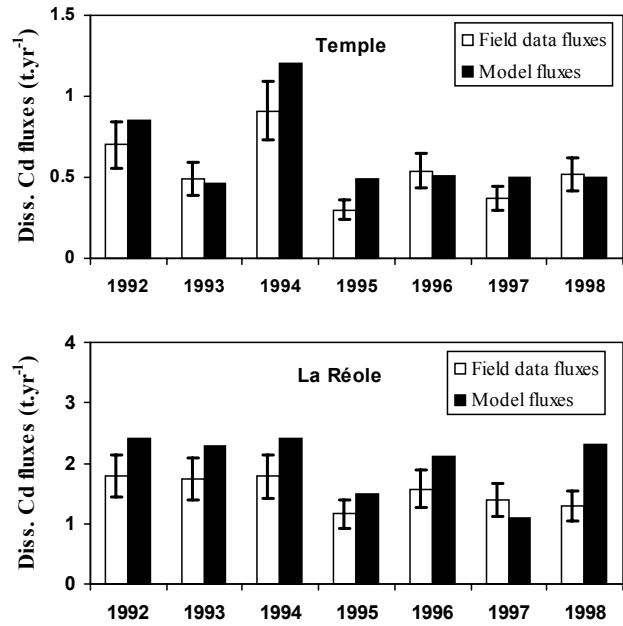


Fig. 7. Comparison between annual dissolved Cd fluxes estimated from field data (white bars) and annual dissolved Cd fluxes inferred from the model (black bars) for Temple and La Réole. The discrepancy between estimated fluxes from the data set and those from the model is within the uncertainty of estimated dissolved Cd fluxes or never exceeds 25 %.

obtained from the model and those estimated from field data is in most cases within the uncertainty of dissolved Cd flux estimates and it never exceeds 25 % (Fig. 7).

At both sites, the dataset shows a close relation between the ratio of annual particulate and dissolved Cd fluxes and annual mean discharge (Fig. 8). At Temple, this relationship follows a logarithmic law:

$$F_{\text{diss.Cd}} / F_{\text{part.Cd}} = \alpha \ln(Q_{\text{riv}}) - \beta \quad (6)$$

with $\alpha = 16.847$ and $\beta = 76.802$

At La Réole it follows a power law:

$$F_{\text{diss.Cd}} / F_{\text{part.Cd}} = \alpha(Q_{\text{riv}})^\beta \quad (7)$$

with $\alpha = 2 \exp^{-6}$ and $\beta = 2.2341$

Based on these relationships, we calculated the annual particulate Cd fluxes at Temple and La Réole from annual dissolved Cd fluxes previously obtained by the model. The annual particulate Cd fluxes derived from the empiric model are very close to those estimated from our field data; the discrepancy between both always being under 30 % (Fig. 9).

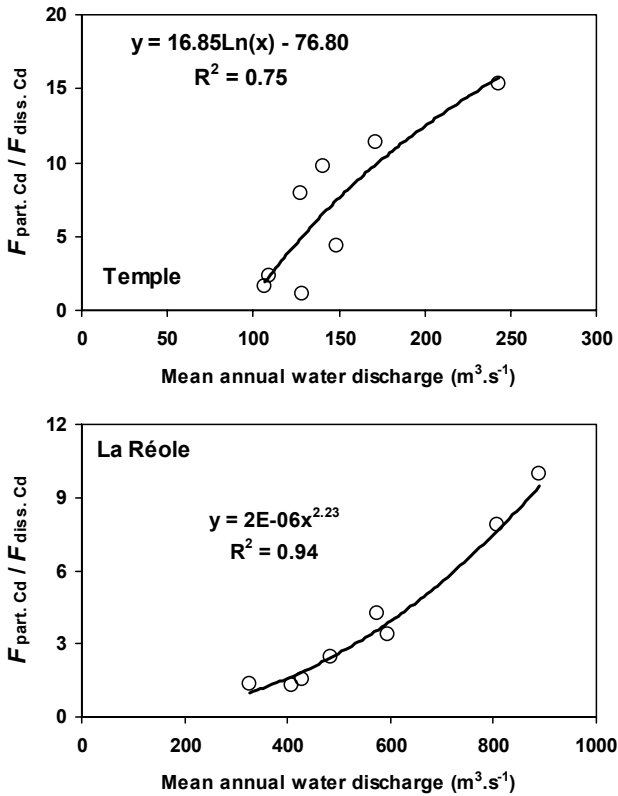


Fig. 8. Relationship between the partition of annual particulate and dissolved Cd fluxes and water discharge at Temple and La Réole. These relationships follow a logarithmic law at Temple whereas following a power law at La Réole.

Consequently, the empiric model permits estimating annual dissolved and particulate Cd fluxes in the Lot-Garonne River system, from daily discharge data, without Cd analysis. The site La Réole is located at the upper tidal limit of the Gironde estuary and Cd fluxes in the Garonne River clearly dominate fluvial inputs into the estuary (~90%; Schäfer et al., 2002). Therefore, Cd fluxes obtained from the model may be used as approximate values for gross fluvial Cd inputs into the Gironde estuary.

5. Conclusions

This study demonstrates that the remediation efforts in the Riou-Mort watershed have strongly decreased dissolved and particulate Cd concentrations in the Lot River in the early nineties. However, dissolved and particulate Cd concentrations in the Lot River are still higher than those in the Garonne River. In 1992-1998 mean annual Cd concentrations are more or less constant and thus, annual Cd

fluxes mainly depend on hydrology. During dry years, Cd fluxes at La Réole are dominated by inputs from the upstream Garonne River, whereas during wet years they are controlled by inputs from the polluted Lot River watershed. The relation between particulate and dissolved Cd fluxes depends on TSS concentrations, which appear to be mainly controlled by the succession of floods and low waters reflecting short-term basin-scale climate variability. Cadmium fluxes and dissolved Cd concentrations and the relation between the particulate and dissolved Cd fluxes depend on the absolute value and instantaneous evolution (strong relative increase or decrease from one day to the next) of discharge. Three hydrological key situations were distinguished for both sites and related to intervals of ‘typical’ dissolved Cd concentrations. An empiric model was proposed to deduce intervals of daily dissolved Cd fluxes from discharge and hydrological key situation (Type 1, 2 or 3). In 1992-1998 close relations between annual dissolved and particulate Cd fluxes were observed at Temple and La Réole. Taking into account these

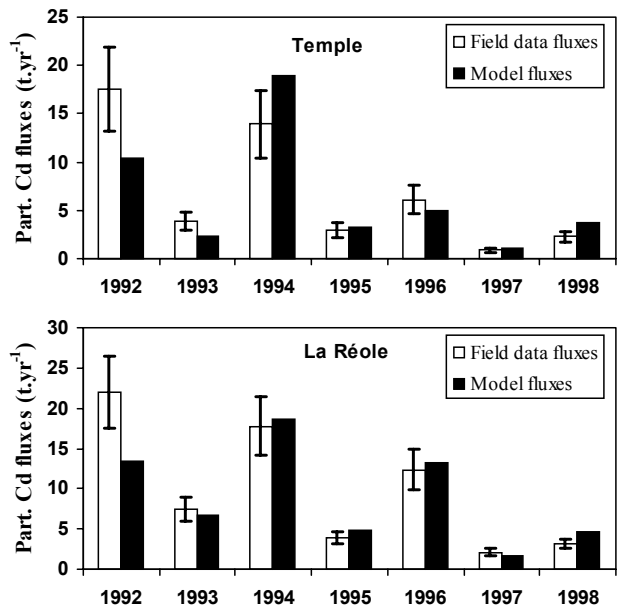


Fig. 9. Comparison between annual particulate Cd fluxes estimated from the field data (white bars) and annual particulate Cd fluxes inferred from the model (black bars) for Temple and La Réole. The discrepancy between estimated fluxes from the data set and those from the model is always lower than 30 %.

relations, the empiric model permits deducing annual particulate Cd fluxes from annual dissolved Cd fluxes in the Lot-Garonne River system. The validation *a posteriori* shows that our empiric model accurately reproduces the annual Cd fluxes estimated from our data set with uncertainty lower than 25 % for dissolved fluxes and lower than 30 % for the particulate fluxes. Consequently, the empiric model permits estimating annual dissolved and particulate Cd fluxes in the Lot-Garonne River system, from daily discharge data, without Cd analysis. Cadmium fluxes obtained from the model may be used as approximate values for gross fluvial Cd inputs into the Gironde estuary.

Acknowledgments

This publication is the scientific contribution no 1494 from Bordeaux 1 University, D.G.O. UMR CNRS 5805 EPOC. This study would not have been possible without the active work of Y. Lapaquellerie, N. Maillet, G. Lavaux, J.-M. Jouanneau and C. Latouche. We also would like to thank M. Roux and F. Simonet of the 'Agence de l'Eau Adour-Garonne'. This work is a contribution to 'GIS ECOBAG' (Groupement d'Intérêt Scientifique: Ecologie du Bassin Adour-Garonne) and was supported by the 'Agence de l'Eau Adour-Garonne', the 'Ministère Français de l'Environnement', the 'FEDER-Aquitaine' and by a Marie Curie fellowship of the EC programme "Energy, Environment and Sustainable Development" (EVK1-CT-2000-5003). Finally, we would like to thank two anonymous reviewers of the originally submitted manuscript for their detailed and thoughtful comments.

References

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

Benoit G. 1995. Evidence of the particle concentration effect for lead and other metals in fresh waters based on ultraclean technique analyses. *Geochim Cosmochim Acta* 1995;59:2677-2687.

Benoit G, Rozan TF. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochim Cosmochim Acta* 1999;63:113-127.

Boutier B. Synthèse des résultats de la surveillance des

micropolluants dans la matière vivante. Ministère de l'Environnement. Bulletin du Réseau National d'Observation. 1981;17:115-174.

Boutier B, Chiffolleau JF, Gonzalez JL, Lazure P, Auger D, Truquet, I. Influence of the Gironde Estuary outputs on cadmium concentrations in the coastal waters: consequences on the Marennes-Oléron bay (France). *Ocean Acta* 2000;23:745-757.

Buffle J, Perret D, Newman M. The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles, colloids, and macromolecules. In Buffle J, van Leeuwen HP. (Eds), *Environmental Particles*, Lewis Publishers, Boca Raton, 1992;1:171-230.

Chiffolleau J F, Cossa D, Auger D, Truquet I. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Mar Chem* 1994;47:145-158.

Chiffolleau JF, Auger D, Chartier E, Truquet I. Identification et devenir des apports intra-estuariens de métaux traces dans l'estuaire de la Seine. In Programme scientifique Seine-aval, Rapport 1997/FIN-3: 5-23.

Chiffolleau JF, Auger D, Chartier E. 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* 1999;19:2063-2082.

Claissé D. Chemical contamination of the French coasts. The results of a ten-year mussel watch. *Mar Poll Bull* 1989;20:523-528.

Danielsson LG, Magnusson B, Westerlund S, Zhang K. Trace metal determination in estuarine waters by electrothermal AAS after extraction of dithiocarbonate complexes in freon. *Anal Chim Acta* 1982;144:159-175.

Etcheber H. Biogéochimie de la matière organique en milieu estuarien: comportement, bilan, propriétés, Cas de la Gironde. PhD thesis, Bull IGBA, 1986;19, Sciences, Univ. Bordeaux I, France, 379 pp.

Etcheber H, Jouanneau J-M. Comparison of the different methods for the recovery of suspended matter from estuarine waters deposition, filtration and centrifugation; consequences for the determination of some heavy metals. *Estuar Coast Mar Sci* 1980;2:701-707.

Honeyman BD, Santschi PH. Metals in aquatic systems. *Environ Sci Technol* 1988;22:862-871.

Idlafkih Z, Cossa D, Meybeck M. Comportements des contaminants en trace dissous et particulaires (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) dans la Seine. *Hydroecol Appl* 1995;7:127-150.

Jouanneau J-M, Lapaquellerie Y, Latouche C. Origin and pathways of Cd contamination in the Gironde Estuary, Garonne River and tributaries. In JP Vernet (ed.) *Env Cont Elsevier* 1993;373-389.

Lapaquellerie Y, Jouanneau J-M, Maillet N, Latouche C. Pollution en Cd dans les sédiments du Lot (France) et calcul du stock de polluant. *Envir Tech* 1995;16:1145-1154.

Lapaquellerie Y, Maillet N, Jouanneau J-M, Coakley JP, Latouche C. Flux de matières en suspension et de cadmium dans le Lot. *Hydroécol Appl* 1996;8:173-191.

Latouche C. La pollution par le cadmium des huîtres sauvages de l'Estuaire de la Gironde. Origine. Mécanismes responsables de la fixation du cadmium. *Ichthyophysiol Acta* 1992;15:139-152.

Martin JM, Whitfield M. The significance of the river input of chemical elements to the oceans. In CS Wong, E Boyle, KW Bruland, JD Burton, ED Goldberg (eds.), *Trace metals in Sea Water*. New York: Plenum 1983: 265-296.

- McCarthy J.F, Zachara JM. Subsurface transport of contaminants. *Environ Sci Technol* 1989;23:496-502.
- Mignot C. L'évolution de la Gironde au cours du temps. *Bul. Inst. Géol. Bas. Aquitaine. Bordeaux*, 1971;11/2.
- Meybeck M. Etablissement des flux polluants. Rapport final, Agence de l'Eau Adour-Garonne 1992.
- Meybeck M, Pasco A, Ragu A. Etablissement des flux polluants dans les rivières: pourquoi, comment et à quel prix. 4ème Rencontres de l'Agence Régionale pour l'Environnement. Provence-Alpes-Côte d'Azur. Colloque scientifique sur les charges polluantes véhiculées par les fleuves et les rivières en Méditerranée 1994.
- Morel FMM, Gschwend PM. The role of colloids in the partitioning of solutes in natural waters. In Stumm W (Ed), *Aquatic surface chemistry: Chemical processes at the particle-water interface*. Wiley J and sons 1987;405-422.
- Nagy-Breitenstein G. Analyse quantifiée de l'évolution hydro-morphologique séculaire de l'estuaire de la Gironde. Ph-D thesis. Univ. Bordeaux I 1993.
- Neal C, Robson AJ, Jeffery HA, Harrow ML, Neal M, Smith CJ, Jarvie HP. Trace element inter-relationships for the Humber Rivers: inferences for hydrological and chemical controls. *Sci Tot Environ* 1997;194/195:321-343.
- Probst JL, Tardy I. Fluctuations hydroclimatiques du Bassin d'Aquitaine lors des 70 dernières années. *Rev Géol Dynam Et Géo Phys* 1985;26 Paris.
- Quémarais B, Cossa D, Rondeau B, Pham TT, Gagnon P, Fortin B. Sources and fluxes of mercury in the St. Lawrence River. *Environ Sci Technol* 1999;33:840-849.
- Roux M, Simonet F. Pollutions accidentelles du Lot: Flux polluant. *Revue de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne*. 1987;34: 7-9.
- Schäfer J, Blanc G, Lapaquellerie Y, Maillet N, Maneux E, Etcheber E. Ten-year-observation of the Gironde tributary fluvial system: Fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium. *Mar Chem* 2002;79:229-242.
- Schäfer J, Blanc G. Relationship between ore deposits in river catchments and geochemistry of suspended particulate matter from six rivers in southwest France. *Sci Tot Environ* 2002;298:103-118.
- Schnoor JL, Sato C, McKennie D, Sahoo D. Processes, coefficients, and models for simulating toxic organics and heavy metals in surface waters. Environmental Protection Agency Report, EPA/600/3-87/015, Environmental Research Laboratory, Athens, GA 30613, USA. 1987;303 pp.
- Tipping E, Lofts S, Lawlor AJ. Modelling the chemical speciation of trace metals in the surface waters of the Humber system. *Sci Tot Environ* 1998;210/211:63-77.
- Trefry JH, Presley BJ. Heavy metal transport from the Mississippi river to the gulf of Mexico. In Windom HL, Duce RA (eds), *Marine Pollutant Transport*, Mass: Lexington Books 1976;39-76.
- Trefry JH, Nelsen TA, Trocine RP, Metz S, Vetter TW. Trace metals fluxes through the Mississippi River delta system. ICES, Symposium on contaminant fluxes through the coastal zone, Nantes, France 1985.
- Valenta P, Simoes-Goncalves MLS, Sugawara M. Voltametric studies on the speciation of Cd and Zn by amini acids in sea water. In Kramer CJM, Duinker JC (eds.), *Complexation of Trace Metals in Natural Water*. Martinus Nijhoff Publishers 1984:357-365.
- Van der Weijden CH, Middelburg M. Hydrogeochemistry of the river Rhine. *Wat Res* 1989;10:1247-1266.
- Webb BW, Phillips JM, Walling DE, Littlewood IG, Watts C, Leeks GJL. Load estimation methodologies for British river and their relevance to the LOIS RACS (R) program. *Sci Tot Environ* 1997;194/195:379-389.

Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France)

Stéphane AUDRY, Jörg SCHÄFER, Gérard BLANC, Cécile BOSSY and Gilbert LAVAUX.

Equipe “Traceurs Géochimiques et Minéralogiques (T. G. M.)”
Département de Géologie et Océanographie (D.G.O.)
UMR CNRS 5805 EPOC, Université Bordeaux 1
Avenue des facultés, 33405 Talence cedex (France)

Corresponding e-mail address: s.audry@epoc.u-bordeaux1.fr

Abstract

Heavy metal (Zn, Cd, Cu and Pb) mass balances in the Lot-Garonne fluvial system have been established for 1999 and 2000. The mean annual discharges of these years correspond to the mean discharge of the previous decade. The estimated annual dissolved and particulate fluxes in this model watershed integrate daily input from diffuse and point sources, diffusive fluxes at the water/sediment interface, changes in the dissolved-particulate partition and changes in sediment stock. Cadmium, Zn, Cu and Pb entering the Gironde estuary via the Garonne River (11-14 t a⁻¹ of Cd; 1330-1450 t a⁻¹ of Zn; 126-214 t a⁻¹ of Cu and 127-155 t a⁻¹ of Pb) are mainly transported in the particulate phase and the major part (i.e. ~74-96% for Cd, ~60% for Zn, ~50-60% for Cu and ~80% for Pb) is transported by the Lot River. The main anthropogenic heavy metal point source is located in a small upstream watershed (Riou-Mort River) accounting for at least 47% (Cd), ~20% (Zn), ~4% (Cu) and ~7-9% (Pb) of the total heavy metal inputs into the Garonne River, although it contributes only 1% of the discharge. Mass balances for 1999 suggest that under mean annual hydrologic conditions on the basin scale, the heavy metal budget of the Lot-Garonne fluvial system is balanced and that the stocks of Cd (200 t; Lapaquellerie et al, 1995) and Zn in the Lot River sediment are constant under mean discharge conditions. Heavy metal input by molecular diffusion at the sediment surface represent an important component of dissolved metal inputs into the system (e.g. 30 % for Cu). Except for Cu, these dissolved inputs are totally removed from solution by SPM. Based on the generally constant Zn/Cd (~50) concentration ratio in sediment cores from the polluted Lot River reaches and the sediment stock of Cd (200 t; Lapaquellerie et al., 1995), the present day Zn stock in the Lot River sediments has been estimated at about 10,000 t. In addition to the mobilization of river-bed sediment and associated heavy metals by intense floods, local human activities, including river-bed dredging, may strongly modify the heavy metal budget of the river system. In 2000, the dredging-related remobilization of polluted Lot River sediment released 2-6 t Cd. This additional Cd point source was estimated to account for 15-43% of the gross inputs into the Gironde Estuary.

Keywords: heavy metals, mass balance, Gironde Estuary, Lot-Garonne Rivers, dredging

1. Introduction

The Lot-Garonne fluvial system (11,840 km², Figure 1) is the main transport path for important inputs of heavy metals, such as Cd, Zn, Cu and Pb into the Gironde estuary (Boutier et al., 1989; Jouanneau et al., 1990 and 1993; Latouche, 1992, Latouche et al., 1994; Lapaquellerie et al., 1995; Krapiel et al., 1997; Blanc et al., 1999; Schäfer et al., 2002). This historic pollution, caused by former mining and ore treating activities, has had an important socio-economic impact. Indeed, Latouche (1988) and the “French mussel watch program” (Claisse, 1989) reported Cd concentrations (up to 100 µg g⁻¹ dry matter) in oysters from the Gironde estuary that were about 10 to 50 times higher than those typically found in oysters from French non-industrial areas (Boutier, 1981). As a result, the Gironde estuary has been classified as “Zone D” by the European Community, prohibiting mussel and oyster production within the estuary. Despite the cessation of ore processing and important remediation efforts, heavy metal fluxes in the Lot-Garonne-Gironde system remain high (e.g. Blanc et al., 1999). These fluxes may also affect the Marennes-Oléron oyster farming area, which is the largest in Europe and located 30 km to the north of the mouth of the Gironde estuary (Heral et al., 1982; Boutier et al., 2000). Heavy metal transport in the Lot-Garonne-Gironde system is still of major concern, as Cd concentrations in oysters from the Marennes-Oléron bay are significantly higher than the national mean (Boutier, 1981) and close to the Cd limit in seafood, recently reduced by the European Community (5 µg g⁻¹, dry weight; EC n° 466/2001). The main present-day point source of Cd and Zn entering the Gironde estuary is the waste area of the now-abandoned zinc ore processing facility, located 400 km upstream of the estuary mouth, in the Riou-Mort catchment (Latouche, 1992). Although metal emissions have been drastically reduced since the early nineties, Cd fluxes transported by the Lot-Garonne system still represent up to 85 % of the gross fluvial Cd input into the Gironde estuary.

The Lot River sediments ($9.47 \pm 0.9 \cdot 10^6 \text{ m}^3$) between the Riou-Mort/Lot and the Lot/Garonne confluences still contain about 200 t of Cd (Lapaquellerie et al., 1995). The evolution of this important stock of Cd and other sediment-associated heavy metals, accumulated behind hydroelectric dams and smaller storage structures is of great concern due to its possible eco-toxicological and economic impact. Changes in the sediment stock mainly depend on factors including emissions from the point source in the Riou-Mort watershed and the mass balance between sedimentation and erosion as a function of hydrological variability.

Based on a 2-years (1999 and 2000) observation of water discharge, total Suspended Particulate Matter (SPM) and heavy metals concentrations, this study aims to quantify annual dissolved and particulate fluxes characterizing the transport behaviour of four heavy metals (Cd, Zn, Cu and Pb) within the Lot-Garonne fluvial system. We present a recent budget for these elements, considering different sources (i.e. the Riou-Mort tributary, the whole Lot watershed) and the role of the Lot sediment and whether they represent a source or a sink.

2. Methodology

2.1. Sampling sites and methods

Six sampling sites representative of different river reaches were chosen at key locations within the overall river system (Figure 1). (1) Boisse Penchot on the Lot River, upstream of the confluence with the Riou-Mort. (2) Cabrerets on the Célé River, an important tributary of the Lot River. Sampling at these two sites permits the general background inputs of heavy metals, derived from natural and diffuse minor anthropogenic sources, into the Lot River system to be estimated. (3) The Riou-Mort River, downstream of the former mining area (point source). (4) Temple on the Lot River, upstream the of the Lot-Garonne confluence. (5) Port St Marie on the Garonne River, upstream of the Garonne-Lot confluence. (6) La Réole on the Garonne River, downstream of the Lot-Garonne confluence. This site, located upstream of the tidal limit, represents the main fluvial input to the Gironde estuary.

At the sites Riou-Mort and Temple sites, river water samples for SPM measurements were collected automatically every 90 min using an automatic sampling device (integrated pumping, rinsing and sample distribution system; model: Bühler PB-MOS), which integrated 16 discrete samples into a 1 litre daily composite sample. At Boisse Penchot, Cabrerets, Port St Marie and La Réole daily water samples for SPM determination were collected by hand.

Samples of river water and suspended solids for the analysis of dissolved and particulate Cd concentrations were collected monthly with additional sampling during floods. Water samples were collected using acid pre-cleaned 1000 ml polypropylene bottles, rinsed with the river water of the site. The samples from the Riou-Mort site analyzed for heavy metal concentrations included an additional 61 SPM and 61 water samples per year, each one integrating 6 days of sampling with a 90 min time resolution. All material in contact with the samples was polypropylene which had been carefully decontaminated (24 hours in 7 N HNO₃ p.a. grade, then 24 hours in 1.5 N HNO₃ at 50 °C). Methodological blanks, using ultrapure water (Milli-Q®) including field processing were systematically below detection limits, i.e.

0.01, 0.41, 0.09 and 0.07 for Cd, Zn, Cu and Pb, respectively. The water samples were filtered immediately after sampling through 0.2 μm Nucleopore polycarbonate filters under N_2 -atmosphere (glove box, laboratory van), acidified with HNO_3 (ultrapur, 1%) and stored at 4 °C until analysis. The data on daily river discharge were provided by national and regional hydrological offices responsible for the observation of river discharge (DIREN Midi-Pyrénées, PAB Bordeaux).

Particulate suspended matter were retrieved by pumping of up to 1,000 L of river water (3 m from the margin at 1 m depth) using an all polypropylene (PP) pump with PP-tubing followed by centrifugation (Wesfalia separator, 12,000 $\times g$). This method provides nearly quantitative TSS sampling (95-97 %) representative of the whole river cross-section (Lapaquellerie et al., 1996). The chemical composition of the particulate matter is not significantly changed due to the above-mentioned losses or possible contamination by sampling equipment (Etcheber and Jouanneau, 1980; Lapaquellerie et al., 1996, Schäfer and Blanc, 2002).

Additionally, bed sediment cores for geochemical analysis were collected in 2001 from the Cajarc, Temple and Boisse Penchot sites. Cajarc is located at the first dam lake about 25 km downstream from the Riou-Mort and the Lot River confluence (Figure 1). The core at Temple is representative of sediment from the downstream end of the Lot River before it reaches the Garonne River. The core from Boisse Penchot served as a reference representing sediment from the Lot River upstream of the confluence with the Riou-Mort River, the point source. The sediment cores were collected using a corer consisting of a 10x10 cm rectangular Plexiglas tube. This device permitted sampling of the uppermost decimeters of the sediment, the overlying water and the undisturbed water/sediment interface. Samples of bottom water were collected immediately after core recovery, filtered (0.2 μm , syringe filter SFCA Nalgene[®]) and acidified (pH=2) with ultrapure HNO_3 prior to dissolved heavy metal analysis. Sub-samples of sediment were taken at a 0.5 cm resolution from the surface to 4 cm and at a 2.5 cm resolution from the rest of the core. Pore water samples were extracted by centrifugation at 5,000 rpm for 20 min in an N_2 atmosphere. The supernatant was immediately filtered and acidified for dissolved heavy metal analysis. For every level, an additional sediment sub-sample was immediately sealed in a pre-weighed vial and frozen for porosity analyses.

2.2. Sample analyses

Determination of SPM concentrations was performed by filtration using dry pre-weighed filters (Whatman GF/F, 0.7 μm). The filters were dried to constant weight (45 °C) and re-weighed.

Dissolved and particulate heavy metal concentrations were measured using ICP-MS (Elan 5000, Perkin-Elmer). Mineralization of SPM samples was undertaken using a modification of the Loring and Rantala (1992) method. Representative sub-samples (i.e. 30 mg of dry, powdered and homogenized material) were digested in closed Teflon bombs (Savillex[®]) on a heating plate (2 h at 110 °C) using 750 μl HCl (12 N, suprapur) and 250 μl HNO₃ (14 N, suprapur) with 2 ml HF (26 N, suprapur). After complete cooling, the digested solution was evaporated to dryness. Each sample was brought to 5 ml using 150 μl HNO₃ and double-deionized water (MilliQ[®]). Each batch of samples included method blanks and digestion of certified international reference materials (e.g. CRM 320, SL-1, PACS-1). The analytical methods employed were further quality checked by analysis of certified international reference waters (SLRS-3, SLRS-4). The results of the analytical performance is shown in Table 1. Accuracy was within 5% of the certified values and the analytical error (relative standard deviation) generally better than 5% for concentrations ten times higher than detection limits.

2.3. Flux calculations

Annual fluxes of dissolved and particulate Cd, Zn, Cu and Pb at the six sampling sites were calculated from daily discharge and SPM data and monthly measured heavy metal concentrations. All flux calculations are based upon algorithms as recommended by Meybeck (1992) and Meybeck et al. (1994), and are similar to those used for British Rivers (e.g. Webb et al., 1997). Due to the high frequency sampling of SPM (Suspended Particulate Matter), the SPM concentration is considered constant between two consecutive samples. Thus, annual SPM fluxes (F_{SPM}) are defined as the sum over 365 days of the following product:

$$F_{\text{SPM}} = \sum_1^{365} Q_{\text{riv}} \cdot C_{\text{SPM}} \quad (1)$$

where Q_{riv} ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) is the daily mean river water discharge and C_{SPM} (mg L^{-1}) is the measured SPM concentration for each day. Due to uncertainties deriving from sampling, analytical methods and Q_{riv} measurements, the F_{SPM} precision is estimated at about 15% (Meybeck et al., 1996)

Since the daily mean SPM fluxes are known, the annual particulate fluxes for a heavy metal “x” (F_{partx_i} ; $t a^{-1}$) can be estimated by assuming that the particulate heavy metal concentration (C_{partx_i} ; $mg kg^{-1}$) is representative of the period between each sampling episode:

$$F_{partx_i} = \sum_1^{365} F_{SPM} \cdot C_{partx_i} \quad (2)$$

Since the annual variability of the river discharge is well established, the mean annual dissolved cadmium fluxes (F_{disx_i} ; $t a^{-1}$) were calculated using the weighted volume concentrations (Walling and Webb, 1985; Meybeck et al., 1996) :

$$F_{disx_i} = Q'(\sum Q_i \cdot C_{disx_i} / \sum Q_i) \quad (3)$$

where Q' (km^3) is the annual water discharge, C_{disx_i} ($ng L^{-1}$) is the dissolved heavy metal concentration in a sample i and Q_i ($m^3 s^{-1}$) is the instantaneous river water flow. The total heavy metal flux (F_{totx_i} ; $t a^{-1}$) was then calculated as follows:

$$F_{totx_i} = F_{partx_i} + F_{disx_i} \quad (4)$$

3. Results and discussion

3.1. Water discharge and SPM

Water discharge and SPM concentrations vary much more than heavy metal concentration and, are thus the main parameters to take into account when assessing dissolved and particulate fluxes of pollutants within a fluvial system. Table 2 shows the mean, maximum and minimum values for river discharge ($m^3 s^{-1}$) and SPM concentration ($mg L^{-1}$) at Temple (Lot) and La Réole (Garonne) for 1999 and 2000. The mean water discharge at Temple is 159 and 185 $m^3 s^{-1}$ for 1999 and 2000, respectively, and 638 and 590 $m^3 s^{-1}$ at La Réole. The mean water discharges at Temple for the period 1973-1998 and at La Réole for the 1889-1991 period are 162 and 647 $m^3 s^{-1}$, respectively (Nagy-Breitenstein, 1993). When compared with these long-term discharge records for the Lot and Garonne Rivers (Mignot, 1971; Probst and Tardy, 1985), 1999 must be seen as a mean year for both rivers. In contrast, 2000 is a wet year for the Lot River and a mean year for the Garonne River. Therefore, the data set is representative of the long-term hydrology of the Lot-Garonne fluvial system. Within a year, daily water discharge can vary by a factor of up to 62 and 43 for the Lot and Garonne Rivers, respectively. During floods, comparable variations can be observed even on a daily scale. In 1999 and 2000, the highest water discharge occurred in November-December in the Lot River (Temple) and in December and June in the Garonne River (La Réole; Figure 2). Based on

historic discharge data, hydrologic situations with discharges higher than 500 and 1500 m³ s⁻¹ for the Lot and Garonne Rivers, respectively, were considered to be floods (e.g. Nagy-Breitenstein, 1993; Migniot, 1971; Probst and Tardy, 1985, Schäfer et al., 2002). According to this definition, we identified 11 and 10 flood days in 1999 and 2000, respectively, for the Lot River. In the same period, the Garonne River showed 23 and 14 flood days (Figure 2). The lowest water discharge values occurred in summer (June-August) in both rivers.

The variation of SPM concentrations is much greater than that of water discharge. Indeed, SPM concentrations changed by a factor of more than 1,000 at Temple (from 0.9 mg L⁻¹ in June 1999 to 1020 mg L⁻¹ in December 1999) and by a factor as high as 3,800 at La Réole (from 0.4 mg L⁻¹ in February to 1550 mg L⁻¹ in June 2000). Moreover, major variations can occur on a daily scale; for example during a flood in June 2000 at La Réole SPM concentrations increased from 48.8 to 1550 mg L⁻¹ within 24 h (Figure 2). The mean SPM concentrations at Temple (138 and 103 mg L⁻¹ in 1999 and 2000, respectively) are higher than those at La Réole (86.1 and 78.2 mg L⁻¹, respectively). This finding contrasts with previous work that reported higher SPM concentrations for the Garonne River than for the Lot River (Blanc et al., 1999). This increase in SPM concentrations at Temple can be explained by dredging and lock construction associated with the development of boat tourism on the Lot River since 1999. From mid September 2000 on, major dredging was undertaken during the construction of a lock about 20 km upstream of our sampling site on the Lot River, resulting in very high SPM concentrations for the rest of the year (Figure 2). These activities caused important changes in the mass balances of the Lot River. Firstly, SPM fluxes increased and reached 0.70 and 0.71 10⁶ t a⁻¹ in 1999 and 2000, respectively (Table 3). These values are comparable to the SPM flux of 0.84 t a⁻¹ recorded in 1994, the wettest year (mean annual discharge: 243 m³ s⁻¹) of the decade (Lapaquellerie et al., 1995, Schäfer et al., 2002). Additionally, these values exceeded typical SPM fluxes for comparable hydrologic conditions by about 25% (Blanc et al., 1999). Consequently, in 1999 and 2000 the Lot River contributed 40% of the SPM input to the Garonne River, whereas before 1999 it typically represented 10-15%.

3.2. Heavy metal concentrations

3.2.1 River water

The average concentrations of dissolved heavy metals in the river system are reported in Table 4. At the two reference sites, Boisse Penchot and Cabrerets, the heavy metal

concentrations measured in 1999 and 2000 were relatively constant and comparable for both sites, except for Cd and Pb concentrations that were slightly higher at Boisse Penchot. This suggests that the integrated geochemical signal of the Lot River watershed is homogeneous and well represented by these two sites. The Riou-Mort River data indicate that Zn and Cd pollution from the point source is still important more than a decade after ore processing had stopped. At the confluence of the Riou Mort and Lot Rivers, these concentrations decrease drastically due to dilution by the non-polluted Lot River water. When compared with downstream Lot River water (Temple), heavy metal concentrations in the Riou-Mort River are 200 and 160 times higher for Cd and Zn, respectively. In contrast, for Cu and Pb the concentrations in the Riou-Mort are only about double those in the Lot River.

The mean dissolved heavy metal concentrations in the Garonne River (La Réole) were slightly lower than those at Temple except for Cu that showed mean values about 10% higher. The mean dissolved heavy metal concentrations at La Réole, the tidal limit of the Gironde Estuary in the Garonne River, were compared to dissolved heavy metal concentrations in other rivers (Table 5). This comparison shows that in the Garonne River Cd and Pb concentrations are up to 9 and 8 times higher, respectively, than the world average concentrations reported by Martin and Windom (1990). In contrast, dissolved Cu concentrations are comparable. Mean Cd concentrations in the Garonne River are higher than those of the other rivers listed in Table 5, although these rivers drain watersheds that are much more industrialized than the Lot-Garonne drainage basin. Only three rivers show higher dissolved Pb concentrations than the Garonne River, namely, the Seine, the Scheldt and the Derwent Rivers (Table 5). Only the Derwent River shows dissolved Zn concentrations that are clearly higher than those in the Garonne River, with concentrations ($23,000 \text{ ng L}^{-1}$) about 2 times higher.

3.2.2. Suspended Particulate Matter

As with dissolved heavy metal concentrations, the high particulate concentrations in SPM from the Riou-Mort River are rapidly diluted by much less enriched SPM from the upper Lot watershed. For example, mean particulate Cd concentrations are 338 mg kg^{-1} in the Riou-Mort and 12.6 mg kg^{-1} at Temple in 1999 (Table 4). The particulate concentrations of the four heavy metals in the Garonne River at La Réole are only half those at Temple (Table 4). Particulate Cd, Zn, Cu and Pb concentrations tend to be higher during flood events (Schäfer and Blanc, 2002). When compared to the world average (Table 5), mean particulate concentrations at La Réole are about 5 times higher for Cd, 3 times higher for Pb and

comparable for Cu. Zwolsman et al. (1997) reported mean particulate Cd, Cu and Zn concentrations for the Scheldt River that are clearly higher than those in the Garonne River. In the Rhine River, mean Cu and Pb concentrations are close to those in the Garonne River, but they are significantly lower for Zn and especially for Cd (Table 5). However, mean particulate Cu and Pb concentrations in the Seine River are about double those at La Réole and comparable for Zn and Cd.

Besides important differences in heavy metal concentrations, distinct Zn/Cd ratios in SPM from the different sites can be used to identify the material sources. Mean Zn/Cd ratios measured in SPM from the whole upper Lot River watershed (upstream of the Riou-Mort-Lot River confluence) are about 170, whereas the Zn/Cd ratio in the point source watershed is about 50 (Table 6). At Temple, the Zn/Cd ratio in SPM was more variable and averages were about 110 in 1999 and 90 in 2000, indicating variable contributions of material derived from different sources (see below).

The partition coefficient (K_d) calculated as the ratio of the element concentrations in the particulate and dissolved phases at the different sites are generally higher for Pb than for Cu, Zn and Cd. Distribution coefficients for Pb and Cu do not vary much within the whole Lot-Garonne River system (Figure 3). In contrast, K_d values for Zn and Cd are much lower in the Riou-Mort River, than in the rest of the watershed, where K_d values are quite homogeneous.

3.2.3. River sediment

Concentration-depth profiles for dissolved Cd, Zn, Cu and Pb concentrations in bed sediment cores from dam lakes at Cajarc and Temple indicate high concentrations in the sediments downstream of the point source, especially for Zn and Cd (Figure 4). Particulate Zn and Cd concentrations are also extremely high in the Cajarc sediments, when compared to the values found at Boisse Penchot, upstream of the point source (Table 7). The particulate Zn/Cd ratio at Cajarc and Temple is close to that in SPM from the Riou Mort River and very different from the ratio in SPM from the rest of the watershed (Table 6). This underlines the strong contribution of SPM from the point source to the heavy metal contamination of the Lot River sediments.

3.3 Discharge, SPM and heavy metal budget of the Lot River (1999-2000)

The approach used to characterize the heavy metal budget of the Lot-Garonne fluvial system is presented in Figure 5 and discussed in detail in the following sections. The

quantitative results are shown in Figure 6 (1999) and Figure 7 (2000). To characterize heavy metal fluxes into the Lot River, we distinguished between i) natural and diffuse anthropogenic inputs derived from the whole watershed, ii) the contribution from the point source in the Riou-Mort basin and iii) diffusive heavy metal fluxes from the surface sediment to the water column.

3.3.1. Watershed background inputs

To estimate the annual heavy metal fluxes derived from diffuse sources, fluxes were calculated for the two reference sites: Boisse Penchot, upstream of the Riou-Mort/Lot River confluence, and Cabrerets, integrating inputs by the Célé tributary (Figure 1). Although the available data on water discharge and SPM concentrations indicate that liquid and solid fluxes at Boisse Penchot are roughly double those at Cabrerets, they do not permit reliable flux estimates for these both sites. Therefore, it was assumed that water fluxes at these two sites can be estimated from the difference between the water discharge of the Lot River at Temple and that of the Riou-Mort River and that the relative contribution of Boisse Penchot and Cabrerets follows a 2:1 ratio. Accordingly, SPM fluxes were deduced from the difference between the SPM fluxes determined at Temple (Table 8) and that of the Riou-Mort. This assumption is justified as monthly measured SPM concentrations at Boisse Penchot and Cabrerets are similar and no other major tributary enters the reach of the Lot River between the Riou-Mort confluence and Temple (Figure 1). The resulting annual mean water discharges for the whole Lot River basin, excluding the Riou-Mort watershed, were $157 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (1999) and $183 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (2000). The corresponding SPM fluxes were $0.66 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$ and $0.57 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$, respectively. Although discharge from the overall Lot River watershed was higher in 2000 than in 1999, SPM transport was lower in 2000. This may be due to specific hydrological conditions (e.g. distribution and intensity of floods; Schäfer et al., 2002). Discharge and SPM fluxes were combined with heavy metal concentrations for the reference sites, to estimate dissolved and particulate heavy metal fluxes derived from natural and diffuse anthropogenic sources in the Lot River watershed, excluding the Riou-Mort basin (Figures 6a and 7a). For the samples from the reference sites the mean relative contributions of the particulate phase were 94%, 95%, 91% and 99% for Cd, Zn, Cu and Pb, respectively, indicating that these metals enter the Lot River mainly associated with particles. These percentages were very close to those in the downstream Lot (Temple, Figures 6 and 7) suggesting that the partition between dissolved and particulate fluxes did not change significantly along the Lot River.

3.3.2. Point source (Riou-Mort watershed) inputs

The Riou-Mort, a narrow river with a mean water discharge of about $2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (average value over 1998-2000), drains a small watershed (180 km^2) that contains the point source responsible for the historic Cd pollution of the Gironde fluvio-estuarine system (Latouche, 1988). Within a day, water discharge and SPM concentrations can vary by a factor of up to 10 and 80, respectively (e.g. 2-3 and 16-17 May 1999; Figure 8). Therefore, the sampling strategy used to estimate heavy metal fluxes from the Riou-Mort catchment had to be adapted (see material and methods). The results of the heavy metal flux calculation are shown in Figures 6b and 7b.

Although the mean water discharge and the mean SPM fluxes of the Riou-Mort River are 100 and 20 times lower than that for the overall Lot Bassin, the total Cd fluxes of the Riou-Mort are almost 3 times higher than the diffuse watershed input. Equally, Zn inputs from the Riou-Mort point source are almost as high as the diffuse watershed Zn inputs (Figures 6a, 6b, 7a, 7b). Heavy metal fluxes from the Riou-Mort tributary enter the Lot River mainly in the particulate phase, which contributes about 77% for Cd, 79% for Zn, 96% for Cu and more than 99.9% for Pb. Indeed, the relative contribution of the dissolved Cd and Zn flux to the total flux is very different from that for the rest of the watershed, which is in good agreement with the low distribution coefficients (K_d) at this site (Figure 3). For Cd, this result is different from the particulate fluxes contribution of 20% reported by Blanc et al. (1999) for the same site. This discrepancy may be due to i) underestimation of particulate fluxes by Blanc et al. (1999) caused by a non-adapted sampling frequency and ii) changes in waste water treatment (flocculent addition) at the point source (anonymous employee, oral communication).

3.3.3. Diffusive heavy metal fluxes from the sediment

The heavy metal fluxes at the water/sediment interface represent a dissolved heavy metal source for the fluvial system which probably influences dissolved-particulate heavy metal partition (Figures 4 and 5). Estimates of vertical diffusive fluxes at the water/sediment interface can be made by considering the concentration gradient driven molecular heavy metal diffusion from interstitial water to the overlying water column. At both sites, Cajarc and Temple, heavy metal concentrations in interstitial waters within the uppermost sediment layer were 2-30 times higher than those in the overlying water column. This suggests diffusive release of heavy metals from the sediments to water column. The magnitude of this diffusive

flux was estimated by means of Fick's Law of diffusion modified for appropriate use in sediments (Berner, 1980):

$$J_{X_i} = -\phi D_s \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (5)$$

where J_{X_i} is the diffusive flux ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$) with negative values an outward flux from the sediment (Lerman, 1979), ϕ is the porosity at the sediment-water interface (0.88 and 0.89 at Cajarc and Temple, respectively), D_s is the molecular diffusion coefficient ($\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$), and $(\partial c/\partial z)_{z=0}$ is the concentration gradient ($\mu\text{g cm}^{-4}$) at the sediment-water interface. As the molecular diffusion coefficient depends on temperature, the values of D_s used in this study were corrected for temperature (Li and Gregory, 1974). The corrected sediment diffusion coefficients and the dissolved heavy metal fluxes calculated for both sites are shown in Table 9. The diffusive fluxes were extrapolated to estimate the annual diffusive heavy metal flux from the entire sediment surface of the Lot River bed between its confluences with the Riou-Mort and the Garonne Rivers (22 km^2 ; Lapaquellerie et al., 1995). The estimated annual diffusive fluxes of Cd, Zn, Cu and Pb are 0.47 t a^{-1} , 10.9 t a^{-1} , 2.98 t a^{-1} and 13.0 t a^{-1} , respectively (Figures 6c and 7c). These additional dissolved metal inputs due to molecular diffusion represent a minimum estimate not taking into account other possible mechanisms such as bioirrigation and bioturbation (e.g. Simpson et al., 1998; Forster et al., 1999; Zoumis et al., 2001; Chaillou et al., 2003) that might enhance the dissolved metal release from sediment to overlying water. However, these diffusive inputs represent significant contributions ($\sim 20\%$ for Cd, $\sim 10\%$ for Zn, $\sim 30\%$ for Cu) to the total dissolved metal fluxes in the Lot River. As Pb is essentially ($>99.9\%$) transported in the particulate phase (see above), the diffusive Pb flux seems to represent an important source of dissolved lead in the Lot River system, greatly exceeding the dissolved Pb fluxes derived from diffuse and point source inputs from the watershed (Figures 6 and 7).

3.3.4. Lot River internal reactivity

The evaluation of the internal reactivity considers i) exchanges between the dissolved and particulate phases and ii) the amounts of heavy metals released from the sediment or stored due to erosion/sedimentation (Figure 5). These amounts ($A_{\text{sed}X_i}$) indicate, whether the sediments act as a source or a sink and can be expressed by the following equation:

$$A_{\text{sed}X_i} = [F_{\text{dis}X_i} + F_{\text{dis}X_i}]_{(\text{LRB})} + [F_{\text{dis}X_i} + F_{\text{dis}X_i}]_{(\text{RM})} + J_{X_i} - [F_{\text{dis}X_i} + F_{\text{dis}X_i}]_{(\text{T})} \quad (6)$$

For example, in 1999, the dissolved Cd input into the Lot River was $2.0 \pm 0.2 \text{ t a}^{-1}$ including inputs from the Lot basin ($0.14 \pm 0.01 \text{ t a}^{-1}$), Riou-Mort ($1.4 \pm 0.1 \text{ t a}^{-1}$) and molecular diffusion inputs ($0.47 \pm 0.05 \text{ t a}^{-1}$; Figures 6a, 6b and 6c). Since the dissolved Cd flux at Temple was $0.50 \pm 0.05 \text{ t a}^{-1}$, this indicates exchange of Cd from the dissolved to the particulate phase (Blanc et al., 1999). The magnitude of this removal was $1.5 \pm 0.2 \text{ t a}^{-1}$, accounts for about 21% of the particulate Cd flux at Temple. By adding $7.1 \pm 0.7 \text{ t a}^{-1}$ of particulate Cd transported by the Lot River (summation of fluxes from the Lot and the Riou-Mort Rivers), there should be of particulate Cd fluxes of $8.6 \pm 0.9 \text{ t a}^{-1}$ at Temple. However, the particulate Cd flux directly estimated from the observation data at Temple was $7.0 \pm 0.7 \text{ t a}^{-1}$ (Figure 6e). Taking into account the uncertainties of the flux estimation, the application of equation (6) to the flux data produces two extreme results, suggesting storage of $0\text{-}3 \text{ t}^{(1)}$ of particulate Cd in the Lot River sediments in 1999 (Figure 6d).

Similar calculations for the three other heavy metals suggest that about 31-65 t of Zn and 11-14 t of Pb are removed from solution and added to the particulate phase. The amounts of metal added to the particulate phase by this transfer represent about 4-10% and 9-13% of the annual particulate Zn and Pb fluxes at Temple, respectively. The estimation of the Cu distribution between the dissolved and the particulate phases indicates no transfer. These estimates suggest that dissolved Cd, Zn and Pb released to the water column by molecular diffusion are totally removed from solution by SPM.

The mass balances between Zn, Cu and Pb fluxes from the different sources and fluxes at Temple were estimated according to the method described for Cd (Figure 6d). The results suggest that in 1999, the mass balance for Zn is more or less at equilibrium and within the uncertainty of flux estimates. However, the Cu and Pb budgets suggest significant mobilization from the sediment, which is in contrast to the situation for Cd and Zn. This might be explained by additional Cu and Pb sources in the Lot valley downstream the Riou-Mort River that are not quantified here: e.g. vineyard erosion, Cu and Pb ore deposits and mines and urban or traffic-related sources from towns like Villeneuve sur Lot (BRGM, 1978; Schäfer and Blanc, 2002).

Heavy metal budgets for 2000 were estimated following the same scheme used for 1999 (Figure 7). As the hydrological conditions were not very different in 1999 and 2000, inputs from the Lot River watershed, including diffuse heavy metal sources were similar for the two years (Figure 7a). Heavy metal fluxes derived from the point source in the Riou-Mort River

(1) (1a): $A_{\text{sed}_{\text{Cd}}} = [0.09 + 1.98]_{(\text{LRB})} + [1.26 + 4.41]_{(\text{RM})} + 0.45 - [0.55 + 7.7]_{(\text{T})} = -0.06 \text{ t}$
 (1b): $A_{\text{sed}_{\text{Cd}}} = [0.11 + 2.42]_{(\text{LRB})} + [1.54 + 5.39]_{(\text{RM})} + 0.55 - [0.45 + 6.3]_{(\text{T})} = 3.26 \text{ t}$

watershed were also similar in 1999 and 2000, except for Cu (Figure 7b). The diffusive heavy metal fluxes from the sediment were assumed to be similar for the both consecutive years (Figure 7c). Although SPM fluxes at Temple did not increase much in 2000, Cd and Zn fluxes were 43% and 17% higher, respectively, than in 1999. In contrast, Cu and Pb fluxes at Temple tended to be lower in 2000 than in 1999, which may be attributed to the higher intensity of floods in 1999. During floods, run-off preferentially erodes the lower parts of the drainage basins, which, in the case of the Lot River basin, are assumed to feature important Cu and Pb sources (e.g. vineyards, Pb deposits, urban areas; Schäfer and Blanc, 2002).

In 2000, the mass balance between fluxes at Temple and input from the different sources is not in equilibrium for Cd and Zn. Estimated excess fluxes ranging from 2-6 t for Cd and reaching up to 280 t of Zn suggest important mobilization of these elements from an additional source, such as sediment. (Figure 7d). This assumption is supported by several results. From mid September 2000 on, SPM concentrations in the Lot River at Temple showed a distinct increase and remained abnormally high for the rest of the year (Figure 2). This increase coincided with dredging due to construction of a lock at Villeneuve/Lot, 20 km upstream of the sampling site at Temple (Conseil Général du Département Lot-et-Garonne, personal communication; Figure 1). Additionally, the Zn/Cd ratio in SPM at Temple was clearly lower in 2000 than in 1999 suggesting an increased contribution of resuspended sediment material to SPM fluxes. Lot River sediments generally show higher Zn and Cd concentrations and lower Zn/Cd ratios than SPM (Tables 6 and 7). Combining the Cd sediment stock (~200 t; Lapaquellerie et al., 1995) and the relatively constant Zn/Cd ratio (~50) in all sediment cores from the Lot River reaches downstream of the Riou-Mort River (Table 6, data from other cores not shown), the present day Zn stock in these sediments is estimated to be 10,000 t.

Combining the excess Cd fluxes and the mean Cd concentration in sediment derived from integration of the upper meter of the Temple core, it was calculated approximately that in 2000, sediment release contributes to 5%-16% (i.e. 38,000-113,000 t) to annual particulate fluxes. Given a mean porosity of 70% in the Temple sediment-core, resulting in a mean specific weight of roughly 1.5 t m^{-3} , the estimated volume of dredging-related sediment transported at Temple was about 25,000 to 75,000 m^3 . Indeed, this sediment volume corresponds well to the dimensions of the lock (Conseil General du Département Lot-et-Garonne, personal communication). Similar estimates for the other elements bear higher uncertainties but yet are not contradictory with the estimate from Cd excess.

3.3.5. Contribution to gross fluxes into the Gironde Estuary

The dissolved and particulate fluxes of Cd, Zn, Cu and Pb at La Réole, i.e. fluxes entering the Gironde Estuary by the Garonne River, represent the major part of the Gironde's gross fluxes (Schäfer et al., 2002). They are derived from the Garonne River (site Port Ste Marie) and the Lot River (site Temple) watersheds (Figures 1, 6f and 7f; Table 8).

In the Garonne River, about 80-95% for Cd, 70-90% for Zn, 80% for Cu and 97-99% for Pb are transported in the particulate phase. Consequently, the partition between the dissolved and particulate phases observed in the Lot River (85% for Cd, 80% for Zn and Cu and 97% for Pb) did not change substantially after mixing with the Garonne water.

These results also show that the Lot River accounts for about 50-60% of Zn and Cu fluxes and for about 80% of Pb fluxes at La Réole (Table 8). In 1999, 68% of the Cd fluxes into the Garonne River were derived from the Lot River, which is clearly higher than the value (48%) reported by Blanc et al. (1999) for 1996, although both years are comparable in terms of water flux (5.4 and 5.0 km³.a⁻¹, respectively). In 2000, this difference is further emphasized as the Lot contribution represents 96% due to the dredging-related increase of SPM fluxes (see above).

The contribution of the Riou-Mort River to annual gross fluxes entering the Gironde Estuary via the Garonne (La Réole) represents only 0.4% of the liquid fluxes and 2% of the SPM fluxes in 1999 and 2000. However, the Riou-Mort accounts for 3-4%, 7-9%, 23% and at least 47% for Cu, Pb, Zn and Cd, respectively, of the Gironde Estuary's fluvial heavy metal input.

4. Conclusions

Data from the two-years observation with high frequency measurements of SPM and heavy metal concentrations in the Lot-Garonne fluvial system suggest that the heavy metals transported by the Lot River represent ~74-96% (Cd), ~60% (Zn), ~50-60% (Cu) and ~80% (Pb) of the fluxes entering the Gironde estuary via the Garonne River. These heavy metals are mainly associated to the particulate phase. More than a decade after the closure of the ore processing activities and despite important remediation efforts, the industrial site in the Riou-Mort River watershed still accounts for at least 47% (Cd), ~20% (Zn), ~4% (Cu) and ~7-9% (Pb) of the total heavy metal inputs into the Garonne River. Heavy metal inputs by molecular diffusion at the sediment surface represent an important part of dissolved metal inputs into the

system (e.g. 30 % for Cu). Except for Cu, these dissolved inputs are totally removed from solution by SPM.

Mass balances between the dissolved and particulate fluxes entering and leaving the Lot River, suggest that under mean annual hydrologic conditions, the budget of heavy metals for the Lot-Garonne fluvial system is balanced (i.e., inputs \approx outputs) for Cd and Zn. Consequently, the amount of Cd (200 t; Lapaquellerie et al, 1995) and Zn stored in the Lot River sediments is assumed to be constant under mean hydrological conditions. The generally constant Zn/Cd (\sim 50) concentration ratio in sediment cores from the polluted Lot River reaches permitted the present day Zn stock in the Lot River sediment to be estimated at about 10,000 t. For Cu and Pb, the mass balances suggest additional diffuse sources probably related to intensive viticulture and Pb ore deposits. Apart from mobilization of river-bed sediments and associated heavy metals by intense floods, human activities, such as river-bed dredging, have to be taken into account, as they may modify the heavy metal budget of the river disrupting the balance of the fluvial system. In 2000, the dredging-related remobilization of 38,000-113,000 t of polluted Lot River sediment released 2-6 t Cd. This additional Cd point source was estimated to account for 15-43% of the gross inputs into the Gironde Estuary.

Acknowledgments

This study was conducted in the 'T. G. M.' Team at the Bordeaux 1 University, D. G. O., UMR CNRS 5805 EPOC and is a scientific contribution of the 'GIS ECOBAG' (Groupement d'Intérêt Scientifique: Ecologie du Bassin Adour-Garonne). This study would not have been possible without the active work of Yvon Lapaquellerie, Noèle Maillet and Gilbert Lavaux. We also would like to thank Michel Roux and François Simonet, members of the scientific committee of the 'Agence de l'Eau Adour-Garonne'. This work was supported by grants from 'l'Agence de l'Eau Adour-Garonne', 'le Ministère Français de l'Environnement', 'le FEDER-Aquitaine' and by a Marie Curie fellowship of the European Community program "Energy, Environment and Sustainable Development" under contract number EVK1-CT-2000-5003. Finally, we would like to thank Thomas Church and an anonymous reviewer of the originally submitted manuscript for their detailed and thoughtful comments.

References

- Berner, R. A., 1980. Early diagenesis: A theoretical approach. Princeton Univ. Press, Princeton, NJ.
- Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N. and Anschutz, P., 1999. A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France). *Hydrobiologia*, 410: 331-341.
- Boutier, B., 1981. Synthèse des résultats de la surveillance des micropolluants dans la matière vivante. Ministère de l'Environnement. Bulletin du Réseau National d'Observation. 17: 115-174.
- Boutier, B., Chiffolleau, J. F., Jouanneau, J. M., Latouche, C. and Phillips, I., 1989. La contamination de la Gironde par le cadmium; origine, extention, importance. Scientific and technical report, Ifremer no. 14.
- Boutier, B., Chiffolleau, J. F., Gonzalez, J. L., Lazure, P., Auger, D. and Truquet, I., 2000. Influence of the Gironde Estuary outputs on cadmium concentrations in the coastal waters: consequences on the Marennes-Oléron bay (France). *Ocean. Acta*, 23 (7): 745-757.
- Boyle, E. A., Husteded, S. S. and Grant, B., 1982. The chemical mass-balance of the Amazon plume; II, copper, nickel and cadmium. *Deep Sea Res.*, 29: 1355-1364.
- BRGM-Bureau de Recherches Géologiques et Minières, 1978. Cartes des gîtes minéraux de la France 1/500 000, feuille Lyon. Service Géologique National.
- Chaillou, G, Anschutz, P., Lavaux, G., Schäfer, J. and Blanc, G., 2002. The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. *Mar. Chem.*, 80: 41-59.
- Claisse, D., 1989. Chemical contamination of the French coasts. The results of a ten-year mussel watch. *Mar. Poll. Bull.*, 20: 523-528.

- Edmond, J. M., Spivack, A., Grant, B. C., Hu, M. H., Chen, Z. X., Chen, S. and Zhong, X. S., 1985. Chemical dynamics of the Changjiang estuary. Sediment dynamics of the Changjiang estuary and the adjacent East China Sea. *Cont. Shelf Res.*, 4:17-34.
- Elbaz-Poulichet, F., 1988. Apports fluviaux de Pb, Cd et Cu à l'océan; comparaison avec l'apport atmosphérique. Ph.D. dissertation, Univ. Pierre and Marie Curie, Paris, 288 pp.
- Elbaz-Poulichet, F., Huang, W. W., Martin, J. M., Zhong, X. and Zhu, J. X., 1990. Biogeochemical behavior of dissolved trace elements in the Changjiang estuary. In: *Biogeochemical study of the Changjiang estuary and its adjacent coastal waters of the East China Sea. Proceedings of the International Symposium of Hangzhou, March 1988* (Guohi Y. et al. eds). China Ocean Press, 293-311.
- Elbaz-Poulichet, F., Garnier, J. M., Guan, D. M., Martin, J. M. and Thomas, A. J., 1996. The conservative behavior of trace metals (Cd, Cu, Ni and Pb) and As in the surface plume of stratified estuaries: Example of the Rhône River (France). *Est. Coast. Shelf Sci.*, 42: 289-310.
- Etcheber, H. and 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. *Est. Coast. Mar. Sci.*, 11: 701-707.
- Forster, S., Glud, R.N., Gundersen, J.K. and Huettel, M., 1999. In situ Study of Bromide Tracer and Oxygen Flux in Coastal Sediments. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 49: 813-827.
- Gibbs, R., 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 88: 829-843.
- Guieu, C., Mouchel, J. M., Noël, M. H., Guan, D. M. and Martin, J. M., 1991. Flux and behavior of trace metals in the Ebro delta, Spain. In: *Wat. Poll. Res. Rep.*, 28: EROS-2000

- (European River Ocean System) Second Workshop on the north-west Mediterranean Sea (Martin, J. M. and Barth, H., eds), 293-307.
- Heral, M., Razet, D., Deslou-Paoli, J. M., Berthomé, J. L. and Garnier, J., 1982. Caractéristiques saisonnières de l'hydrobiologie du complexe estuarien de Marennes-Oléron. *Rev. Trav. Inst. Pêches maritimes*, 46: 97-119.
- Huang, W. W. and Zhang, J., 1988. Métaux lourds particuliers dans les fleuves chinois. Presented at : 2ème Conférence Internationale des Limnologues d'Expression Française, CILEF 88, Aussois (France), 24-28 May 1988.
- Huang, W. W., Martin, J. M., Seyler, P., Zhang, J. and Zhong, X. M., 1988. Distribution and behavior of As in the Huangue (Yellow River) estuary and Bohai Sea. *Mar. Chem.*, 25:75-91.
- Idlafkih, Z., Cossa, D. and Meybeck, M., 1995. Comportements des contaminants en trace dissous et particuliers (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) dans la Seine. *Hydroecol. Appl.* 7: 127-150.
- Irion, G., 1976. Amazon: Mineralogische und Geochemische Untersuchungen an der pelitischen Fraction amazonischer Überboden Sedimente. *Biogeographica* 7: 7-25.
- Jouanneau, J. M., Boutier, B., Chiffolleau, J. F., Latouche, C. and Phillips, I., 1990. Cadmium in the Gironde fluvio-estuarine system: behaviour and flow. *Sci. Tot. Envir.* 97/98: 465-469.
- Jouanneau, J. M., Lapaquellerie, Y. and Latouche, C., 1993. Origin and pathways of Cd contamination in the Gironde Estuary, Garonne River and tributaries. In J. P. Vernet (ed.), *Env. Cont. Elsevier*: 373-389.
- Kraepiel, A. M. L., Chiffolleau, J. F., Martin, J. M. and Morel, F. M. M., 1997. Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 1421-1436.

- Lapaquellerie, Y., Jouanneau, J. M., Maillet, N. and Latouche, C., 1995. Pollution en Cd dans les sédiments du Lot (France) et calcul du stock de polluant. *Envir. Tech.* 16: 1145-1154.
- Lapaquellerie Y, Maillet N, Jouanneau J-M, Coakley JP, Latouche C., 1996. Flux de matières en suspension et de cadmium dans le Lot. *Hydroécol. Appl.*, 8: 173-191.
- 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. *Ichthyophysiol. Acta* 15: 139-152.
- Latouche, C. and Jouanneau, J. M., 1994. Etude de la dynamique de l'eau et des sédiments. In: *Estuaire de la Gironde: livre Blanc.* Agence de l'Eau Adour-Garonne and IFREMER (Mauvais, J. L. and Guillaud, J. F., eds), 8-21.
- Lerman, A., 1979. *Geochemical processes water and sediment environments.* Wiley, NJ.
- Li, Y. H. and Gregory, H., 1974. Diffusion of ions in seawater and in deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38: 703-714.
- Loring, D. H. and Rantala, R. T. T., 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Sci. Rev.*, 32 :235-283.
- Martin, J. M. and Windom, H. L., 1990. Present and future of ocean margin in the regulating marine biogeochemical cycle of trace elements. In: *Proceeding of Dahlem Conference Marginal seas Processes in the Global Changes* (Mantoura, R. F. C., Martin, J. M. and Wollast, R., eds):45-67.
- Martin, J. M., Guan, D. M., Elbaz-Poulichet, F., Thomas, A. J. and Gordeev, V. V., 1993. Preliminary assessment of the distributions of some trace elements (As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn) in a pristine aquatic environment: the Lena River estuary (Russia). *Mar. Chem.*, 43: 185-199.

- Mignot, C., 1971. L'évolution de la Gironde au cours du temps. Bul. Inst. Géol. Bas-Aquitaine. Bordeaux, n°11/2.
- Meybeck, M., 1992. Etablissement des flux polluants. Rapport final, Agence de l'Eau Adour-Garonne.
- Meybeck, M., Pasco, A. and Ragu, A., 1994. Etablissement des flux polluants dans les rivières: pourquoi, comment et à quel prix. 4ème Rencontres de l'Agence Régionale pour l'Environnement. Provence-Alpes-Côte d'Azur. Colloque scientifique sur les charges polluantes véhiculées par les fleuves et les rivières en Méditerranée. Collection 1991-1992-1993.
- Meybeck, M., Pasco, A. and Ragu, A., 1996. Evaluations des flux polluants dans les eaux superficielles. Etude Interagence de l'eau-Ministère de l'Environnement, 3tomes.
- Nagy-Breitenstein, G., 1993. Analyse quantifiée de l'évolution hydro-morphologique séculaire de l'estuaire de la Gironde. Ph-D dissertation, Univ. Bordeaux 1.
- Neal, C., Robson, A. J., Wass, P., Wade, A. J., Ryland, G. P., Leach, D. V. and Leeks, G. J. L., 1998. Major, minor, trace element and suspended sediment variations in the River Derwent. *Sci. Tot. Env.*, 210/211: 163-172.
- Poulton, S. W. and Raiswell, R., 2000. Solid phase associations, oceanic fluxes and the anthropogenic perturbation of transition metal in the world river particulates. *Mar. Chem.*, 72: 17-31.
- Probst, J. L. and Tardy, I., 1985. Fluctuations hydroclimatiques du Bassin d'Aquitaine lors des 70 dernières années. *Rev. Géol. Dynam. Et Géo. Phys.*, 26 (1), Paris.
- Qu, W. and Kelderman, P., 2001. Heavy metal contents in the Delf canal sediments and suspended solids of the River Rhine: multivariate analysis for source tracing. *Chemosphere*, 45: 919-925.

- Schäfer, J., Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Maneux, E. and Etcheber, E., 2002. Ten-year-observation of the Gironde tributary fluvial system: Fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium. *Mar. Chem.*, 79:229-242.
- Schäfer, J. and 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.
- Shiller, A. M. and Boyle, E. A., 1987. Variability in dissolved trace metals in the Mississippi River. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 55: 3241-3251.
- Simpson, S.L., Apte, S.C. and Batley, G.E., 1998. Effect of short-term resuspension events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 620-625.
- Trefry, J. H., and Presley, B. J., 1976. Heavy metal transport from the Mississippi River to the Gulf of Mexico. In: H. L. Windom & R. A. Duce (eds), *Marine Pollutant Transport*, Mass: Lexington Books: 36-76.
- Trefry, J. H., Metz, S., Trocine, R. P. and Nelson, T. A., 1985. A decline in the lead transport by the Mississippi River. *Science*, 230:439-441.
- Trefry, J. H., Nelson, T. A., Trocine, R. P., Metz, S. and Vetter, T. W., 1986. Trace metals fluxes through the Mississippi River delta system. ICES, Symposium on contaminant fluxes through the coastal zone, Nantes, France, 186: 277-288.
- Walling, D. E. and Webb, B. W., 1985. Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers. *Mar. Poll. Bull.*, 16:488-492.
- Webb, B. W., Phillips, J. M., Walling, D. E., Littlewood, I. G., Watts, C. and Leeks, G. J. L., 1997. Load estimation methodologies for British river and their relevance to the LOIS RACS (R) program. *Sci. Tot. Envir.* 194/195: 379-389.
- Windom, H. L., Smith, R. Jr, Rawlinson, C., Hungspreugs, M., Dharmvajni, S. and Wattayakorn, G., 1988. Trace metal transport in a tropical estuary. *Mar. Chem.*, 24: 293-309.

- Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L. and Calmano, W., 2001. Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Sci. Tot. Environ.*, 266: 195-202.
- Zwolsman, J. J. G., Van Eck, B. T. M. and Van Der Weijden, C. H., 1997. Geochemistry of the dissolved trace metals (cadmium, copper, zinc) in the Scheldt estuary, southern Netherlands: Impact of seasonal variability. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 1635-1652.

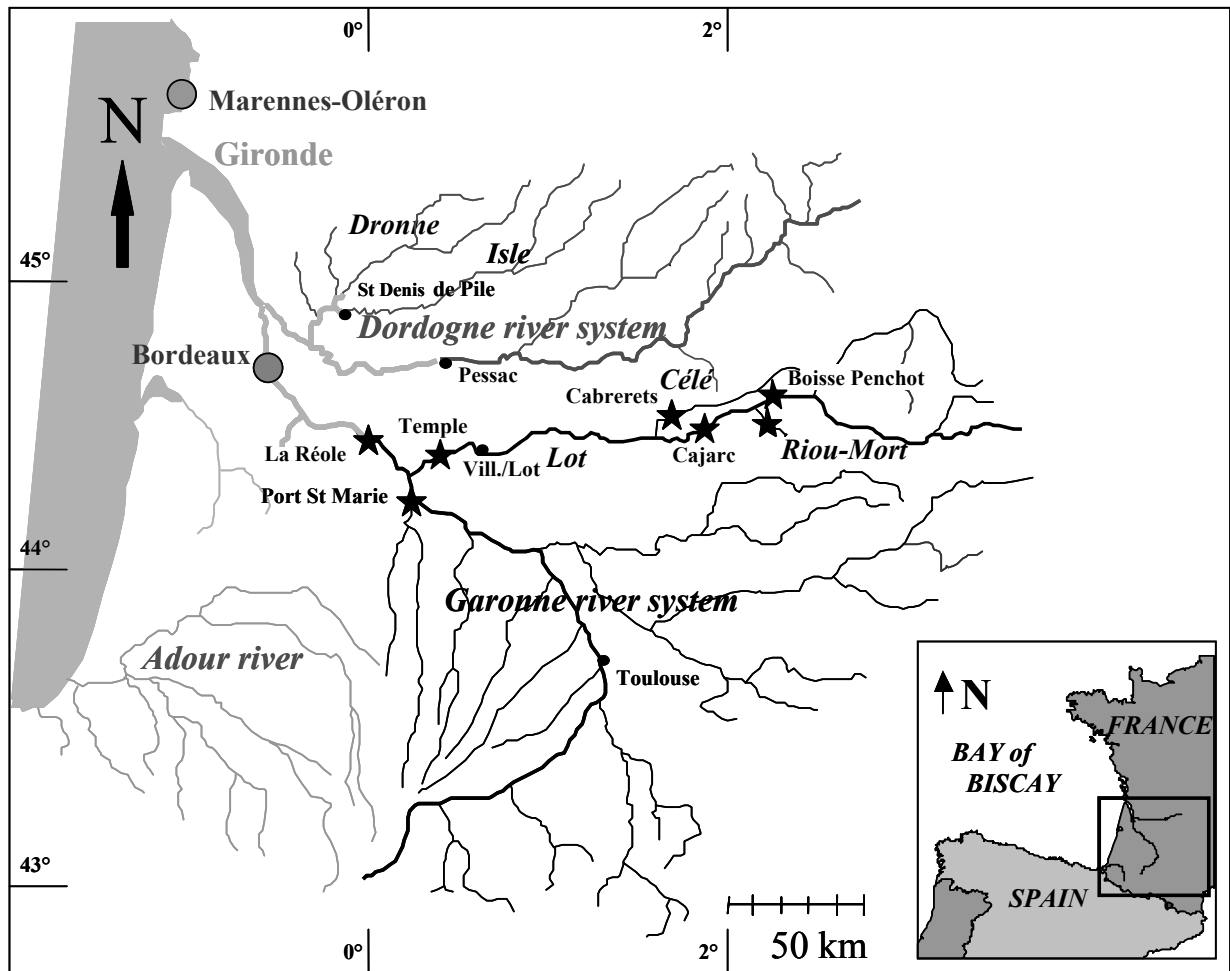


Figure 1. Map of the study area and the sampling sites shown by black stars.

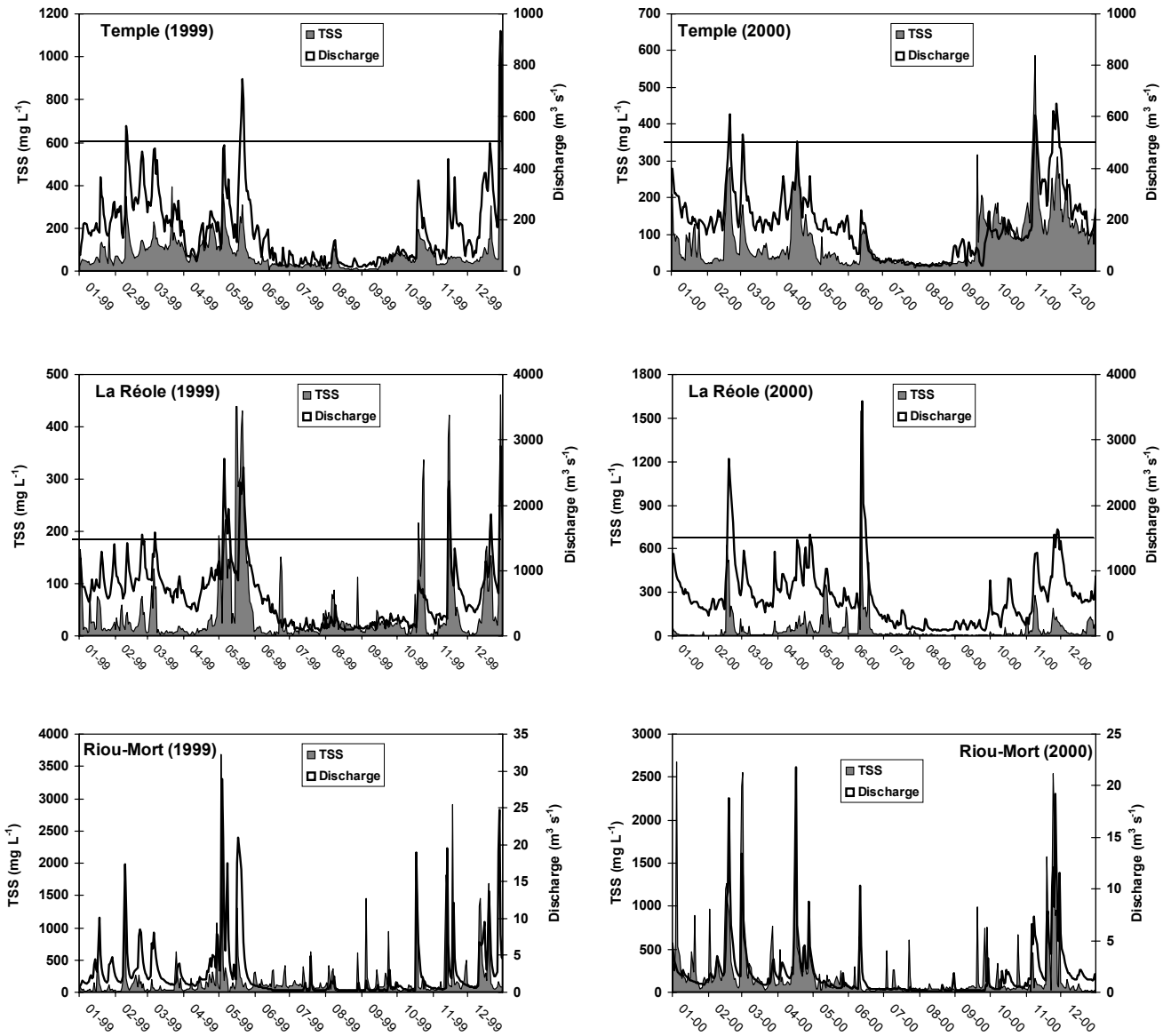


Figure 2. Daily water discharge in m³ s⁻¹ (black line), SPM content in mg L⁻¹ (grey area) for Temple (Lot), La Réole (Garonne) and the Riou-Mort for 1999 and 2000. Black horizontal lines defined as the lower limits of flood discharge for Temple (500 m³ s⁻¹) and La Réole (1500 m³ s⁻¹) to identify a flood.

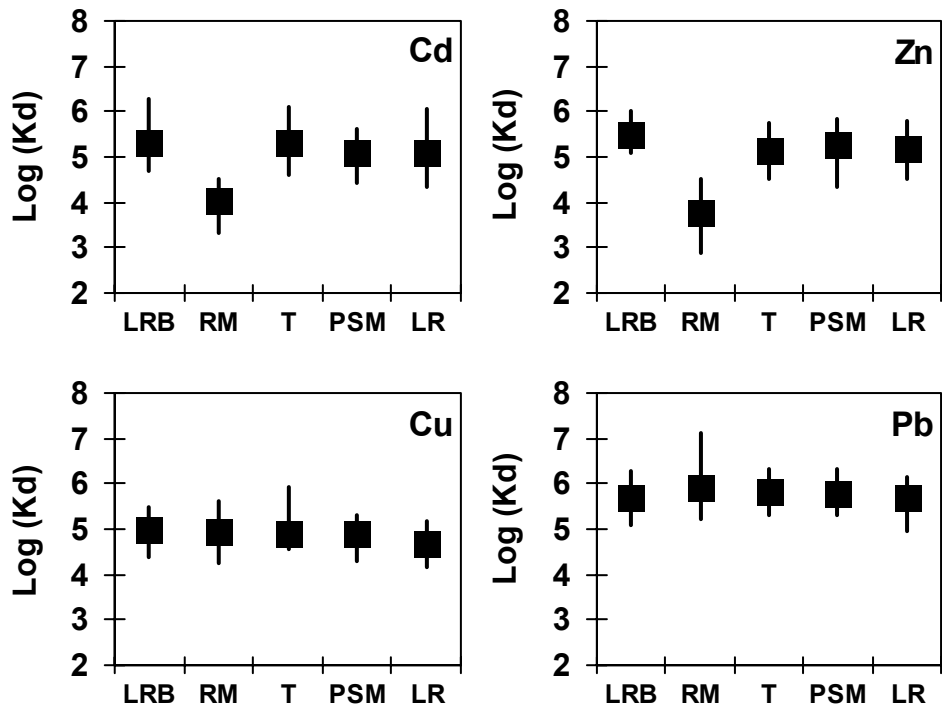


Figure 3. Partition coefficients (K_d) for Cd, Zn, Cu and Pb for the Lot River Basin (LRB), the Riou-Mort (RM), Temple (T), Port Ste Marie (PSM, upstream Garonne) and La Réole (LR, mean fluvial Gironde Estuary's entry)

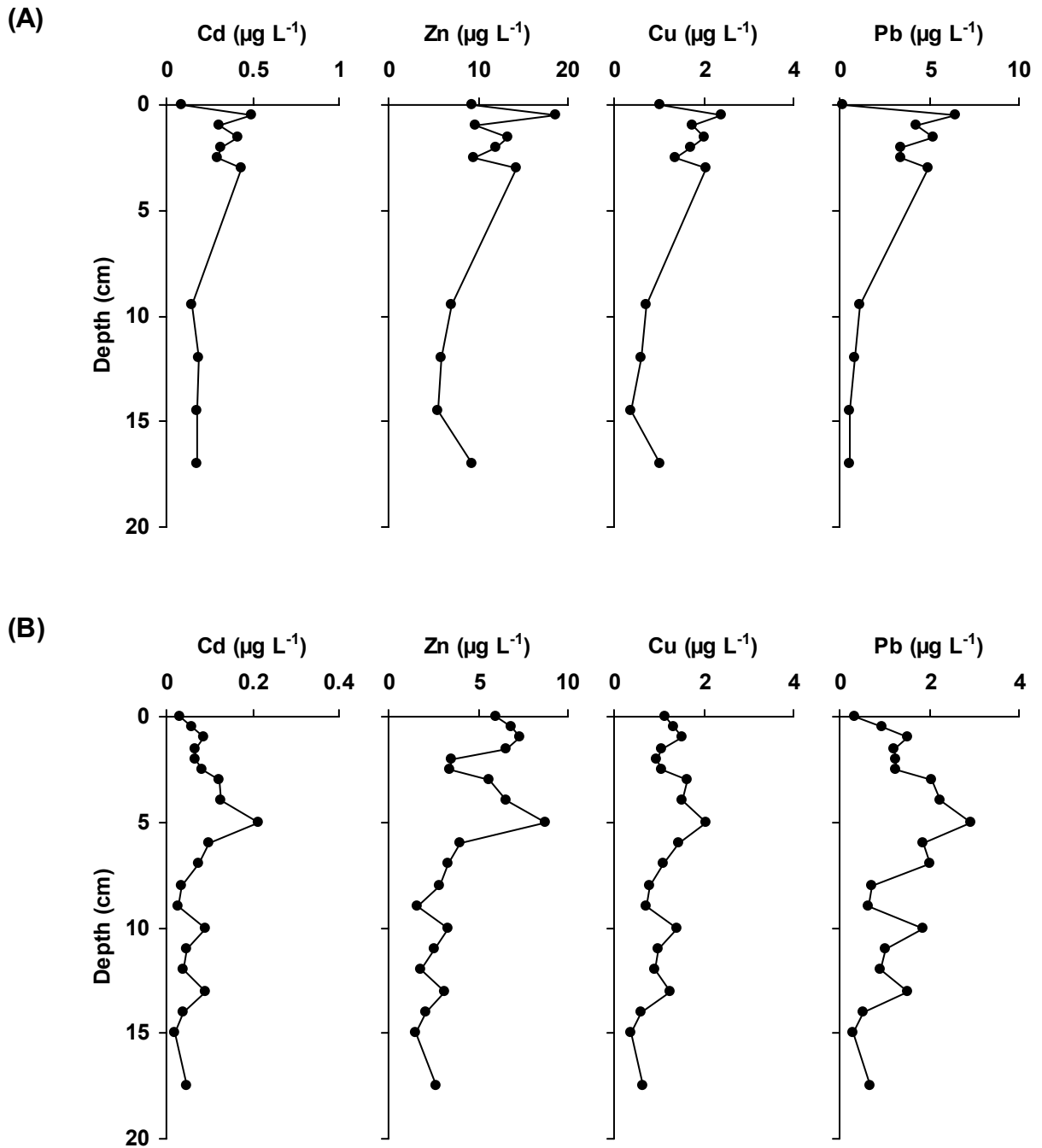


Figure 4. Porewater heavy metal (Cd, Zn, Cu and Pb) concentration-depth profiles for two sediment cores retrieved in 2001 at (A) Cajarc and (B) Temple.

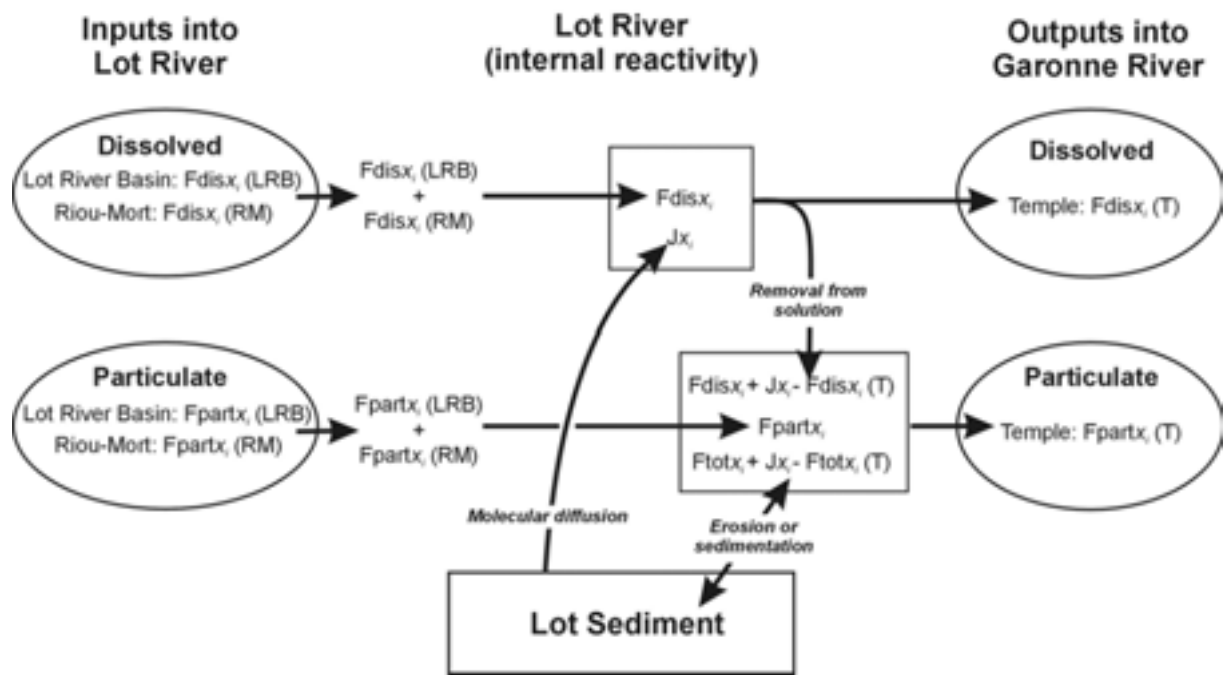


Figure 5. Box model of the heavy metal budgets for the Lot-Garonne fluvial system and the main parameters taken into account in this study.

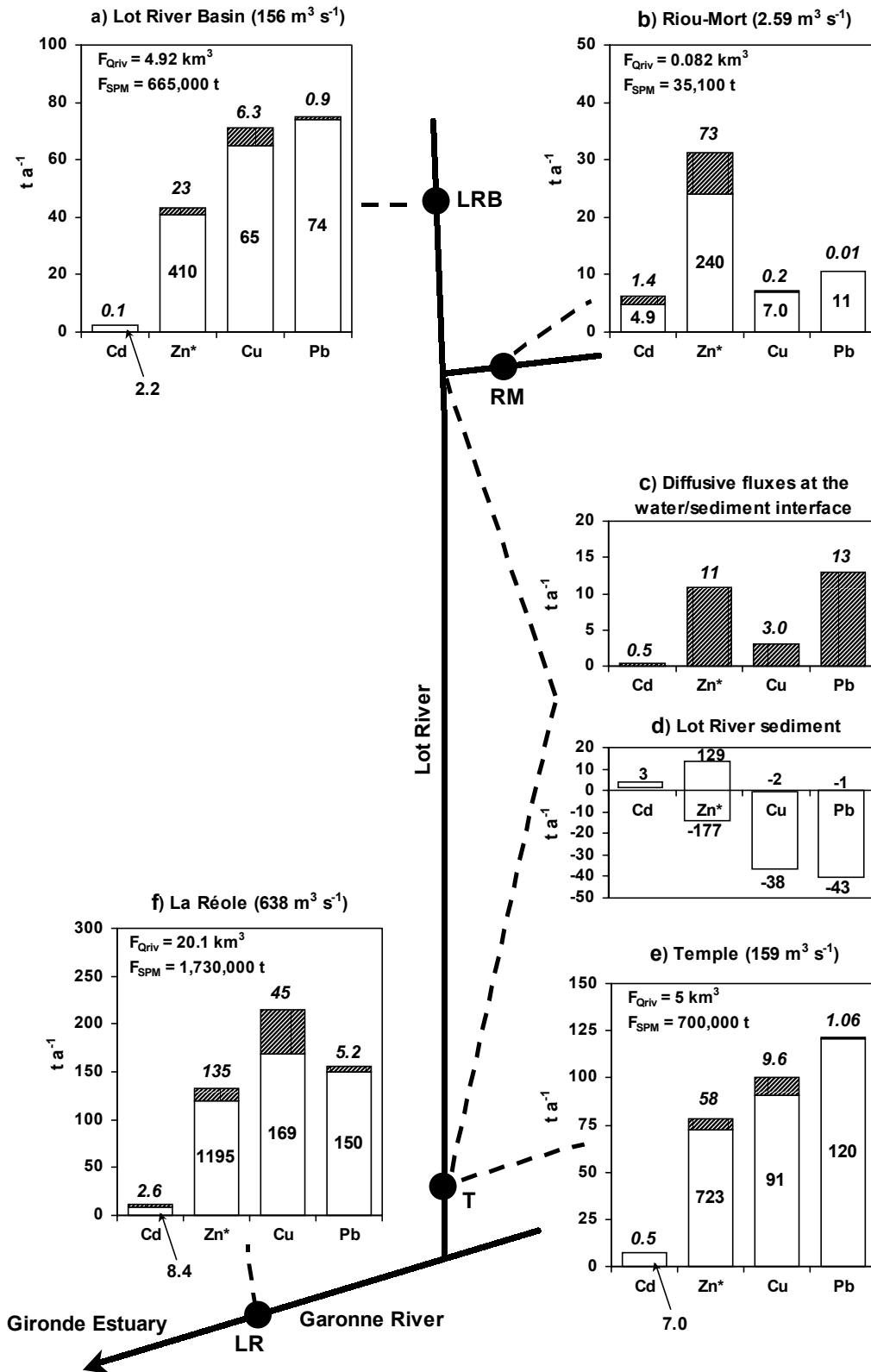


Figure 6. Dissolved (grey area, italic number) and particulate (white area) heavy metal fluxes (Cd, Zn, Cu and Pb) in 1999. a): inputs from the Lot basin diffuse source; b): inputs from the antropogenic point source of the Riou-Mort; c) diffusive inputs from the water/sediment interface; d) sediment contributions to the Lot River mass balance related to sedimentation (positive values) and mobilization (negative values); e) inputs into the Garonne River; f) inputs into the Gironde Estuary. Note that for presentation convenience, Zn fluxes (Zn*) were reduced 10 times but are labeled with the actual values.

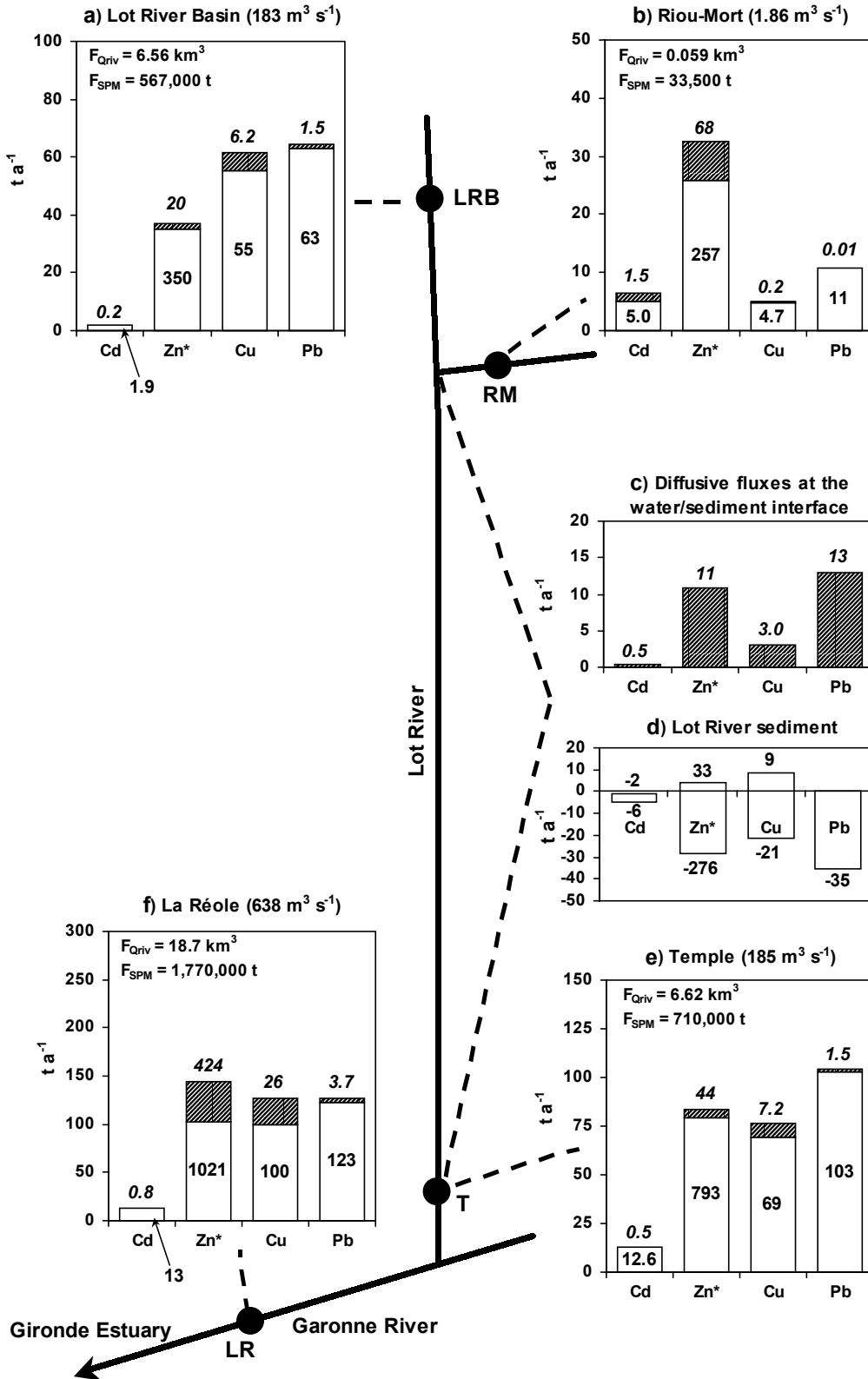


Figure 7. Dissolved and particulate heavy metal fluxes (Cd, Zn, Cu and Pb) in 2000 as inputs into the Lot and Garonne Rivers and into the Gironde Estuary. For detailed explanations see Figure 6.

Table 1
Results obtained (mean±standard deviation) from analysis of certified international reference materials

	SLRS-3 (n=10)		SLRS-4 (n=20)		CRM 320 (n= 12)		PACS-1 (n=10)		SL-1 (n=8)	
	certified value	measured value	certified value	measured value	certified value	measured value	certified value	measured value	certified value	measured value
Cd	0.013 ± 0.002	0.014 ± 0.002	0.012 ± 0.002	0.012 ± 0.003	0.533 ± 0.026	0.546 ± 0.030	2.38 ± 0.20	2.55 ± 0.15	0.26 ± 0.05	0.27 ± 0.04
Zn	1.04 ± 0.09	1.03 ± 0.15	0.93 ± 0.10	0.90 ± 0.12	142 ± 3	145 ± 4	824 ± 22	833 ± 25	223 ± 10	217 ± 12
Cu	1.35 ± 0.07	1.34 ± 0.03	1.81 ± 0.08	1.84 ± 0.09	44.1 ± 1.0	42.1 ± 1.2	452 ± 16	449 ± 17	30 ± 5.6	26.5 ± 4.8
Pb	0.068 ± 0.007	0.074 ± 0.015	0.086 ± 0.007	0.083 ± 0.006	42.3 ± 1.6	44.1 ± 1.3	404 ± 20	395 ± 18	37.7 ± 7.4	35.6 ± 8.2

Table 2
Mean, maximum and minimum values for river water discharge ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) and SPM concentration (mg L^{-1}) at Temple (Lot) and La Réole (Garonne) for 1999 and 2000

		Temple (Lot)		La Réole (Garonne)	
		1999	2000	1999	2000
		Discharge ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	mean	159	185
	max	934	650	2910	3590
	min	15	18	77	84
SPM (mg L^{-1})	mean	138	103	86.1	78.2
	max	1022	588	461	1550
	min	0.9	9.06	0.6	0.4

Table 3
Water discharge fluxes ($\text{km}^3 \cdot \text{a}^{-1}$) and SPM fluxes (10^6 t a^{-1}) at the Riou-Mort, Temple (Lot), Port St Marie (upstream Garonne) and La Réole (Garonne) for 1999 and 2000

	Riou-Mort		Temple (Lot)		Port St Marie (Garonne)		La Réole (Garonne)	
	1999	2000	1999	2000	1999	2000	1999	2000
Water discharge flux ($\text{km}^3 \text{ a}^{-1}$)	0.082	0.059	5.00	5.85	15.1	13.4	20.1	18.7
F_{SPM} (10^6 t a^{-1})	0.035	0.033	0.70	0.71	0.91	1.10	1.73	1.77

Table 4

Dissolved (ng L^{-1}) and particulate (mg kg^{-1}) concentrations of Cd, Zn, Cu and Pb determined at the different sampling sites for 1999 and 2000

Site	Year	Cd		Zn		Cu		Pb	
		(ng L^{-1})	(mg kg^{-1})	(ng L^{-1})	(mg kg^{-1})	(ng L^{-1})	(mg kg^{-1})	(ng L^{-1})	(mg kg^{-1})
Boisse Penchot (Lot)	1999	37		4560		1520		187	
	2000	29	3	3440	590	1080	96	280	124
Cabrerets (Célé)	1999	21		4990		779		145	
	2000	25	4.1	2200	671	674	101	129	84.7
Riou-Mort	1999	23700	338	$1.2 \cdot 10^6$	10900	2380	358	290	306
	2000	16730	145	$1.3 \cdot 10^6$	8180	2880	163	430	241
Temple (Lot)	1999	130	12.6	16020	1254	1860	211	290	225
	2000	80	17.8	8200	1273	1250	109	340	181
Port St Marie (Garonne)	1999	60	3.5	7020	779	1320	105	180	132
	2000	30	3.2	4220	706	1180	100	170	102
La Réole (Garonne)	1999	90	6.6	15080	883	2000	101	255	97
	2000	42	5.2	9669	643	1400	78	188	84

Table 5

Average dissolved (ng L^{-1}) and particulate (mg kg^{-1}) heavy metal (Cd, Zn, Cu and Pb) concentrations in the Garonne River and in some other world rivers

River	Cd		Zn		Cu		Pb	
	(ng L^{-1})	(mg kg^{-1})	(ng L^{-1})	(mg kg^{-1})	(ng L^{-1})	(mg kg^{-1})	(ng L^{-1})	(mg kg^{-1})
Changjiang ^(1,2,3,4)	3.9	0.66		151	1716	43.2	51.8	29.0
Huanghe ^(2,4,5,6)	3.4	0.33		88	763	29.9	37.3	33.1
Mississippi ^(7,8,9,10)	13.5	0.67			1462	31.8	99.5	33.1
Amazon ^(4,11,12,13)	6.7			434	1525	66.1		41.4
Thai rivers ⁽¹⁴⁾	8.9				635-1271		62.2	
Lena ⁽¹⁵⁾	3.4-7.9				597	27.9	16.6	22.8
Ebro ⁽¹⁶⁾	44.96	5.95			1906	59.7	31.1	45.6
Derwent ⁽¹⁷⁾			23000		5300		300	
Scheldt ⁽¹⁸⁾	22.2	12.2	11002	1038	1247	213	476	
Rhône ⁽¹⁹⁾	30.3	1.10			2224	45.7	87.1	43.5
Seine ⁽²⁰⁾	27	4.90	9200	611	1700	174	500	184
Rhine ⁽²¹⁾		2.30		515		83		109
World average ⁽²²⁾	10.1	1.23			1462	99.8	31.1	35.2
Garonne	90^a	6.6^a	15080^a	883^a	2000^a	101^a	255^a	97^a
(present study)	42^b	5.2^b	9670^b	643^b	1400^b	78^b	188^b	84^b

Sources: (1) Edmond et al. (1985); (2) Elbaz-Poulichet (1988); (3) Elbaz-Poulichet et al. (1990); (4) Poulton and Raiswell (2000); (5) Huang et al. (1988); (6) Huang and Zhang (7) Trefry et al. (1985); (8) Trefry et al. (1986); (9) Shiller and Boyle (1987); (10) Trefry and Presley (1976); (11) Boyle et al. (1982); (12) Irion (1976); (13) Gibbs (1977); (14) Windom et al. (1988); (15) Martin et al. (1993); (16) Guieu et al. (1991); (17) Neal et al. (1998); (18) Zwolsman et al. (1997); (19) Elbaz-poulichet et al. (1996); (20) Idlafkih et al. (1995); (21) Qu and Kelderman (2001); (22) Martin and Windom (1990).

Table 6

Mean Zn/Cd ratios in SPM and sediment cores for the Lot Basin, the point source (Riou-Mort), Cajarc and Temple. n = number of samples

Zn/Cd	SPM		Sediments (cores)
	1999	2000	
Lot basin		170±25 (n=12)	169±25 (n=45)
Riou-Mort (point source)	46±8 (n=46)	43±4 (n=46)	
Cajarc (Lot River)			47± 6 (n=47)
Temple (Lot River)	109±20 (n=12)	87±19 (n=12)	49±14 (n=45)

Table 7

Mean integrated heavy metal concentrations (Cd, Zn, Cu and Pb; mg kg⁻¹) in the three sediment cores retrieved in 2001 at Boisse-Penchot, Cajarc and Temple

(mg kg ⁻¹)	Cd	Zn	Cu	Pb
	Mean (range)	Mean (range)	Mean (range)	Mean (range)
Boisse Penchot	0.74 (0.33-1.43)	125 (83-188)	27 (18-42)	46 (31-68)
Cajarc	65 (11-97)	2750 (645-3550)	64 (24-102)	255 (107-628)
Temple	53 (12-145)	2260 (757-6190)	43 (28-78)	140 (73-312)

Values in parentheses represent the range of heavy metal concentrations in the cores

Table 8

Water discharge fluxes (F_{Qriv} , $\text{km}^3 \text{a}^{-1}$), SPM fluxes (F_{SPM} , 10^6 t a^{-1}) dissolved (F_{disx_i} , t a^{-1}), particulate (F_{partx_i} , t a^{-1}) and total (F_{totx_i} , t a^{-1}) heavy metal fluxes at Temple (Lot) and La Réole (Garonne) for 1999 and 2000. Also shown, the Lot River and the Riou-Mort River contributions (%) to the total heavy metal fluxes entering the downstream Garonne River

		Lot River (Temple)				Garonne River (La Réole)			
F_{Qriv} ($\text{km}^3 \text{a}^{-1}$)	1999	5.02				20.1			
	2000	5.85				18.7			
F_{SPM} (10^6 t a^{-1})	1999	0.70				1.73			
	2000	0.71				1.77			
		Cd	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn	Cu	Pb
F_{disx_i} (t a^{-1})	1999	0.5	57.8	9.6	1.1	1.7	135	45.3	5.2
	2000	0.5	48.7	7	1.5	0.8	424	26.3	3.7
F_{partx_i} (t a^{-1})	1999	7	723	91	120	8.4	1200	169	150
	2000	12.6	775	69	103	12.8	1020	100	123
F_{totx_i} (t a^{-1})	1999	7.5	781	101	121	11.0	1330	214	155
	2000	13.1	824	76	104	13.6	1440	126	127
Lot River cont. (%)	1999					74	59	47	78
	2000					96	57	60	82
Riou-Mort River cont. (%)	1999					62	23	3	7
	2000					47	22	4	9

Table 9

Molecular diffusion coefficient (D_s , $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) corrected for temperature (Li and Gregory, 1974) used in this study and heavy metal diffusive fluxes (Jx_i , $\mu\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) across the sediment/water interface at Cajarc and Temple

		Cd	Zn	Cu	Pb
D_s ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)		$5.70 \cdot 10^{-6}$	$5.60 \cdot 10^{-6}$	$5.70 \cdot 10^{-6}$	$7.62 \cdot 10^{-6}$
Jx_i ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Cajarc	$-8.02 \cdot 10^{-6}$	$-1.86 \cdot 10^{-4}$	$-2.73 \cdot 10^{-5}$	$-1.70 \cdot 10^{-4}$
	Temple	$-5.65 \cdot 10^{-7}$	$-1.30 \cdot 10^{-5}$	$-3.93 \cdot 10^{-6}$	$-1.63 \cdot 10^{-5}$

CHAPITRE 4

Éléments majeurs et terres rares dans les particules en suspension

4.1. INTRODUCTION.....	157
4.2. HYDROLOGIE ET MATIÈRES EN SUSPENSION	158
4.2.1. Débits et turbidités journaliers	158
4.2.2. Débits moyens annuels.....	161
4.3. ÉLÉMENTS MAJEURS, TRACES ET ALTÉRATION	161
4.3.1. Normalisation à la croûte continentale superficielle.....	162
4.3.2. Indices élémentaires d'altération	164
<i>i. Définition et calcul des indices d'altération</i>	<i>164</i>
<i>ii. Indices d'altération, débits et MES.....</i>	<i>165</i>
<i>iii. Relation entre les indices d'altération</i>	<i>170</i>
4.4. LES TERRES RARES DANS LE SYSTÈME LOT-GARONNE	172
4.4.1. Généralités	173
4.4.2. Fractionnement et phases porteuses	174
<i>i. Concentrations en terres rares</i>	<i>174</i>
<i>ii. Normalisation et fractionnement</i>	<i>176</i>
<i>iii. Fractions minérales porteuses des terres rares.....</i>	<i>182</i>
4.5. CONCLUSIONS.....	186

CHAPITRE 4 . Éléments majeurs et terres rares dans les particules en suspension

4.1. INTRODUCTION

Les éléments majeurs et les terres rares (TR) dans les sédiments ont été largement utilisés pour documenter l'évolution chimique de la croûte continentale (e.g. Taylor et McLennan, 1985 ; Condie, 1991) ainsi que l'altération chimique dans les bassins versants (Aubert et al., 2001). La composition en TR des sédiments et des Matières En Suspension (MES) de grandes rivières mondiales (e.g. Amazone, Indus, Mississippi, Congo) ont également fait l'objet d'un effort important, en terme de facteurs contrôlant les taux d'érosion des sols dans le but d'estimer les flux de matériels continentaux apportés aux océans (Dupré et al., 1996 ; Braun et al., 1998 ; Gaillardet et al, 1999), mais aussi en terme de processus d'adsorption/désorption des TR colloïdales et dissoutes (Goldstein et Jacobsen, 1988 ; Elderfield et al., 1990 ; Sholkovitz, 1992).

Peu d'études ont documenté les concentrations en éléments majeurs et TR des MES de la Garonne (Martin et Meybeck, 1979 ; Probst, 1983) et surtout du Lot, bien que ces deux rivières soient reconnues comme polluées par des ETM (Cd, Zn ; Latouche, 1992). L'identification des phases porteuses d'éléments majeurs et de TR, auxquelles peuvent être associés des ETM, ainsi que la détermination de leurs sources peut apporter des éléments de réponse dans l'étude du comportement des ETM dans les systèmes fluviaux. Ce chapitre présente les concentrations en éléments majeurs, traces et TR dans les MES prélevées mensuellement de novembre 2000 à novembre 2001 sur nos huit sites d'observation répartis sur le Lot et la Garonne (cf. Chap. 2). Les objectifs de ce chapitre sont : (1) identifier les sources des éléments majeurs et des TR afin de déterminer l'origine des MES transportées dans le système Lot-Garonne ; (2) déterminer le contexte d'altération des différents bassins versant en utilisant des indices d'altération élémentaires ; (3) documenter le fractionnement des TR dans les MES fluviales de notre système et en déterminer les causes ; (4) identifier les phases minérales et/ou organiques responsables du transport des TR.

4.2. HYDROLOGIE ET MATIÈRES EN SUSPENSION

4.2.1. Débits et turbidités journaliers

Les débits liquides journaliers de la Garonne à La Réole sont fournis par le Port Autonome de Bordeaux et ceux du Lot à Temple et du Riou-Mort par la DIREN Midi-Pyrénées. Les turbidités quotidiennes pour la mesure de la concentration en particules en suspension sont réalisées : (1) sur le Riou-Mort (Viviez) et sur le Lot (Temple) à l'aide d'un préleveur automatique (marque Bühler, type PB-MOS) assurant un échantillonnage journalier constitué de la sommation de 16 prélèvements élémentaires (un toutes les 90 minutes) cumulés dans un flacon de 1 litre. (2) Sur la Garonne à La Réole et à Port-Ste-Marie, les prélèvements sont réalisés journalièrement de façon manuelle.

Dans le cadre de cette étude, notre période d'observation s'étend de novembre 2000 à novembre 2001. Les variations des débits et turbidités journaliers du Riou-Mort et du Lot (Temple) pour la fin de l'année 2000 et l'année complète 2001 sont reportées sur la Figure 4-1 et pour la Garonne en amont de la confluence avec le Lot (Port-Ste-Marie) et sur la Figure 4-2 en aval de cette confluence (La Réole).

- Le Riou-Mort : Si l'on considère le Riou-Mort en crue à partir des débits quatre fois supérieurs à la moyenne annuelle, en 2001, on note 13 crues de moyenne à faible intensité étalées de janvier à mai. Ce sont des crues de courtes durées (7 crues d'un jour et une seule de 3 jours). La période d'étiage débutée en juin se poursuit jusqu'à la fin de l'année.

- Le Lot : En 2001, il est caractérisé par une absence de fortes et longues crues. La période totale de crue est de 11 jours ; ces crues sont réparties de mars à début mai avec une intensité moyenne à faible avec une absence durant la période automne/hiver. On observe un étiage prolongé pour la deuxième moitié de l'année, où en automne seulement les pointes de débits atteignent des valeurs moyennes. En ce qui concerne les MES, on note un niveau de turbidité anormalement élevé en fin d'année 2000 et qui se poursuit au début de l'année 2001 jusqu'à juin (Figure 4-1). Cette période correspond à celle des travaux de dragage et d'aménagement en relation avec la construction de l'écluse de Villeneuve/Lot (cf. Chap. 3, Article #2).

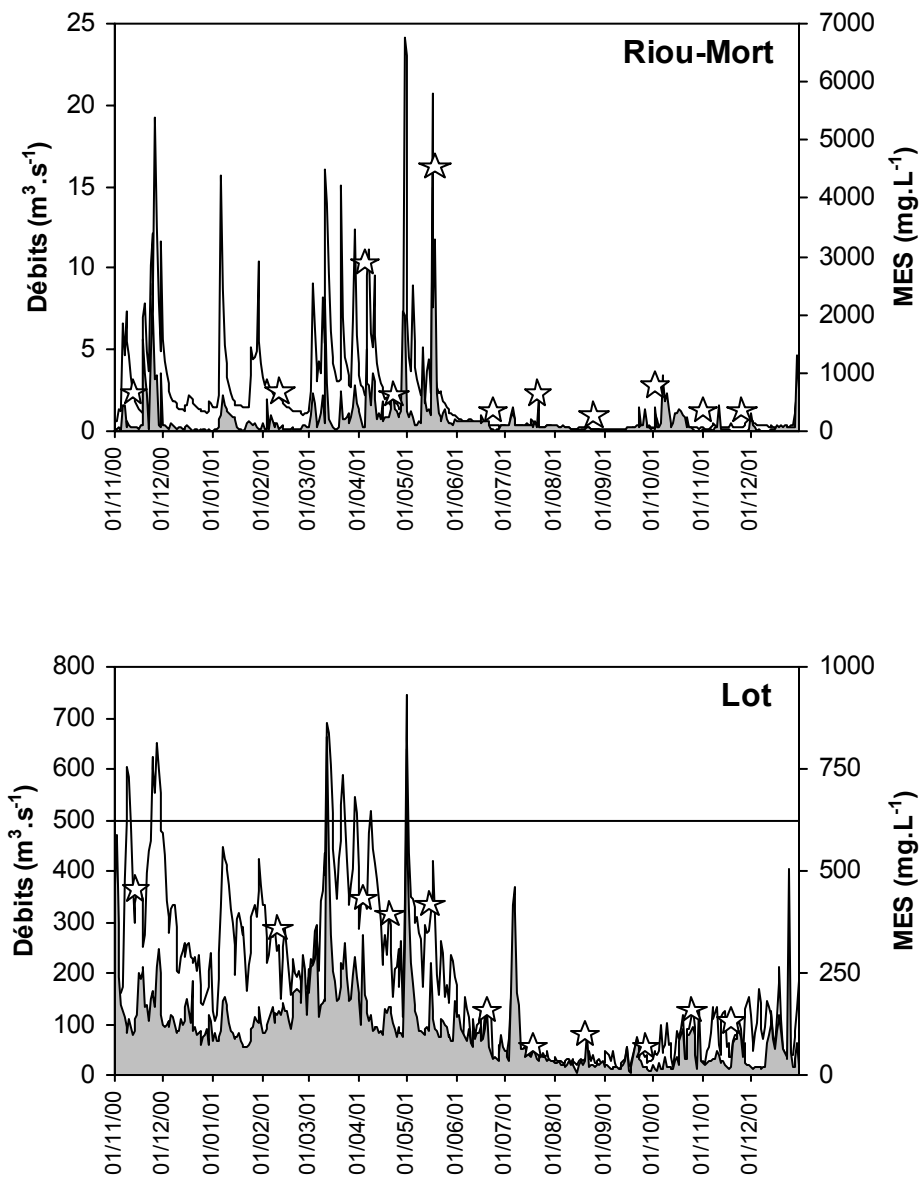


Figure 4-1 : Variations journalières des débits et des concentrations en matières en suspensions (MES ; surface grisée) du Riou-Mort (Viviez) et du Lot (Temple) en 2000 et 2001. Les étoiles représentent les jours d'échantillonnages mensuels d'eau et de MES ; la ligne horizontale marque le seuil de débit ($500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) pour lequel le Lot est considéré en régime de crue.

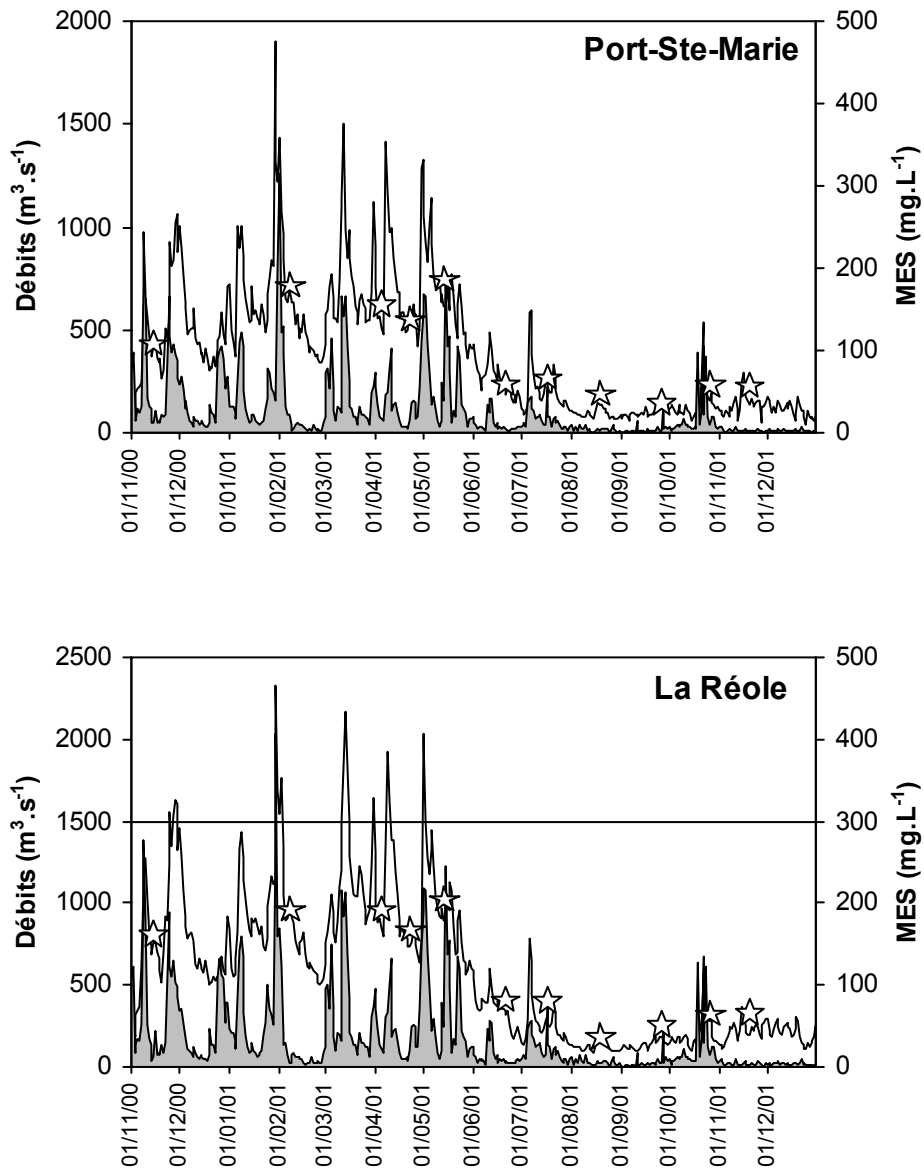


Figure 4-2 : Variations journalières des débits et des concentrations en matières en suspensions (surface grisée) de la Garonne amont (Port-Ste-Marie) et à la limite de l'influence de la marée dynamique (La Réole) en 2000 et 2001. Les étoiles représentent les jours d'échantillonnages mensuels d'eau et de MES ; la ligne horizontale marque le seuil de débit ($1500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) pour lequel la Garonne est considérée en régime de crue.

- *La Garonne* : En 2001, la Garonne à la Réole est caractérisée par des crues de faibles intensités avec des débits inférieurs à $2300 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et une durée totale limitée à 13 jours. échelonnées de janvier à mai. On note un étiage d'été net à partir du mois de juillet. En automne et jusqu'à la fin de l'année, la sécheresse persiste et les débits restent faibles ($< 250 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Concernant les MES, seule la crue de février a généré une concentration en MES en rapport avec son débit ($407 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pour $2330 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Les 4 crues de faible intensité réparties de mars à début mai s'accompagnent de concentrations en MES faibles ($200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) à très faibles ($\sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). La période de très faibles turbidités débutée avec l'étiage d'été ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en moyenne) se poursuit jusqu'à la fin de l'année exceptés trois pics à $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ au mois d'octobre qui ne sont pas en rapport avec l'intensité des débits.

4.2.2. Débits moyens annuels

- *Le Lot* : La moyenne des débits annuels atteint $185 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ en 2000 et $164 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ en 2001. D'après l'histogramme des débits moyens inter-annuels classés du Lot à Temple (cf. Chap. 2, Figure 2-2), l'année 2000 se classe comme une année moyenne plutôt humide et l'année 2001 comme une moyenne.

- *La Garonne* : En 2000 et 2001, les moyennes des débits annuels atteignent $590 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $537 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement. En se référant à l'histogramme des débits moyens inter-annuels classés de la Garonne (cf. Chap. 2, Figure 2-4), l'année 2000 se classe comme une année moyenne plutôt sèche, et l'année 2001 comme une année sèche proche de la limite des années moyennes.

4.3. ÉLÉMENTS MAJEURS, TRACES ET ALTÉRATION

Les éléments majeurs et en trace transportés par les rivières, tant dans la phase dissoute que particulaire, proviennent de l'altération physique et chimique des roches primaires et des sols (cf. Chap. 1), ainsi que d'éventuelles sources diffuses et/ou ponctuelles anthropiques. Aussi, il apparaît important de documenter et caractériser la nature et l'origine des particules fluviales. Il est attendu que la composition en éléments majeurs des MES fluviales soit le reflet de l'environnement d'altération ayant présidé à la formation de ces particules (Canfield, 1997).

La composition moyenne en éléments majeurs et traces des MES prélevées sur le Lot, le Célé, le Riou-Mort et la Garonne est présentée dans le Tableau 4-1. Les données présentées dans le Tableau 4-1 ne concernent que les campagnes d'échantillonnages d'avril à juin 2001 ; en effet, seules ces campagnes ont fourni une masse de matériel suffisante pour permettre, en plus des attaques spécifiques pour la mesure des ETM et des mesures du carbone et soufre, de réaliser le dosage des éléments majeurs et terres rares. En ce qui concerne les éléments majeurs, les concentrations présentées dans le Tableau 4-1 ont été calculées à partir des concentrations de leurs oxydes reportées dans l'Annexe 1. Les concentrations en éléments traces sont reportées dans l'Annexe 2.

(ppm)	BP	Cabrerets	Viviez	Cajarc	Albas	Temple	PSM	LR	UCC
	(Lot amont)	(Célé)	(Riou-Mort)		(Lot)		(Garonne)		
Si	219020	247912	169508	215409	212030	213545	229738	242903	308000
Al	50350	35113	35643	45646	45779	45580	42798	42268	80400
Fe	26250	19600	31588	26425	26250	25375	22925	22313	35000
Mn	1651	1287	1970	2773	2311	1628	1226	1304	600
Mg	12393	9052	14064	12606	12849	13335	12818	12059	13300
Ca	11174	19278	20510	13602	20545	30095	43358	36378	30000
Ti	4770	3840	3420	4710	4905	4860	4845	4965	3000
Na	2504	2820	2384	2551	2421	2217	1549	1744	28900
K	15168	9836	10707	13550	13145	12855	11018	10966	28000
Sm	8,2	5,8	5,9	7,8	7,6	7,2	6,4	6,7	4,5
Nd	43	30	31	40	40	38	33	35	26
Sr	125	103	278	133	125	124	125	120	350
Ba	727	633	8354	1050	783	686	507	527	550
Th	13,9	11,1	10,1	13,8	13,7	13,5	12,5	12,9	10,7
Rb	204	106	122	180	172	165	133	133	112
Cs	33,1	11,5	17,2	30,9	28,4	24,4	9,3	10,6	3,7

Tableau 4-1 : Concentrations moyennes (ppm) en éléments majeurs et traces du Riou-Mort, du Lot, du Célé, de la Garonne et de la croûte continentale superficielle (UCC ; Taylor et McLennan, 1985) ; BP = Boisse-Penhot ; PSM = Port-Ste-Marie ; LR = La Réole.

4.3.1. Normalisation à la croûte continentale superficielle

Dans le but d'examiner la composition globale des particules fluviales du système Lot-Garonne, les abondances en éléments majeurs de ces particules ont été normalisées aux abondances de la croûte continentale superficielle (UCC : Upper Continental Crust ; Figure 4-3) données par Taylor et McLennan (1985). Dans les diagrammes de la Figure 4-3, les

éléments sont classés par rapport à leur enrichissement progressif dans l'UCC par rapport au manteau primitif de la Terre (Hofmann, 1988) ; cet ordre est également un indicateur de compatibilité magmatique. Le principal avantage d'une telle représentation graphique est qu'elle permet une première caractérisation générale de la composition des particules transportés par les rivières (Gaillardet et al., 1999).

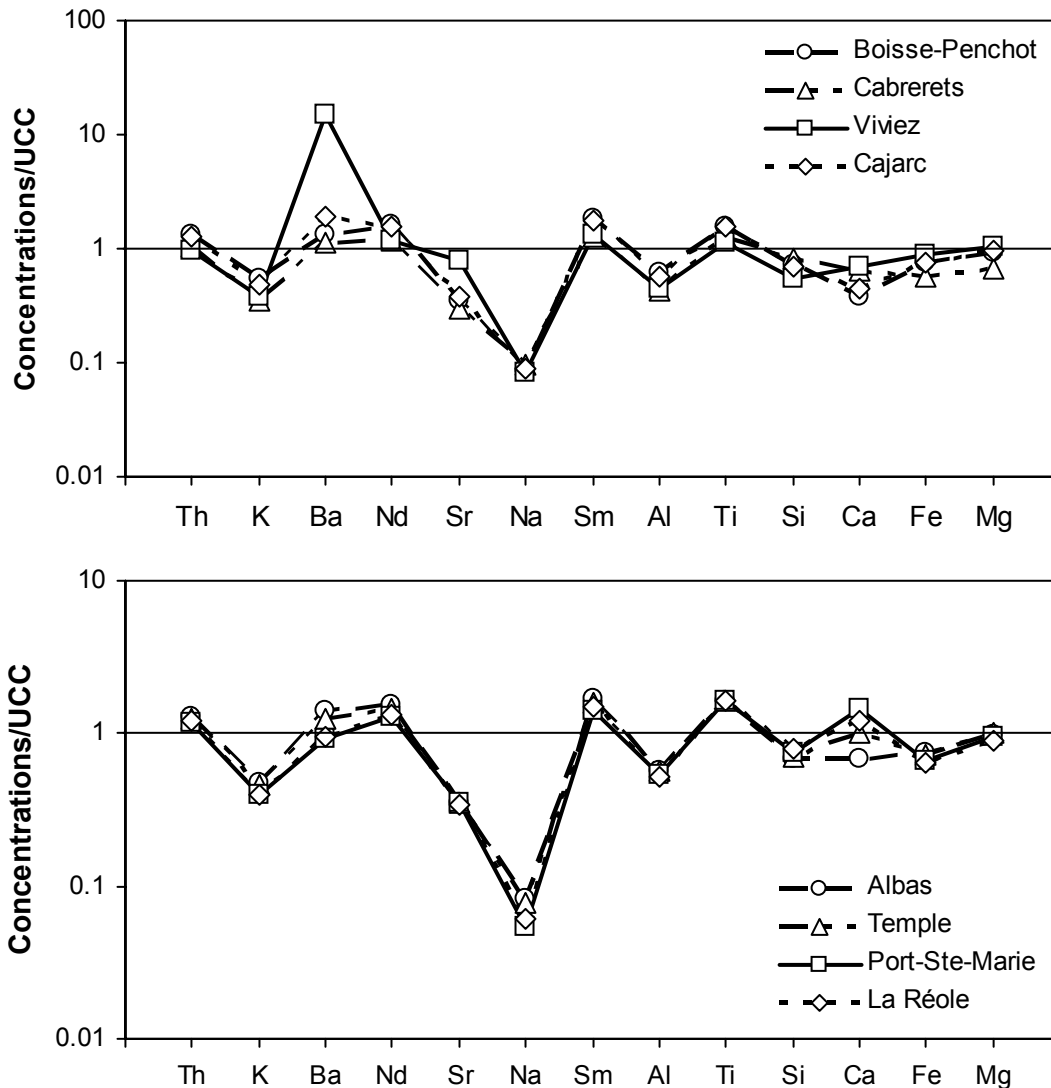


Figure 4-3 : Diagrammes de normalisations à la croûte continentale superficielle (UCC) des matières en suspensions du Lot, du Riou-Mort, du Célé et de la Garonne. Les éléments sur l'axe des abscisses sont ordonnés par rapport à leur enrichissement progressif dans l'UCC par rapport au manteau primitif de la Terre (Hofmann, 1988) permettant ainsi de mettre en évidence le fort appauvrissement des particules fluviales en éléments facilement mobilisables durant l'altération chimique des sols.

La normalisation à la croûte continentale superficielle montre des anomalies négatives en Na, K et Al, pour tous les sites de prélèvement, et en Ca pour les sites du Célé, du Riou-Mort et du Lot à l'exception de Temple (Figure 4-3). Au contraire, des anomalies positives en Ba sont observées pour le Lot et ses tributaires, particulièrement prononcée pour le Riou-Mort. Le calcium montre également une anomalie positive dans la Garonne et le Lot aval (Temple). Si l'on exclut Al, les éléments montrant des anomalies négatives sont les éléments alcalins et alcalino-terreux les plus solubles. En effet, il est bien établie que ces éléments sont les plus facilement mobilisés durant l'altération des silicates (e.g. Nesbitt et al., 1980 ; Drever, 1988) et subissent un fractionnement important entre les phases dissoute et particulaire fluviales (Martin et Meybeck, 1979 ; Dupré et al., 1996). Par contraste, l'enrichissement relatif des particules fluviales par rapport à la croûte continentale en Sm, Ti et Th est dû à la soustraction des éléments les plus solubles lors de l'altération des roches et des sols qui a pour effet de concentrer les éléments restants moins solubles.

La mobilité des éléments solubles est *a priori* fonction des conditions d'altération qui prévalent dans le bassin versant (Gaillardet et al., 1999). Ainsi, la composition chimique des MES peut être utilisée pour calculer des indices d'intensité d'altération des silicates. En effet, les anomalies mises en évidence par la normalisation à l'UCC (Figure 4-3) peuvent être considérées comme des indices de maturité chimique des MES.

4.3.2. Indices élémentaires d'altération

i. Définition et calcul des indices d'altération

Des indices d'altération (de mobilité) pour chaque élément mobile peuvent être définis en comparant sa concentration à la concentration d'un élément « immobile » dont la compatibilité magmatique est proche de l'élément mobile considéré (Gaillardet et al., 1999). Le principal avantage de cette définition est de minimiser l'incertitude existant sur la composition de la croûte continentale d'où sont issues les MES. Pour chaque élément, les indices d'altération (notés α_i) sont définis comme suit :

$$\alpha_{Mg} = [Al/Mg]_{MES}/[Al/Mg]_{UCC} \quad (1)$$

$$\alpha_{Ca} = [Ti/Ca]_{MES}/[Ti/Ca]_{UCC} \quad (2)$$

$$\alpha_{Na} = [Sm/Na]_{MES}/[Sm/Na]_{UCC} \quad (3)$$

$$\alpha_K = [Th/K]_{MES}/[Th/K]_{UCC} \quad (4)$$

$$\alpha_{Sr} = [Nd/Sr]_{MES}/[Nd/Sr]_{UCC} \quad (5)$$

$$\alpha_{Ba} = [Th/Ba]_{MES}/[Th/Ba]_{UCC} \quad (6)$$

où $\alpha_i > 1$ signifie un appauvrissement par rapport à l'UCC et où $\alpha_i < 1$ signifie un enrichissement. Ces indices permettent de quantifier les anomalies (négatives ou positives) observées dans la Figure 4-3. La normalisation aux éléments « immobiles » permet de s'affranchir des variations de concentrations absolues des éléments dans les MES, qui sont généralement dues à la dilution par les particules organiques ou le quartz (Gaillardet et al., 1999). Comparés aux indices classiques d'altération : CIA¹ (Chemical Index of Alteration ; Nesbitt et Young, 1982) et WI² (Weathering Index ; Zhang, 1995), les α_i sont définis pour chacun des éléments solubles et permettent de comparer la mobilité de ces éléments.

ii. Indices d'altération, débits et MES

	α_{Mg}	α_{Ca}	α_{Na}	α_K	α_{Sr}	α_{Ba}
Boisse-Penchot	0,67	4,27	20,9	2,41	4,61	0,99
Cabrerets	0,64	1,99	13,1	2,96	3,97	0,90
Viviez	0,42	1,67	16,0	2,47	1,49	0,06
Cajarc	0,60	3,46	19,6	2,67	4,04	0,68
Albas	0,59	2,39	20,3	2,73	4,29	0,90
Temple	0,57	1,61	20,8	2,75	4,11	1,01
Port-Ste-Marie	0,55	1,12	26,5	2,96	3,59	1,26
La Réole	0,58	1,36	24,9	3,08	3,89	1,26

Tableau 4-2 : Indices élémentaires d'altération (α_i) pour le Lot, le Riou-Mort, le Célé et la Garonne. $\alpha_i > 1$ signifie un appauvrissement des MES par rapport à l'UCC et $\alpha_i < 1$ signifie un enrichissement.

Les résultats des calculs des α_i sont présentés dans le Tableau 4-2. α_{Na} , α_K , α_{Ca} et α_{Sr} sont toujours supérieur à 1, ce qui indique que toutes les MES transportées par le Lot, ses tributaires et la Garonne sont appauvries en Na, K, Ca et Sr par rapport à l'UCC. On observe également un appauvrissement des MES en Ba pour la Garonne ($\alpha_{Ba} = 1,26$). Ceci confirme la grande solubilité de ces éléments lors de l'altération chimique des roches primaires et secondaires. D'autre part, les fortes valeurs de α_{Ca} (de 1,12 à 4,27 ; Tableau 4-2) semblent indiquer que les rivières considérées dans cette étude sont peu ou pas sursaturées par rapport à

¹ CIA = $Al_2O_3 / [Al_2O_3 + K_2O + Na_2O + CaO^*]100$; CaO* représentant CaO associé à la fraction silicatée de l'échantillon.

² WI = $\Sigma(Si + Al + Fe) / \Sigma(Ca + K + Mg + Na)$.

la calcite et, par conséquent, que les phases carbonatées sont peu représentées dans les MES transportées par ces rivières. En effet, des rivières dont les eaux sont sursaturées par rapport à la calcite, comme par exemple la Seine, montrent des α_{Ca} inférieurs à 1 (Gaillardet et al., 1999). Par opposition à α_{Ca} , α_{Mg} montre toujours des valeurs inférieures à 1, pouvant indiquer une moindre mobilité de cet élément dans les roches primaires et secondaires à l'origine des MES étudiées.

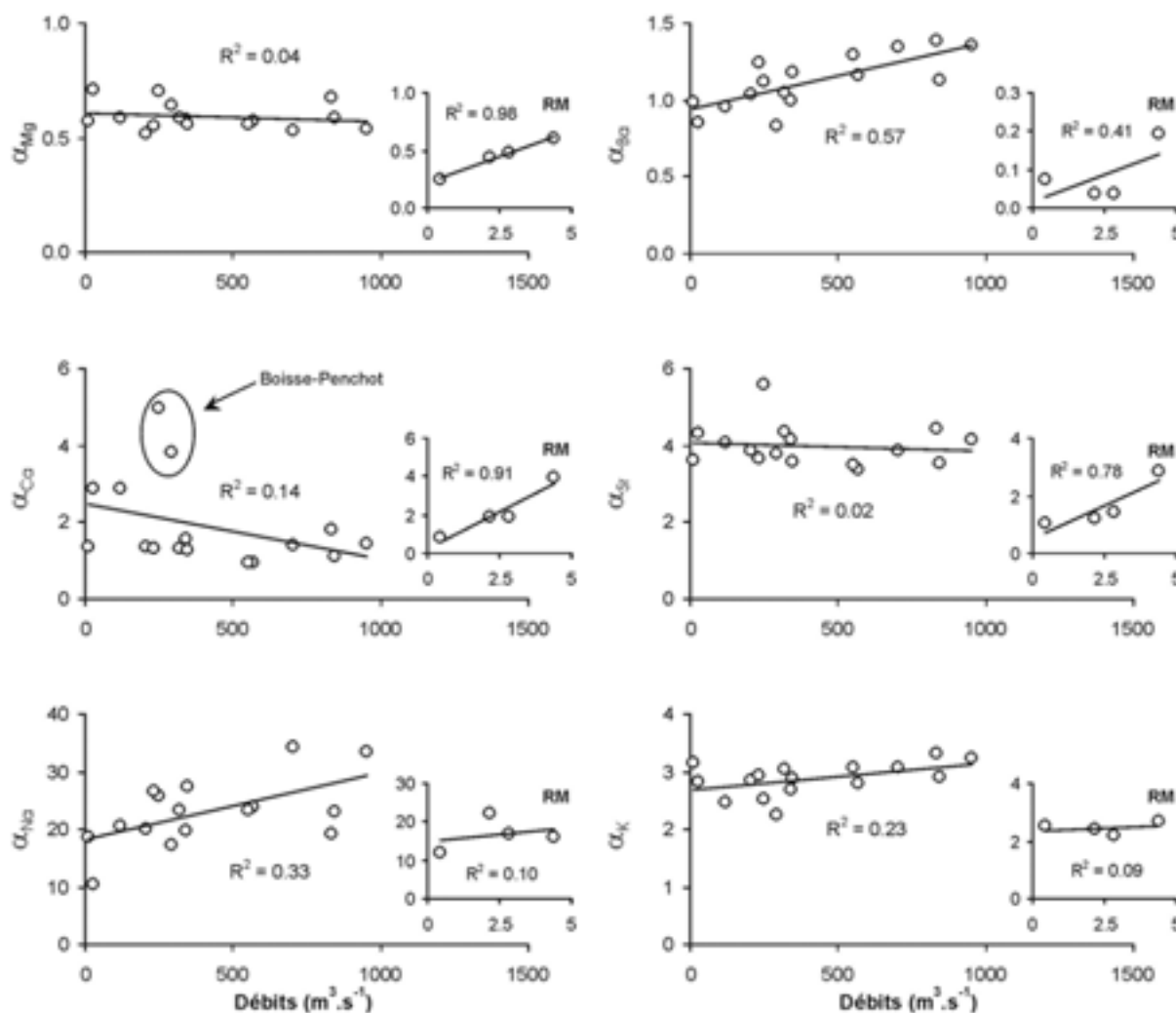


Figure 4-4 : Indices élémentaires d'altération (α_i) en fonction du débit pour le Lot, le Célé, la Garonne et le Riou-Mort (montré pour chaque indice dans un diagramme individuel).

L'intensité des débits des rivières étant en partie le reflet de l'intensité du ruissellement subit par les sols, nous avons exploré les relations entre les indices élémentaires d'altération et les débits (Figure 4-4). Pour le Lot, le Célé et la Garonne, ces deux paramètres ne montrent pas de corrélation significative ; α_{Ba} fait exception à cette observation générale, en étant

faiblement corrélé au débit. Le Riou-Mort apparaît se comporter comme les autres sites pour Na et K, mais montre une corrélation positive avec le débit pour Ca, Mg, Sr et dans une moindre mesure Ba. Cette corrélation positive suggère la dilution d'une source ponctuelle de Ca, Mg et Sr avec l'augmentation des débits. Le traitement des eaux de nappes et de ruissellement (i.e. neutralisation) des terrils miniers drainés par le Riou-Mort nécessite l'addition de phases carbonatées (cf. Chap. 5 ; § 5.2.1. iii). Ainsi, il est probable que la solubilisation d'une grande quantité de Ca, Mg et Sr associé, issus de la dissolution de ces carbonates, modifie la signature d'altération naturelle de cet affluent du Lot.

La corrélation positive de α_{Ba} avec le débit (Figure 4-4) suggère également la dilution d'une source ponctuelle de Ba par des apports du bassin versant du Riou-Mort et du Lot, peu ou pas enrichis en Ba. De plus, les faibles valeurs de α_{Ba} concernant les MES de la partie Lot, en particulier pour le Riou-Mort ($\alpha_{Ba} = 0,06$) et Cajarc ($\alpha_{Ba} = 0,68$) sont observées (Tableau 4-2), indiquant un enrichissement très important par rapport à l'UCC. En effet, les concentrations moyennes du Riou-Mort sont élevées (8354 ppm ; Tableau 4-1) et peuvent atteindre $\sim 13\ 000$ ppm (Annexe 2). Ces fortes concentrations en Ba du Riou-Mort semblent trouver leur origine dans le drainage par un de ses affluents (Riou-Viou) d'un filon de barytine ($BaSO_4$) présent au sein d'une formation granitique (gisement de Valzergues ; BRGM, 1978). De plus, venant s'ajouter à l'altération directe du filon de barytine, les produits de l'altération des granites (phosphates secondaires) très insolubles peuvent incorporer des éléments à numéro atomique élevé, incluant Ba mais aussi Pb (De Oliveira et Imbernon, 1998 ; Taunton et al., 2000), favorisant ainsi leur transport dans la phase particulaire. La valeur plus élevée de α_{Ba} caractérisant les MES en aval de la confluence Riou-Mort/Lot, (site de Cajarc), sont le reflet de la dilution des eaux du Riou-Mort par les eaux du Lot amont (Boisse-Penchat) caractérisées par des concentrations en Ba identiques à celle de l'UCC ($\alpha_{Ba} = 0,99$; Tableau 4-2).

Les α_i étant définis comme des indicateurs de l'intensité de l'altération des roches d'où sont issus les MES, nous avons étudié les relations entre les α_i (en particulier α_{Na} , pris comme exemple représentatif de l'intensité de l'altération) et la quantité de particules transportées par le système Lot-Garonne. McLennan (1993) et Gaillardet et al. (1999) ont rapporté une corrélation inverse entre la quantité et l'intensité (représentée par la valeur de α_{Na}) des MES transportées pour un grand nombre de grandes rivières mondiales. Une telle corrélation inverse rend compte du fait que plus l'érosion physique est active, moins les réactions chimiques d'altération sont intenses. Cette relation peut être également expliquée par un modèle conceptuel qui postule que, à l'échelle des grands systèmes fluviaux, l'altération des

continents agit dans des conditions d'état stationnaire (Gaillardet et al., 1999). Cette assumption suppose que la quantité de sédiment qui est produite dans un bassin versant par unité de temps est égale à la quantité de sédiment qui est transporté par la rivière. D'un point de vue géochimique, elle implique qu'un équilibre existe entre les solutés, produits continuellement par l'altération chimique, et les solides qui sont arrachés aux sols. Dans le système Lot-Garonne, une corrélation positive est observée entre α_{Na} et la concentration en MES (Figure 4-5). Interprétée suivant le modèle conceptuel exposé ci-dessus, cette faible corrélation positive suggère que le système Lot-Garonne exporte plus de sédiment que le laissaient prévoir ses indices d'altération. Le système fluvial Lot-Garonne ne peut donc être complètement décrit par un modèle d'altération à l'état stationnaire. En effet, le concept d'érosion à l'état stationnaire apparaît uniquement valable pour décrire des grands systèmes fluviaux intégrant de larges surfaces continentales (e.g. Amazone, Nil, Zaïre), ce qui a pour conséquence un lissage de la variabilité de la composition géochimique des MES et, par conséquent, une réduction de l'influence de la lithologie sur le calcul des α_i .

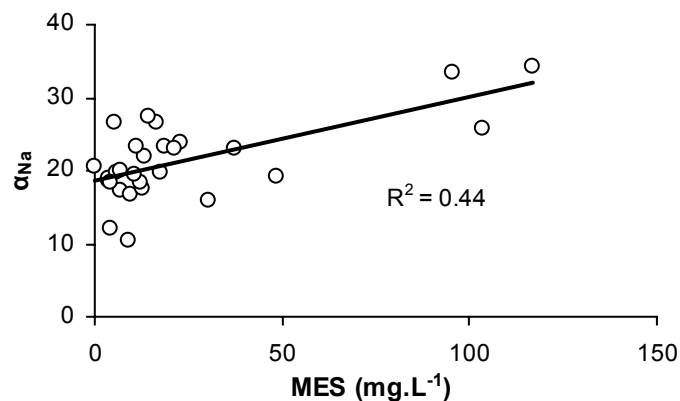


Figure 4-5 : Relation entre α_{Na} et les concentrations en MES dans le système fluvial Lot-Garonne.

Les particules transportées par les rivières dérivant de l'altération des sols, il est attendu que leur indice d'altération reflète la distribution globale de ces sols et des zones majeures d'altération (Curtis, 1990) et par conséquent le climat. Les valeurs de α_{Na} observées pour le Riou-Mort et le Célé (13,1 et 16, respectivement ; Tableau 4-2) sont en accord avec les valeurs typiques des rivières de l'Europe de l'ouest (10-15 ; Loire, Seine) rapportées par Gaillardet et al., (1999), indiquant une minéralogie des sols dominée par des argiles secondaires d'altération (illite et smectite). Par contre, si l'on suit toujours la classification

établie par Gaillardet et al., (1999), les valeurs de α_{Na} proches de 20 des MES du Lot et de la Garonne (Tableau 4-2) classent ces deux rivières comme des rivières de régions tropicales humides (e.g. Xijiang, Niger, Honga, Congo) pour lesquelles les sols sont dominés par la kaolinite et les oxyhydroxydes de fer. De plus, ces auteurs rapportent une valeur de α_{Na} pour la Garonne (10-15) très inférieure à celles calculées dans notre étude (26,5 et 24,9 pour Port-Ste-Marie et La Réole, respectivement ; Tableau 4-2). Ces valeurs « excessives » de α_{Na} pour deux rivières de climat tempéré, semblent pouvoir s'expliquer par la présence dans leur bassin versant de formations permienes. Sur le plan climatique, ces formations ont été mises en place alors que l'essentiel du domaine hercynien d'Europe occidentale se trouvait en position intertropicale ; le climat était dans l'ensemble chaud et favorable à la latéritisation, donnant de puissantes séries détritiques continentales rouges. Ces latérites, dont les minéraux secondaires dominant sont typiquement la kaolinite et les oxydes de Fe (i.e. goéteite et hématite ; Braun et al., 1998), sont très appauvries en éléments les plus solubles (i.e. Na, K) et par conséquent présentant des α_{Na} élevés (Gaillardet et al., 1999). Nous avons pu notamment identifier les formations permienes latéritiques drainées par le Lot et le Tarn qui contribuent significativement à la charge en MES de la Garonne :

- *Pour le Lot* : Le Lot au niveau d'Espalion (BRGM, 1978). D'autre part, le Dourdou, un des affluents du Lot (en amont de Boisse-Penchot) draine des formations presque exclusivement permienes (BRGM, 1978). Ainsi, lors de nos prélèvements ponctuels d'eau et de MES, nous avons pu échantillonner à Boisse-Penchot une crue de ce petit affluent (mai 2001), dont les eaux montraient une couleur rouge-ocre caractéristique d'une forte concentration en particules riches en oxydes de Fe.

- *Pour la Garonne* : Les apports permienes proviennent d'un de ses affluents, le Tarn, qui draine des formations de type latérite au niveau de St Affrique (formation des « Rougiers de Camarés » ; BRGM, 1980).

Les apports détritiques et donc la signature géochimique des rivières de la taille du Lot et de la Garonne dépendent des variations hydrologiques, qui elles-mêmes sont fonction des variations climatiques (i.e. pluviosité) à l'échelle des bassins versants de leurs affluents. Ainsi, la différence entre le α_{Na} moyen pour la Garonne calculé par Gaillardet et al. (1999), et notre propre calcul peut être expliqué par l'utilisation par ces auteurs de données résultant d'un échantillonnage n'intégrant pas les apports permienes du Tarn due à des situations hydrologiques et climatiques particulières (e.g. crue importante de la Garonne amont diluant les apports du Tarn). D'autre part, l'augmentation de l'altération de ces formations permienes avec l'augmentation du ruissellement pourrait expliquer en partie la tendance

positive de la corrélation entre α_{Na} et débits (Figure 4-5).

iii. Relation entre les indices d'altération

La Figure 4-6 présente les relations entre α_K , α_{Ba} , α_{Ca} et α_{Na} . Dans cette figure, les indices d'altération concernant nos sites de prélèvement sont comparés aux α_i de grandes rivières mondiales (Gaillardet et al., 1999). Ces auteurs ont montré une corrélation positive entre α_{Na} et α_K (Figure 4-6a) et entre α_{Na} et α_{Ba} (Figure 4-6b) confirmant que ces indices donnent des informations consistantes sur la maturité des particules transportées par les rivières ; la variabilité de chaque indice reflétant la mobilité du cation correspondant.

Les α_K , α_{Ba} et α_{Na} des MES du système fluvial Lot-Garonne sont également corrélés positivement (Figure 4-6). Les α_K montrent des valeurs supérieures à toutes les autres rivières mondiales présentées dans la Figure 4-6, à l'exception du Niger, indiquant des intensités d'altération importantes et supérieures en Garonne comparées au Lot. α_{Na} et α_{Ba} sont étroitement corrélés ($R^2 = 0,99$ et $0,85$; Figure 4-6b) pour les MES du système fluvial Lot-Garonne, mais montrent deux pentes distinctes. La pente la plus forte est portée par les points correspondant aux sites du Lot aval (après sa confluence avec le Riou-Mort) et du Riou-Mort, et met en évidence l'influence des forts apports en baryum de cet affluent. Le rapprochement progressif des points correspondant aux sites en aval de la confluence Riou-Mort/Lot vers la droite de régression linéaire portée par les sites de la Garonne et du Célé, reflète la dilution progressive des particules amenées au Lot par le Riou-Mort par celles du Lot. Les flux annuels de MES pour le Riou-Mort et le Lot à Temple (i.e. $0,034$ et $0,893 \text{ Mt.an}^{-1}$, respectivement), calculés à partir de la base de données journalières de concentrations en MES de 2001, indiquent une dilution moyenne des particules du Riou-Mort par les eaux du Lot de 25. D'autre part, en utilisant les concentrations moyennes en Ba dans le Riou-Mort et à Temple (Tableau 4-1) et cette dilution, nous estimons qu'en moyenne, 50 % de Ba apporté à Temple proviennent du Riou-Mort.

Les relations entre α_{Na} et α_{Ca} (Figure 4-6c) apparaissent plus compliquées : les rivières aux particules non carbonatées (Niger, Xijiang, Da) montrent grossièrement une corrélation positive, alors que les rivières dont les eaux sont proches ou au-dessus de la saturation avec la calcite (Mackenzie, Red Arctic et Seine) s'organisent suivant une ligne horizontale (Gaillardet et al., 1999). Les MES du système Lot-Garonne se situent entre ces deux pôles, avec pour le Lot une migration vers le pôle « calcique » d'amont en aval (Figure 4-6c). Cette position intermédiaire peut s'expliquer : (1) par le fait que les eaux du Lot soient sous-saturées par rapport à la calcite (coefficient de saturation moyen égal à $0,62$; Etchanchu, 1988) ; et (2)

bien que les eaux de la Garonne soient proche de l'équilibre par rapport à la calcite (coefficient de saturation moyen égal à 1,09 ; Etchanchu, 1988), ses MES ne contiennent en moyenne que peu de calcite (6-8 % ; Etcheber, 1986). De plus, aucune relation claire n'a pu être mise en évidence entre α_{Na} et α_{Mg} . Ainsi, il apparaît que les relations entre ces différents indices soient masquées par la présence de carbonates (même en faible quantité) dans les MES de la Garonne.

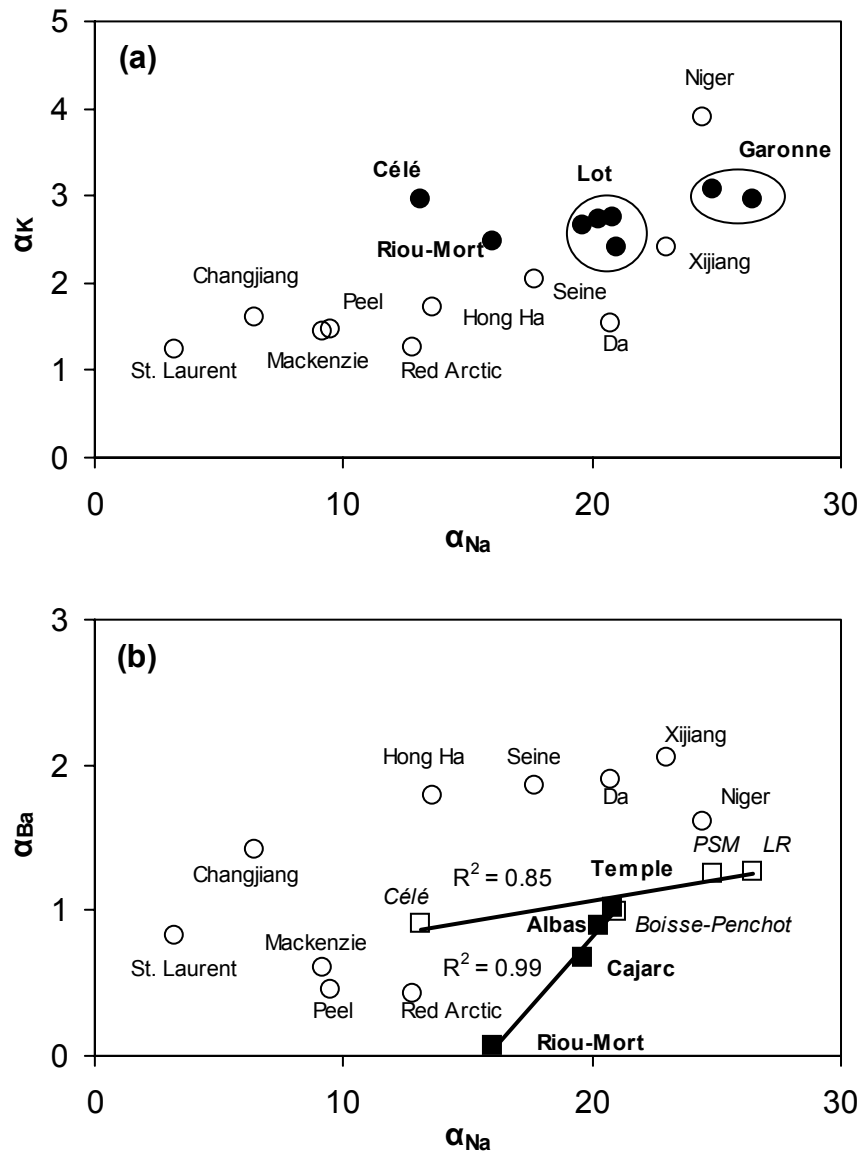


Figure 4-6 : Relations entre α_{Na} et α_K (a), α_{Na} et α_{Ba} (b) et entre α_{Na} et α_{Ca} (c) pour le système fluvial Lot-Garonne (la présente étude) et pour d'autres rivières mondiales (données de Gaillardet et al., 1999).

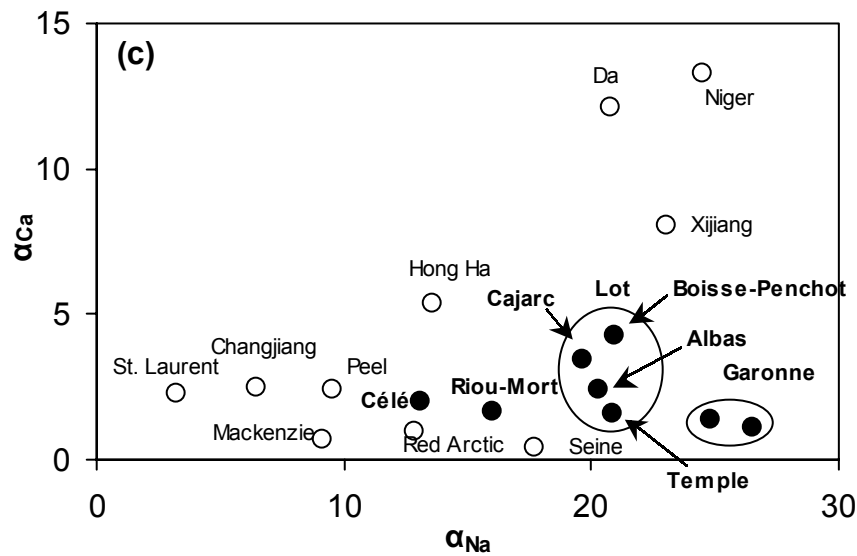


Figure 4-6 (suite).

4.4. LES TERRES RARES DANS LE SYSTÈME LOT-GARONNE

Comme pour les éléments majeurs, les terres rares (TR) transportées par les rivières sont principalement issues de l'altération des roches primaires et des sols. Un grand nombre d'études se sont attachées à décrire le comportement des TR dans les eaux de rivières, aussi bien dans la phase dissoute que particulaire (e.g. Goldstein et Jacobsen, 1988 ; Elderfield et al., 1990 ; Dupré et al., 1996 ; Gaillardet et al., 1997 ; Yang et al., 2002). La plupart de ces études ont pour objet les plus grandes rivières mondiales (e.g. Changjiang, Huanghe, Amazone, Mississipi) mais peu se sont intéressées à des rivières de plus modestes tailles, tel que le Lot et la Garonne.

Les processus physico-chimiques d'altération qui participent à la transformation de la roche et qui conduisent, d'une part, à la production *in situ* des éléments détritiques du sol et, d'autre part, à la dissolution et à la mobilisation des terres rares ont eux aussi été largement étudiés (e.g. Nesbitt et Markovics, 1997 ; Steinmann et Stille, 1997 ; Braun et al., 1998 ; Aubert et al., 2001). Il ressort de ces études que la mobilité des TR, qui sont des éléments considérés comme relativement immobiles, est principalement contrôlée par les conditions d'altération (i.e. le climat) et par la stabilité des minéraux primaires portant les TR.

L'objectif de cette partie est d'étudier l'origine et le comportement des TR transportées dans la phase particulaire du système Lot-Garonne.

4.4.1. Généralités

Les terres rares définissent un groupe de quinze éléments chimiques (La à Lu) aux numéros atomiques compris entre 57 et 71. Elles ont la particularité d'occuper la sous-couche électronique 4f, avec une configuration électronique de type $[Xe]6s^24f^x$. Elles perdent facilement les deux électrons de la couche *s* et l'électron externe de la couche *f*, qui ont des énergies d'ionisation faibles, accusant ainsi un déficit de charge de +3. Les TR sont caractérisées par des propriétés chimiques voisines ; elles sont trivalentes et leur structure électronique ne diffère que par le nombre d'électrons occupant la couche *f*. Les teneurs en TR des échantillons de roches et des matières transportées par les rivières varient beaucoup en fonction de leur numéro atomique : lorsque le numéro atomique augmente, l'abondance diminue. De plus, les TR de numéro atomique pair (plus stable) sont plus abondantes que celles de numéro atomique impair (Loi de Oddo-Harkins ; Piper, 1974). Ces variations « pair-impair » de concentrations des TR dans les matériaux naturels rendent difficile la comparaison entre plusieurs échantillons et peuvent être atténuées en normalisant les échantillons à un standard donné (e.g. Chondrites, NASC¹, UCC²).

La principale différence entre les TR est que leur rayon ionique diminue régulièrement avec la masse atomique, car la charge nucléaire est de plus en plus masquée par les électrons qui remplissent la couche *f*. Ces variations de rayon ionique modifie la capacité des TR à se substituer à d'autres éléments dans les minéraux, induisant un fractionnement entre les TR légères (TRLg : La-Sm) et les TR lourdes (TRLd : Gd-Lu). Cependant, en raison de leur structure électronique particulière, deux éléments des TR, Ce et Eu, peuvent changer de valence en fonction des conditions d'oxydo-réduction régnant dans le milieu, alors que toutes les autres TR sont strictement trivalentes. Le cérium (Ce), avec une configuration électronique $[Xe]6s^24f^15d^1$ peut perdre 4 électrons (les trois mêmes électrons que les autres TR plus l'électron de la couche *d*) et peut ainsi prendre la valence IV (Ce^{4+} , forme insoluble) sous des conditions fortement oxydantes (Murray et al., 1991). L'euporium (Eu), avec une structure électronique $[Xe]6s^24f^7$ à une couche 4f stabilisée par son semi-remplissage et l'énergie nécessaire pour arracher l'électron de la couche externe du niveau 4f est supérieure à celle des autres TR ; il peut ainsi se trouver sous forme d'ion divalent (Eu^{2+}) sous des conditions réductrices, dont le rayon ionique plus grand entraîne le fractionnement par rapport au reste de la série (de Baar et al., 1985). Les comportements spécifiques de Ce et Eu se traduisent par

¹ NASC : North American Shale Composite

² UCC : Upper Continental Crust

des anomalies positives (excès) ou négatives (déficits) de ces deux éléments dans les courbes de distribution. Pour quantifier l'intensité de ces anomalies (i.e. le fractionnement) de Ce et Eu par rapport au reste de la série des TR, on compare la concentration mesurée dans l'échantillon avec la concentration de l'élément s'il n'était que sous sa forme trivalente. Ces anomalies, notée Eu/Eu^* (Taylor et McLennan, 1988) et Ce/Ce^* (de Baar et al., 1988 ; Goldstein et Jacobsen, 1988) sont définies comme suit :

$$Eu/Eu^* = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{1/2} \quad (7)$$

$$Ce/Ce^* = 3Ce_N / (2La_N + Nd_N) \quad (8)$$

où Eu_N et Ce_N sont les teneurs en Eu et Ce mesurées et normalisées ; Eu^* et Ce^* sont les teneurs obtenues par interpolation entre les valeurs normalisées de Sm et Gd d'une part et entre La et Nd d'autre part. On appellera anomalie positive toute valeur de Eu/Eu^* ou $Ce/Ce^* > 1$, et anomalie négative toute valeur < 1 .

4.4.2. Fractionnement et phases porteuses

i. Concentrations en terres rares

Le Tableau 4-3 présente les concentrations moyennes en TR des MES de nos huit sites de prélèvements. Les concentrations pour chacun des prélèvements mensuels et pour chaque site sont reportées dans l'Annexe 3. Les valeurs moyennes en P, Y, Zr, Ti et Th sont également présentées dans ce tableau car ces éléments entrent majoritairement dans la constitution de minéraux accessoires reconnu comme porteurs privilégiés des TR (Braun et al., 1998).

Les MES du système Lot-Garonne montrent une relative homogénéité dans leur contenu en TR, avec ΣTR variant de 168 (Célé) à 238 ppm (Lot amont). Les concentrations en Th (10,1-13,9 ppm), Y (25,3-33,0 ppm), Zr (143-172 ppm) et Ti (0,34-0,50 ppm) sont également assez homogènes sur l'ensemble des sites. Le phosphore est plus variable, avec des concentrations moyennes fortes pour le Riou-Mort (1853 ppm), comparée aux autres sites, et qui diminuent régulièrement vers l'aval après la confluence avec le Lot par dilution des particules du Riou-Mort par celles du Lot.

(ppm)	BP	Cabrerets	Viviez	Cajarc	Albas	Temple	PSM	LR
	(Lot amont)	(Célé)	(Riou-Mort)		(Lot)		(Garonne)	
La	52,8	36,6	37,4	48,8	48,3	45,5	40,1	41,7
Ce	101	70,5	69,9	93,8	92,3	87,9	76,6	80,2
Pr	11,6	8,1	8,3	10,9	10,8	10,1	8,9	9,3
Nd	42,6	30,4	30,8	40,0	39,8	38,0	33,3	34,6
Sm	8,2	5,8	5,9	7,8	7,7	7,2	6,4	6,7
Eu	1,7	1,2	2,0	1,7	1,7	1,6	1,4	1,4
Gd	6,6	4,7	5,2	6,5	6,5	6,1	5,4	5,5
Tb	1,0	0,77	0,82	1,0	1,0	0,96	0,89	0,92
Dy	5,6	4,3	4,4	5,5	5,5	5,2	4,9	5,0
Ho	1,1	0,88	0,89	1,2	1,1	1,0	0,99	1,05
Er	2,8	2,2	2,3	2,9	2,9	2,7	2,6	2,8
Tm	0,48	0,38	0,37	0,45	0,48	0,45	0,43	0,45
Yb	2,6	2,0	2,0	2,5	2,7	2,5	2,4	2,5
Lu	0,42	0,33	0,33	0,42	0,43	0,41	0,39	0,41
ΣTR	238	168	171	223	221	210	185	192
P	676	883	1850	948	850	763	567	550
Th	13,9	11,1	10,1	13,8	13,6	13,5	12,4	12,9
Y	33,0	25,3	28,9	31,8	31,8	30,9	28,6	29,7
Zr	172	145	132	162	160	155	143	169
Ti	0,48	0,38	0,34	0,47	0,49	0,49	0,48	0,5

Tableau 4-3 : Concentration moyennes (n=4 ; n=2 pour le Célé et le Lot amont ; ppm) en terres rares et autres éléments en traces des MES du système Lot-Garonne. BP : Boisse-Penhot ; PSM : Port-Ste-Marie ; LR : La Réole.

Deux sources peuvent être à l'origine des fortes teneurs en P des MES du Riou-Mort : (1) l'altération de roches plutoniques (granite) mobilisant des phases minérales phosphatées primaires, de type apatite, et secondaires responsables de l'enrichissement en Ba des MES du Riou-Mort (cf. § 4.3.2.ii), et/ou (2) le drainage par le Riou-Mort du bassin houiller de Decazeville (cf. Chap. 2). Nous avons calculé le rapport Ba/P pour tenter de différencier ces deux sources potentielles. Les résultats montrent des valeurs de Ba/P hétérogènes allant de 1,9 à 7,8 ; la plus faible valeur de ce rapport étant caractéristique des valeurs de Ba/P (0,33-2) calculées pour différents charbons mondiaux à partir des données de Swaine (1990). D'autre part, la confrontation entre Ba/P et les concentrations en soufre total (Figure 4-7) montrent une corrélation positive nette ($R^2 = 0,998$) entre les fortes valeurs de ce rapport et le contenu en soufre des MES du Riou-Mort, alors que la plus faible valeur de Ba/P (associée à une concentration élevée en S) est clairement exclue de cette corrélation.

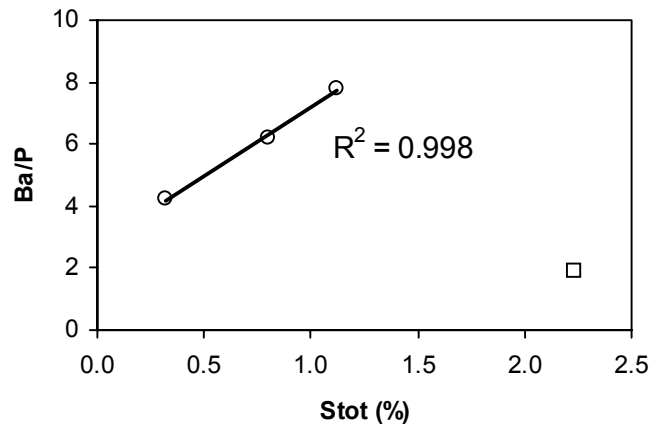


Figure 4-7 : Relation entre les concentrations en soufre total (%) et Ba/P dans les MES du Riou-Mort, identifiant deux sources de phosphore (voir explications dans le texte).

Ainsi, deux sources de phosphore sont clairement identifiées : (1) une source provenant du bassin houiller de Decazeville, caractérisée par des fortes concentrations en soufre (sans doute issues de l'altération des terrils miniers drainés par le Riou-Mort) et un rapport Ba/P faible typique des charbons ; (2) une source provenant de l'altération de roches plutoniques riche en barytine, caractérisée par de moindres teneurs en soufre et des rapports Ba/P élevés, et amenée au Riou-Mort par l'intermédiaire d'un de ses affluents (i.e. Riou-Viou).

ii. Normalisation et fractionnement

(ppm)	Chondrites ^a	NASC ^b	UCC ^c
La	0,3	32	30
Ce	0,84	73	64
Pr	0,12	7,9	7,1
Nd	0,58	33	26
Sm	0,21	5,7	4,5
Eu	0,074	1,24	0,88
Gd	0,3	5,2	3,8
Tb	0,049	0,85	0,64
Dy	0,31	5,8	3,5
Ho	0,073	1,04	0,8
Er	0,21	3,4	2,3
Tm	0,033	0,5	0,33
Yb	0,2	3,1	2,2
Lu	0,031	0,48	0,32

Tableau 4-4 : Concentrations en terre rares (ppm) utilisées pour la normalisation des concentrations en TR de nos échantillons. a : Nance et Taylor, 1976 ; b : McLennan et al., 1980 ; c : Taylor et McLennan, 1985.

Les concentrations en TR de nos échantillons ont été normalisées par rapport aux chondrites, au NASC, et à l'UCC. Les concentrations utilisées pour ces normalisations sont présentées dans le Tableau 4-4.

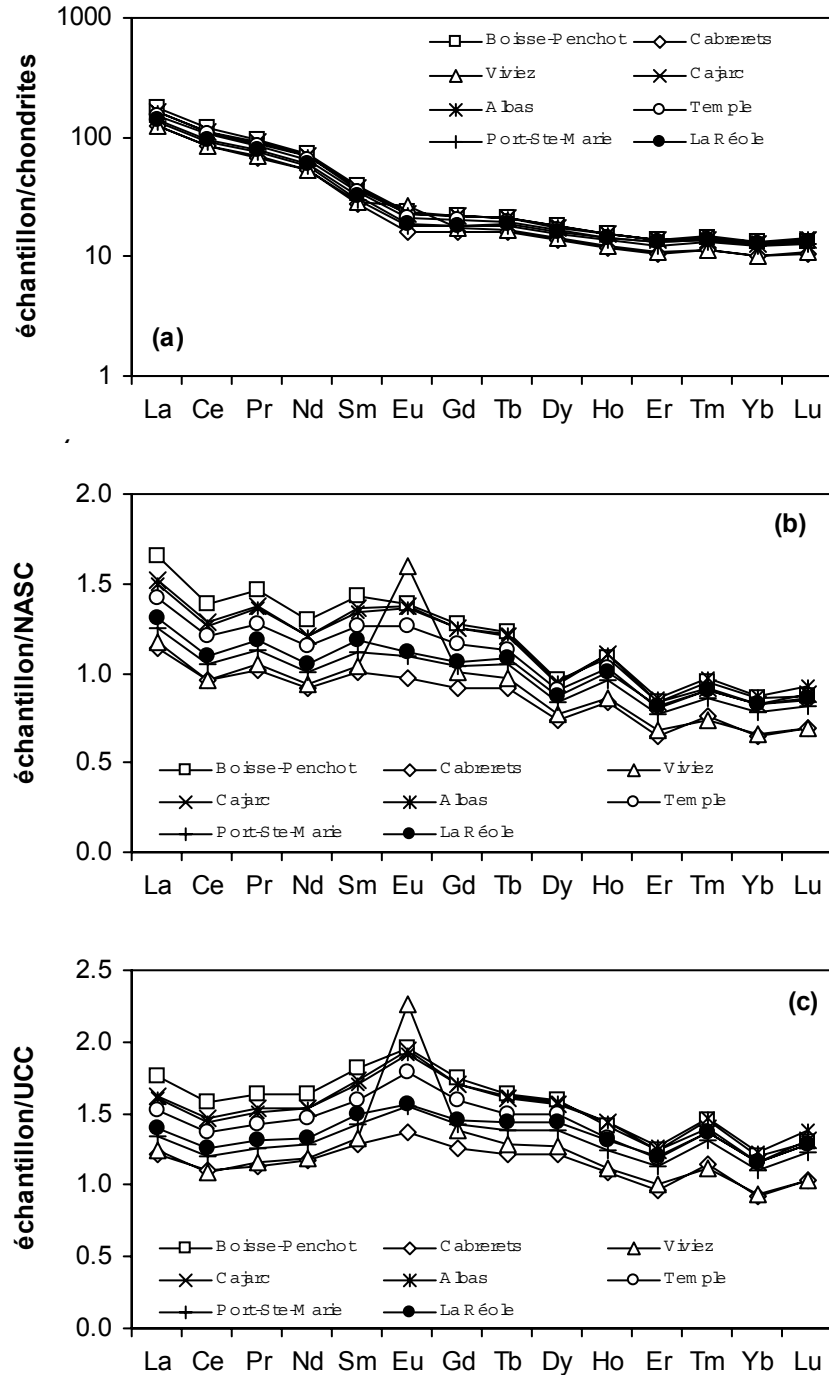


Figure 4-8 : Diagrammes de distribution des TR normalisées aux chondrites (a), au NASC (b) et à l'UCC (c). Les normalisations aux chondrites et au NASC sont caractérisées par un appauvrissement en TR lourdes ; la normalisation à l'UCC montre un enrichissement en TR moyennes.

Les diagrammes de distributions normalisées sont présentés dans la Figure 4-8. La distribution des TR normalisées aux **chondrites** (Figure 4-8a) montre une allure identique pour tous les sites, et est caractérisée par un appauvrissement en TR_{Ld} avec de faibles anomalies négatives en Ce et Eu pour tous les sites, à l'exception du Riou-Mort qui montre une légère anomalie positive en Eu. Les valeurs moyennes de Ce/Ce* sont comprises entre 0,82 et 0,85 et autour de 0,80 pour Eu/Eu* pour tous les sites, excepté le Riou-Mort dont le rapport Eu/Eu* moyen atteint 1,23 (Tableau 4-5). Cette distribution globale est similaire à celle rapportée par Yang et al. (2002) pour des sédiments de surface non pollués de deux grandes rivières chinoises (Changjiang et Huanghe). L'allure de cette distribution normalisée aux chondrites, ainsi que la valeur de 0,80 pour Eu/Eu*, sont typiques des roches sédimentaires dont la composition moyenne est représentée par le NASC (Eu/Eu* = 0,7 ; McLennan et al., 1980). Toutefois, la distribution des TR normalisées au NASC (Figure 4-8b) est caractérisée par un enrichissement en TR_{Lg} (excepté le Riou-Mort et le Célé) et par un appauvrissement en TR_{Ld} avec des rapports (La/Yb)_{NASC} moyens de 1,37 (Lot) et 1,21 (Garonne). En comparaison, la distribution correspondant à la normalisation à l'UCC (Figure 4-8c) est plus linéaire et montre une forme convexe exprimant un enrichissement en Terres Rares Moyennes (TRM ; de Sm à Dy) ; cet enrichissement étant plus important pour le Lot que pour la Garonne. Les valeurs moyennes normalisées de (La/Yb)_{UCC} sont de 1,80 et 1,59 pour le Lot et la Garonne, respectivement.

	(Ce/Ce*) _{chond.}	(Eu/Eu*) _{chond.}	(Ce/Ce*) _{NASC}	(Eu/Eu*) _{NASC}	(Ce/Ce*) _{UCC}	(Eu/Eu*) _{UCC}
Boisse-Penchat	0,85	0,79	0,90	1,03	0,92	1,10
Cabrerets	0,85	0,78	0,90	1,02	0,92	1,09
Viviez	0,82	1,23	0,88	1,59	0,89	1,70
Cajarc	0,85	0,81	0,90	1,05	0,92	1,13
Albas	0,85	0,81	0,90	1,05	0,91	1,13
Temple	0,85	0,81	0,90	1,04	0,92	1,12
Port-Ste-Marie	0,84	0,78	0,90	1,01	0,91	1,09
La Réole	0,85	0,77	0,90	0,99	0,91	1,06

Tableau 4-5 : Rapports Ce/Ce et Eu/Eu* moyens pour les différentes normalisations et pour chacun des sites de l'étude. Le Riou-Mort (Viviez) présente une nette anomalie positive en Eu pour les normalisations au NASC et à l'UCC.*

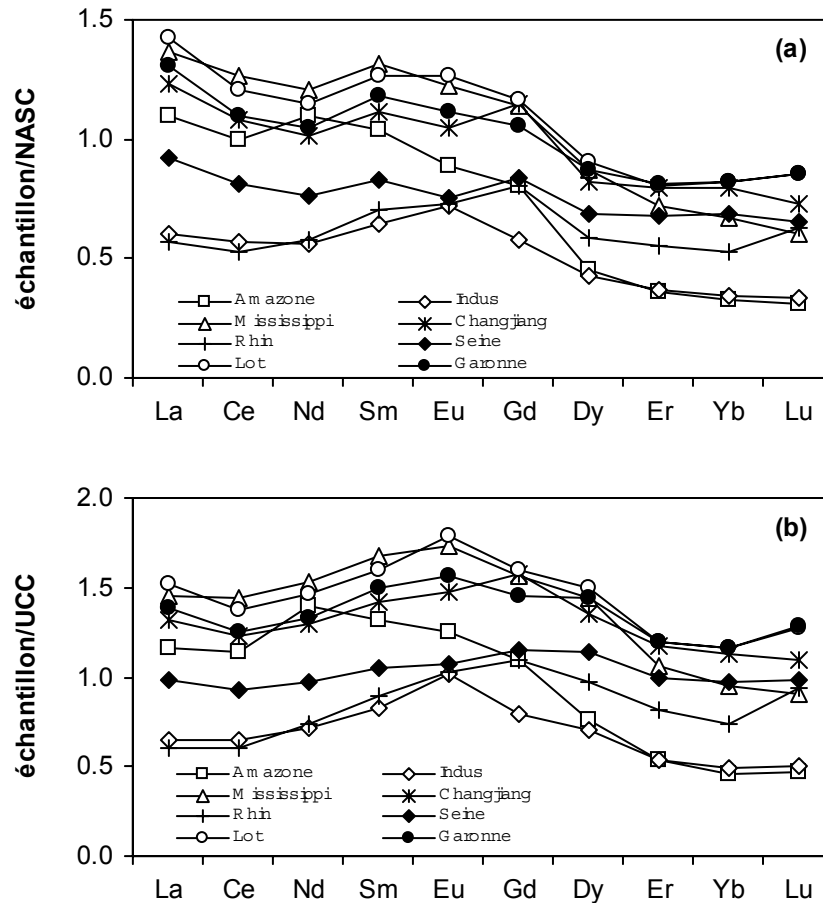


Figure 4-9 : Comparaisons des distributions en TR normalisées au NASC (a) et à l'UCC (b) entre les MES du Lot et de la Garonne et d'autres rivières mondiales. Les données concernant les rivières mondiales sont de Goldstein et Jacobsein (1988), Yang et al. (2000) pour le Chanjiang, Tricca et al. (1999) pour le Rhin et Roy et al. (1999) pour la Seine.

Les distributions normalisées du Lot (Temple) et de la Garonne (La Réole) ont été comparées à celles d'autres rivières (Figure 4-9). En terme de fractionnement, une allure typique d'enrichissement en TRlg par rapport au NASC est observée pour toutes les rivières (Figure 4-9a), avec des rapports $(La/Yb)_{NASC}$ de 3,3 (Amazone), 2,0 (Mississippi), 1,8 (Indus), 1,7 (Lot), 1,6 (Garonne), 1,5 (Changjiang), 1,3 (Seine) et 1,1 (Rhin). D'autre part, la grande variabilité des abondances absolues des TR est probablement attribuable aux variations de la minéralogie des MES de chaque rivière (Goldstein et Jacobsen, 1988), i.e. à la nature des terrains drainés. Par exemple, l'Indus, dans la partie basse de son bassin versant draine des formations évaporitiques (halite, gypse et anhydrite ; Karim et Veizer, 2000), typiquement appauvries en TR par rapport à l'UCC. La Seine, avec des MES riches en quartz (32 %) et calcite (47 %) (Roy et al., 1999) montre également des abondances en TR inférieures à l'UCC. De même, la similitude de la distribution et des valeurs de TR

normalisées du système Lot-Garonne, du Changjiang et du Mississippi peut être expliquée par des compositions minéralogiques de leurs MES semblables. En effet, les MES de ces rivières sont caractérisées par des teneurs en argiles relativement fortes [$\sim 50\%$ pour la Garonne (Etcheber, 1986) et jusqu'à 30% pour le Changjiang (Yang et al., 2002)], avec une proportion importante d'illite [i.e., 40% pour la Garonne, $>60\%$ pour le Changjiang et 24% pour le Mississippi (Potter et al., 1975)].

Le fait le plus marquant au regard des normalisations par rapport au NASC et à l'UCC est la forte anomalie positive en Eu des MES provenant du Riou-Mort (Figure 4-8), avec des rapports moyens Eu/Eu^* de 1,59 et 1,70, respectivement (Tableau 4-5). La valeur maximale calculée de cette anomalie étant de 2,11 (Figure 4-10).

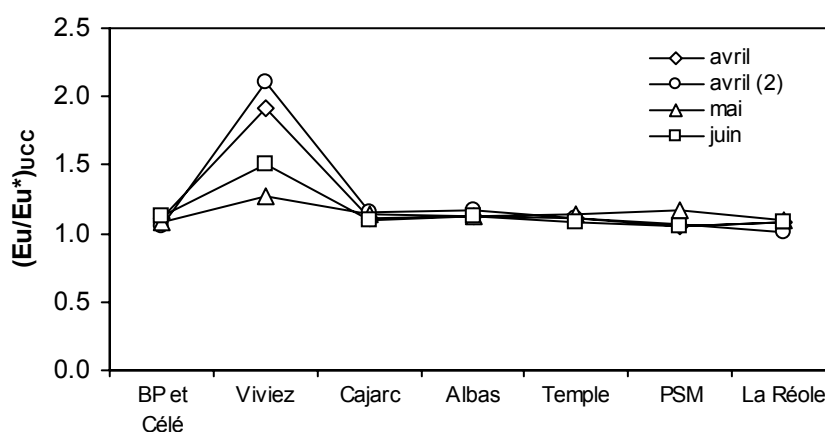


Figure 4-10 : Valeurs du rapport $(Eu/Eu^*)_{UCC}$ pour chacun des sites de prélèvements. Le Riou-Mort (Viviez) est caractérisé par une forte anomalie en Eu alors que les autres sites ne montrent aucun enrichissement en cet élément par rapport à l'UCC.

Les MES du Riou-Mort sont caractérisées par un enrichissement en TRlg (Figure 4-8) et par un rapport moyen $(La/Yb)_{NASC}$ de 1,79, qui est une valeur très proche de la valeur moyenne [i.e. $(La/Yb)_{NASC} = 1,85$] des MES des rivières mondiales calculée par Goldstein et Jacobsen (1988). Ces auteurs interprètent ces caractéristiques comme représentatives des apports terrigènes en TR provenant de larges formations cratoniques. Ainsi, les TR particulières transportées par le Riou-Mort proviennent essentiellement des produits d'altération du Massif Central qui en constituent le « bruit de fond » géochimique. Toutefois, cela ne permet pas d'expliquer le fort enrichissement en Eu des MES du Riou-Mort, qui trouve donc nécessairement son explication dans une source plus locale. Dans le paragraphe précédent concernant les éléments majeurs, nous avons identifié deux sources géochimiques

d'éléments particuliers : (1) le drainage par un affluent du Riou-Mort (i.e. Riou-Viou) de formations plutoniques (granite), et (2) le drainage par le Riou-Mort d'un bassin houiller et de terrils miniers. Dans le but de différencier ces deux sources potentielles d'Eu, nous avons calculé les rapports Eu/Eu^* typiques des granites d'une part, d'après les données de Aubert et al. (2001) et des charbons, d'autre part à partir des données de Swaine (1990). Les résultats sont présentés dans le Tableau 4-6.

	Charbons mondiaux^a	Granite^b	MES Riou-Mort
$(Eu/Eu^*)_{UCC}$	1,05-1,92	0,72	1,70

Tableau 4-6 : Valeurs moyennes des anomalies en Eu pour les charbons mondiaux, les granites et les MES du Riou-Mort, calculées à partir des données de Swaine (1990) pour les charbons (a) et de Aubert et al. (2001) pour le granite (b).

Le granite est caractérisé par une anomalie négative en Eu et son altération ne peut donc pas rendre compte de l'anomalie positive constatée dans les MES du Riou-Mort. Par contre, la valeur de cette anomalie est comprise dans l'intervalle de valeurs de Eu/Eu^* calculé pour les charbons. D'autre part, la confrontation entre Eu/Eu^* et les concentrations en COP des MES du Riou-Mort présente une corrélation positive très nette ($R^2 = 0,92$; Figure 4-11) de ces deux paramètres, indiquant le drainage des formations houillères du bassin de Decazeville comme la source de l'enrichissement en Eu du matériel particulaire transporté par le Riou-Mort.

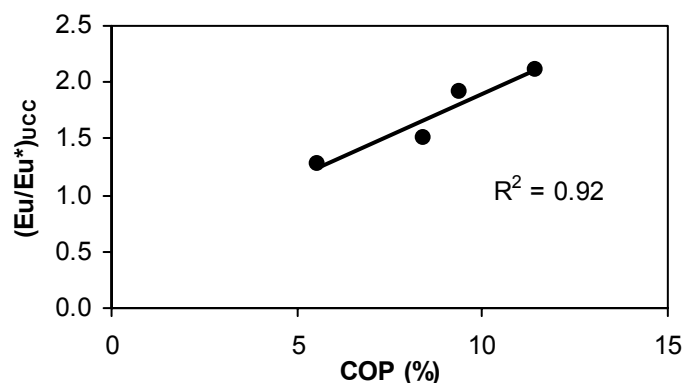


Figure 4-11 : Relation entre l'anomalie en Eu $[(Eu/Eu)^]$ calculée dans les MES du Riou-Mort et les concentrations en carbone organique particulaire (COP).*

iii. Fractions minérales porteuses des terres rares

De nombreuses études ont montré que la mobilité des TR pendant l'altération des sols était principalement contrôlée par la stabilité des minéraux primaires dans lesquelles sont présentes les TR, et en particulier les minéraux accessoires tels l'apatite [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$], le sphène [$\text{CaTi}(\text{SiO}_4)$], le xénotime [$\text{Y}(\text{SO}_4)$] et le zircon [$\text{Zr}(\text{SiO}_4)$] (e.g. Condie et al., 1995 ; Sharma et Rajamani, 2000). Nous n'avons pas pu réaliser d'analyses minéralogiques sur nos échantillons de MES, du fait des faibles masses d'échantillons recueillies. Cependant, il est raisonnable de penser que les concentrations en P, Ti, Y et Zr, qui sont respectivement les éléments majeurs des phases minérales citées ci-dessus, reflètent qualitativement les abondances de ces minéraux accessoires dans les MES (Braun et al., 1998). La Figure 4-12 présente les relations entre les abondances en TR et les concentrations en Th, P, Y, Zr, Ti et COP. Dans cette figure, nous avons choisi de représenter les abondances en TR par les concentrations en La.

Le Lanthane et Th montrent une corrélation positive ($R^2 = 0,71$; Figure 4-12a) suggérant une ou des phases minérales porteuses communes pour ces éléments, ainsi qu'un comportement géochimique similaire des TR et du Th durant l'altération et l'érosion des roches. En effet, différentes études ont montré que Th était souvent localisé dans les mêmes minéraux accessoires spécifiques que les TR dans les roches plutoniques et métamorphiques (Braun et al., 1998), dans les roches sédimentaires (e.g. McLennan et al., 1980) et dans des sédiments superficiels de rivières (Changjiang et Huanghe ; Yang et al., 2002).

L'apatite [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$] est un minéral accessoire souvent identifié comme une phase minérale porteuse de TR dans les roches sédimentaires et plutoniques (Braun et al., 1998 ; Taunton et al., 2000). De plus, d'évidentes contributions de l'apatite dans les abondances en TR des sédiments superficiels de rivières ont été documentées (Yang et al., 2002). Cependant, les MES de notre étude montrent une corrélation négative entre P et La (Figure 4-12b) suggérant que l'apatite (ou la monazite) n'est pas un réservoir significatif de TR dans les MES du système Lot-Garonne.

La Figure 4-12 montre un certain nombre de corrélations linéaires qui permettent de proposer certaines phases minérales comme porteuses des TR :

- La et Y sont positivement corrélés ($R^2 = 0,69$; Figure 4-12e) pour tous les sites, désignant le xénotime [$\text{Y}(\text{SO}_4)$] comme une des probables phases porteuses des TR.

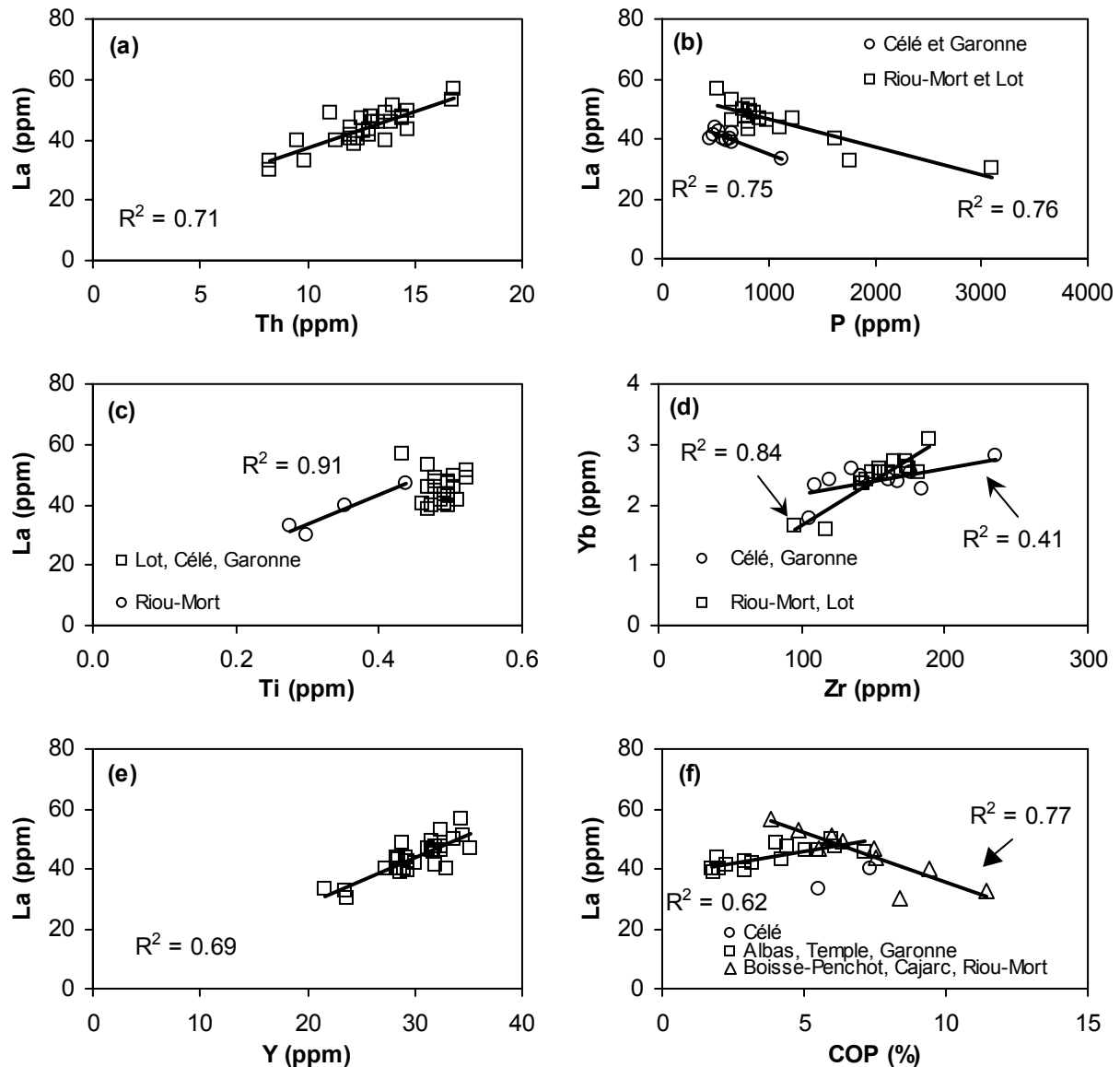


Figure 4-12 : Relations entre les abondances en terres rares (La et Yb) et les éléments associés aux minéraux lourds (a : Th ; b : P ; c : Ti ; d : Zr), Y (e) et COP (f).

- Les abondances en TRLd du Lot et du Riou-Mort sont étroitement corrélés à Zr ($R^2 = 0,84$; Figure 4-12d) ; cette corrélation est nettement moins marquée ($R^2 = 0,41$) pour le Célé et la Garonne. Ceci implique que le zircon [$Zr(SiO_4)$] doit jouer un rôle dans la composition en TR des MES du Lot et du Riou-Mort. Le zircon est un minéral enrichi en TRLd et peut ainsi modifier la composition en TR des MES (Condie, 1991). Assumant que Zr est seulement présent dans le zircon, que le zircon contient 50 % de Zr et 500 ppm de Yb (Condie, 1991), le contenu en zircon des MES du Lot et du Riou-Mort, calculé sur la base des concentrations moyennes en Zr (i.e. 161 ± 14 et 132 ± 29 ppm, respectivement), est autour de 0,03 %. Le contenu en TRLd correspondant serait d'environ 6 % de la totalité des TR. Ainsi,

bien que le zircon représente une faible fraction des phases minérales des MES, il contribuerait significativement au stockage et au transport des TR, et en particulier les TRLD par le Lot et le Riou-Mort.

- Seules les MES du Riou-Mort montrent une corrélation positive entre La et Ti ($R^2 = 0,91$; Figure 4-12c). Ceci suggère que le sphène $[CaTi(SiO_4)]$ pourrait être également une phase porteuse de TR. Ce résultat est en accord avec les travaux de Yang et al. (2002) qui estimèrent que la fraction de TR associée au sphène de sédiments de surface du Changjiang et Huanghe, pouvait contribuer jusqu'à 8 % des TR totales.

- Deux types de corrélations linéaires sont observées entre La et COP (Figure 4-12f). D'une part, une corrélation positive pour le Lot aval et la Garonne, et une négative pour le Lot amont et le Riou-Mort. La fraction organique particulaire apparaît ainsi comme une phase possiblement porteuse des TR pour le Lot aval et la Garonne, et comme un facteur de dilution de la signature en TR des MES du Lot amont et du Riou-Mort. La conclusion d'un contrôle partiel du transport des TR par la MO particulaire est compatible avec les travaux de Sholkovitz et Elderfield (1988) qui ont montré que les TR pouvaient être stabilisées et coagulées par la MO. Leleyter et al. (1999) ont également montré à partir d'extractions spécifiques séquentielles sur des MES et sédiments de rivières que les TR avaient une affinité particulière pour la MO.

En conclusion de l'étude des corrélations présentées dans la Figure 4-12, les minéraux lourds et accessoires (xenotime, zircon, sphène), bien que n'étant pas des constituants majeurs des MES, semblent contribuer aux abondances et au fractionnement des TR dans les matières fluviales transportées par les rivières du système fluvial Lot-Garonne.

Les argiles peuvent être un autre hôte majeur des TR (e.g. Condie, 1991). Les argiles représente une fraction importante de la composition minéralogique des particules transportés dans le système Lot-Garonne. Par exemple, les MES de la Garonne (La Réole) contiendraient en moyenne 50 % d'argiles (40 % d'illites, 30 % de smectites, 15 % de chlorites et 15 % de kaolinites ; les autres fractions minérales étant représentées par du quartz (20 à 30 %), de la calcite (6 à 8 %) et de feldspaths (Etcheber, 1986). La corrélation positive nette entre les TR (La) et Al ($R^2 = 0,73$; Figure 4-13) suggère que les argiles exercent un contrôle important dans le piégeage des TR ; ce contrôle étant probablement plus important que celui exercé par les minéraux lourds et accessoires, ce qui est compatible avec les résultats obtenues par (Condie, 1991) pour des shales de différents ages.

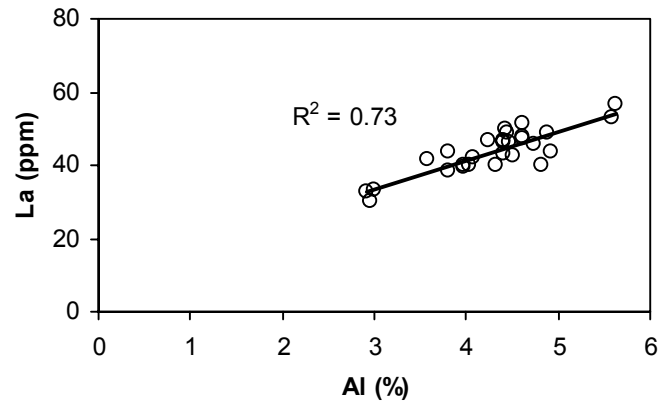


Figure 4-13 : Diagramme Al-La pour le Lot, le Célé, le Lot et la Garonne.

Enfin, les oxyhydroxydes de Fe et Mn, sont également désignés comme des phases ayant une affinité importante pour les TR (Braun et al., 1998 ; Yang et al., 2002). La caractéristique importante de la distribution des TR normalisée à l’UCC (Figure 4-8c) est un enrichissement en TRM par rapport aux TRLg et TRLd. Ce type d’enrichissement a été documenté dans une grande variété d’eaux naturelles continentales (e.g., eaux de rivières – Sholkovitz, 1995 ; Gaillardet et al., 1997 ; Négrel et al., 2000 ; eaux souterraines – Gosselin et al., 1992 ; Johannesson et al., 1996). Il est attribué aux pellicules d’oxydes de Fe et Mn qui recouvrent les particules (Robinson, 1993) et qui sont caractérisés par un enrichissement en TRM (Sholkovitz, 1995 ; Tricca et al., 1999). Ce lien entre TR et oxydes de Fe et Mn dans les MES du système Lot-Garonne est également supporté par la corrélation entre Σ TR et les concentrations totales de Fe ; les oxydes de Mn semblant jouer un rôle moins important (Figure 4-14). Dans le Riou-Mort, l’absence de corrélation entre Σ TR et Fe pourrait être expliqué par la forte contribution de Eu au Σ TR ; Eu étant transporté majoritairement dans la phase organique particulaire (Figure 4-11).

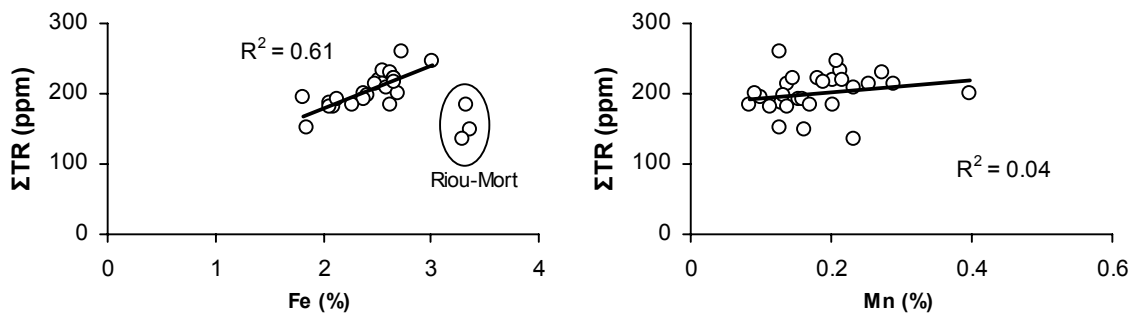


Figure 4-14 : Relation entre la concentration totale en TR (Σ TR) et la concentration totale en Fe et Mn dans le système Lot-Garonne.

Dans le but d'estimer la contribution des oxydes de Fe à l'abondance totale des TR dans les particules en suspension, nous avons utilisé les résultats des extractions ascorbate réalisées sur les MES de tous nos sites d'étude (cf. Chap. 6). Cette extraction est désignée pour extraire les oxyhydroxydes de Mn et Fe les plus réactifs (Anschutz et al., 1998 ; Anschutz et al., 2000). Toutefois, les abondances en TR dans la fraction ascorbate n'ont pas été dosées. Cependant, nous connaissons les concentrations en Th_{asc} . La relation existant entre La et Th (Figure 4-12a) nous permet d'estimer les concentrations en La à partir des concentrations en Th, en utilisant l'équation de la droite de régression linéaire suivante :

$$La = 2,46Th + 12,53 \quad (9)$$

La concentration moyenne de Th_{asc} des MES est de $2,84 \pm 0,57$ ppm, ce qui donne, à l'aide de l'équation (1), une concentration estimée de La_{asc} de 18-20 ppm. Avec une concentration moyenne totale en La de 44 ppm (Tableau 4-3), cette estimation suggère que 40-50 % des TR seraient portés par les oxyhydroxydes de Fe et Mn dans le système Lot-Garonne, ce qui ferait de cette fraction la phase porteuse majeure des TR.

4.5. CONCLUSIONS

- Les MES du Riou-Mort sont caractérisées par une forte anomalie positive en Ba (α_{Ba}) trouvant son origine dans le drainage d'un des affluents du Riou-Mort (Riou-Viou) d'une formation granitique riche en barytine.
- Les indices d'altération (α_i) indiquent une intensité d'altération inférieure pour le bassin versant de la Garonne par rapport à celui du Lot, pour un rapport de surface de 4,5 (55000 et 11840 km², respectivement).
- Le drainage des formations permienues (de type latérite) par des affluents du Lot (i.e. le Riou-Viou) et de la Garonne (i.e. le Tarn) peuvent induire des indices d'altération (α_{Na}) pour ces deux rivières identiques aux indices d'altération des rivières d'un climat tropical humide.
- La distribution et le fractionnement des TR des MES du Lot et de la Garonne sont très comparable aux signatures du Mississippi et du Changjiang vraisemblablement en raison d'une minéralogie des MES comparables (i.e. fortes proportions d'argiles, en particulier de l'illite).
- Les MES du Riou-Mort présentent une forte anomalie positive en Eu qui semble être la signature du charbon du bassin houiller de Decazeville.

- Les oxyhydroxydes de Fe et Mn contribueraient pour 40-50 % des TR totales. Les argiles sont également une phase porteuse importante pour les TR. Les minéraux lourds et accessoires (i.e. xénotime, sphène, zircon) semblent exercer un contrôle non négligeable non seulement dans les abondances mais aussi dans le fractionnement des TR. Enfin, bien que l'apatite ait été reconnue dans la littérature comme ayant une affinité pour les TR, elle ne semble pas être une phase porteuse des TR dans le système Lot-Garonne.

Notre étude sur les éléments majeurs et les terres rares est uniquement basée sur leur concentration dans la phase particulaire. Pour préciser les résultats dégagés à partir de cette étude, il serait nécessaire à l'avenir de prendre en compte de manière conjointe les phases particulaire, colloïdale et dissoute. En effet, l'étendue du fractionnement de ces éléments est déterminée par la compétition entre les surfaces des particules et des colloïdes et les ligands présents en solution (Sholkovitz, 1992).

Cette étude a également soulevé le problème de la représentativité de l'échantillonnage. Est-ce qu'un échantillonnage ponctuel des MES et/ou d'eau permet de tirer des conclusions globales sur la signature géochimique d'une rivière ? Il semblerait que non ! En effet, notre étude a montré que pour une même rivière, ici la Garonne, des indices d'altération très différents pouvaient être trouvés pour deux campagnes d'échantillonnages différentes : notre étude – $\alpha_{Na} \approx 25$; Gaillardet et al. (1999) – $\alpha_{Na} \approx 10-15$. Cette question de l'échantillonnage est sans doute moins primordiale dans le cadre d'étude concernant les grands systèmes fluviaux, tels l'Amazone, l'Indus ou le Mississippi, car ses fleuves ont tendance à « lisser » leur variabilité minéralogique et leur signature géochimique (Goldstein et Jacobsen, 1988). Par contre, la signature géochimique des matières transportées par des rivières aux bassins versants moins vastes, comme le Lot et la Garonne, va être sensible à la variabilité des apports particulaire et dissous dus à l'altération chimique et à l'érosion mécanique ; cette variabilité dépendant à la fois de la nature des terrains drainés et de la variabilité de l'hydrologie à l'échelle du bassin versant.

CHAPITRE 5

Effet de l'oxydation des phases sulfurées sur le transport des ETM dissous

5.1. INTRODUCTION.....	191
5.2. COMPORTEMENTS DES ETM DISSOUS.....	192
5.2.1. Caractéristiques des eaux de surface	192
<i>i. Paramètres physico-chimiques.....</i>	<i>192</i>
<i>ii. Nutriments et carbone organique dissous</i>	<i>194</i>
<i>iii. Chlore, sulfate et alcalinité</i>	<i>197</i>
5.2.2. ETM dissous et phases porteuses	202
<i>i. Concentrations moyennes</i>	<i>202</i>
<i>ii. ETM dissous dans le Riou-Mort.....</i>	<i>202</i>
<i>iii. ETM dissous dans le Lot et la Garonne</i>	<i>210</i>
5.2.3. Oxydation de la pyrite et transport des ETM associés	213
<i>i. Taux d'oxydation de la pyrite</i>	<i>213</i>
<i>ii. Flux métalliques associés à l'oxydation de la pyrite</i>	<i>215</i>
5.3. CONCLUSIONS.....	217

CHAPITRE 5 . Effet de l'oxydation des phases sulfurées sur le transport des ETM dissous

5.1. INTRODUCTION

L'oxydation de la pyrite et des autres phases sulfurées affecte les environnements de surface et de sub-surface. Le produit de cette oxydation, l'acide sulfurique, réduit le pH des environnements aquatiques ce qui tend à mobiliser les ETM associées à ces phases sulfurées (e.g. Igarashi et al., 2003). Des études de laboratoire ont développé des modèles cinétiques empiriques d'oxydation de la pyrite (e.g. Evangelou et al., 1985 ; Ritsema et Groenenberg, 1993). Ces modèles furent développés en contrôlant les facteurs qui déterminent les taux d'oxydation de la pyrite, tels que les concentrations en oxygène et en Fe(II) ainsi que le pH. D'autres études ont déterminé les réactions chimiques liées à l'oxydation de la pyrite et la mobilisation des métaux associés par détermination des caractéristiques chimiques des eaux de rivières (e.g. Sullivan et Drever, 2001). Toutefois, les taux d'oxydation de la pyrite à l'échelle d'un bassin versant ont rarement été estimés (Igarashi et al., 2003), à cause des difficultés que représente la détermination de la chimie des eaux fluviales sur une grande échelle spatiale et temporelle. La banque de données acquises au cours de ce travail offre la possibilité d'estimer à la fois les taux d'oxydation des phases sulfurées à l'échelle du système Lot-Garonne et les flux d'ETM associés à cette oxydation.

Cette partie de mon travail a été réalisée à partir des échantillonnages mensuels d'eau effectués entre novembre 2000 et novembre 2001 sur 8 sites différents (cf. Chap. 2, Figure 2-5) : 4 sites sur le Lot (Boisse-Penchot, Cajarc, Albas et Temple), un site sur le Riou-Mort (Viviez) – l'affluent du Lot responsable de la pollution anthropique polymétallique –, un site sur le Célé (Cabrerets) – un affluent du Lot –, et deux sites sur la Garonne (Port-Ste-Marie et La Réole).

5.2. COMPORTEMENTS DES ETM DISSOUS

5.2.1. Caractéristiques des eaux de surface

i. Paramètres physico-chimiques

Les débits et turbidités journaliers et les moyennes annuelles du Riou-Mort, du Lot (Temple) et de la Garonne (Port-Ste-Marie) pour les années 2000 et 2001 ont été décrits dans le Chapitre 5.

Les paramètres physico-chimiques de l'eau (température, conductivité, pH, Eh, oxygène dissous ; cf. Annexe 4) sont mesurés au cours de chaque prélèvement.

- Température (Figure 5-1a) : Elle montre un profil classique sur tous les sites, avec un maximum en été ($\sim 26^{\circ}\text{C}$) et un minimum au mois de novembre ($\sim 7^{\circ}\text{C}$).
- Potentiel d'oxydo-réduction (Eh, Figure 5-1b) : Les valeurs mensuelles du Eh varient entre 150 et 300 mV. L'évolution au cours de l'année est similaire pour tous les sites avec un maximum en été et un minimum hivernal. Les valeurs les plus fortes concernent Albas (Lot) et les plus basses La Réole (Garonne aval).
- Conductivité (Figure 5-1c) : Les variations de la conductivité au cours de l'année ne semblent pas indiquer de tendances particulières, sauf pour les eaux du Riou-Mort qui montrent une augmentation très importante de leur conductivité (jusqu'à $1893 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) pendant l'été pour redescendre vers des valeurs proches (mais toujours plus élevées) de celles des autres sites.
- Oxygène dissous (Figure 5-1d) : Les variations mensuelles indiquent une très bonne concordance entre les eaux du Lot et celles de la Garonne. On observe une diminution de la concentration en oxygène dissous pendant l'été, en relation avec l'augmentation de la température des eaux qui diminue la solubilité de l'oxygène. On note également pour Temple une forte augmentation de la concentration en oxygène dissous ($11,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en été. Cette augmentation suggère une floraison algale, avec production d'oxygène par photosynthèse, ce qui est confirmée par un pic de chlorophylle *a* ($11,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; Figure 5-1e) et une forte valeur de carbone organique particulaire (17,5 % ; Annexe 5). La baisse des concentrations en oxygène des eaux de surface les mois suivant cet épisode reflète très probablement la dégradation de la matière organique dans des conditions de faibles débits.

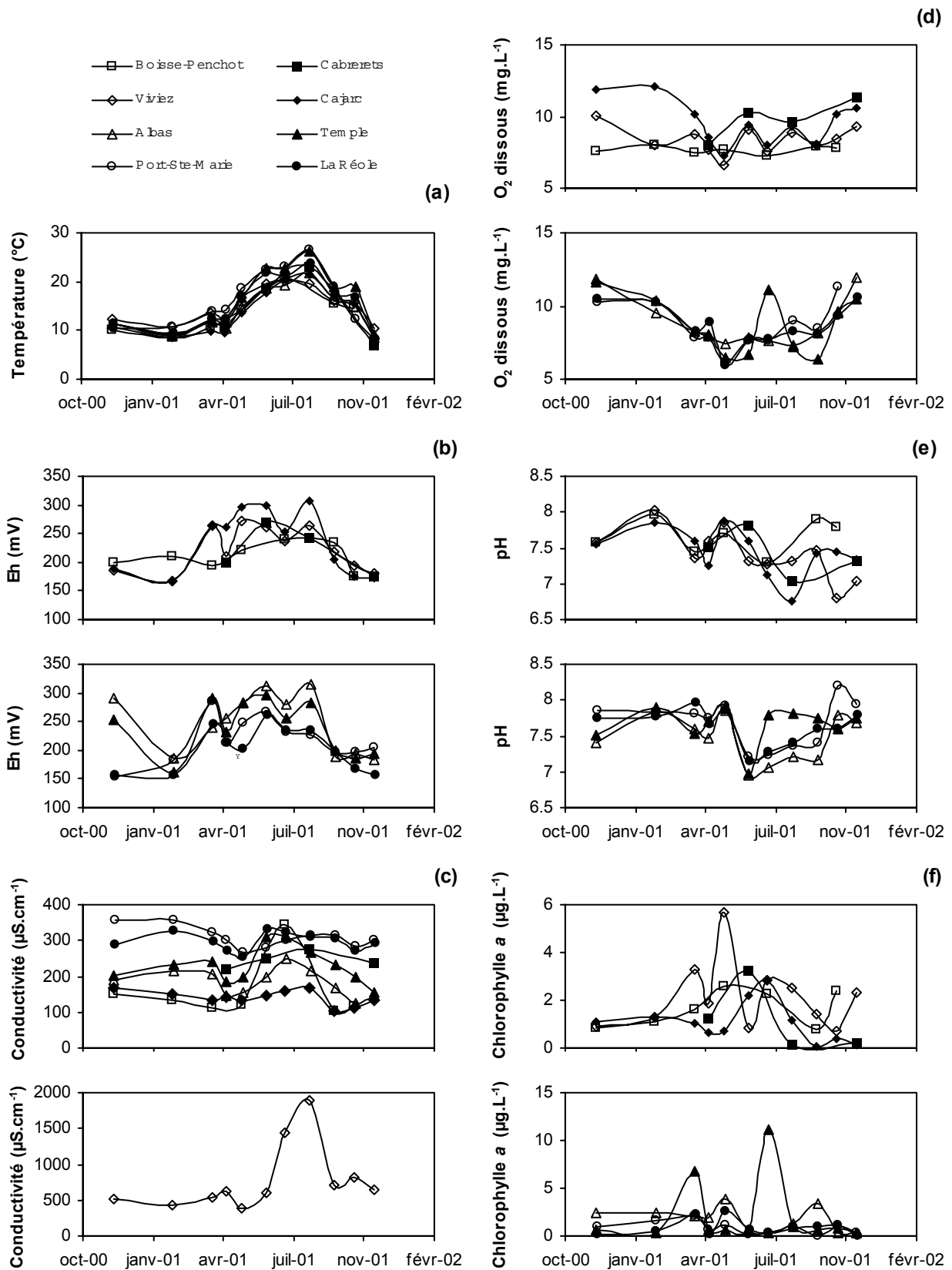
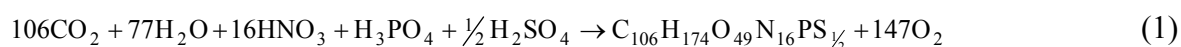


Figure 5-1 : Variations mensuelles de la température (a) du potentiel d'oxydoréduction (b), de la conductivité (c), des concentrations en oxygène dissous (d), du pH (e) et de la chlorophylle a (f) dans les eaux de surface.

- *pH* (Figure 5-1e) : L'intervalle de variation de ce paramètre est d'environ d'une unité sur l'année, avec comme tendance générale pour tous les sites, une baisse de pH en période estivale. Toutefois, à Temple, on note des pH en juillet/août relativement élevés par rapport à la Garonne. Ces fortes valeurs sont probablement dues au maximum d'activité phytoplanctonique et sont concomitantes des fortes concentrations en oxygène dissous (Figure 5-1d). En effet, les organismes phytoplanctoniques qui photosynthétisent leurs substances à partir des éléments présents dans le milieu aquatique, extraient notamment du dioxyde de carbone du milieu (donc de l'acidité) et rejettent du dioxygène. La réaction globale de photosynthèse s'établit comme suit :



ii. Nutriments et carbone organique dissous

La Figure 5-2 présente les concentrations moyennes minimales et maximales en nutriments (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ et PO_4) et en Carbone Organique Dissous (COD) pour nos huit sites d'observation. Ce type de présentation permet de mettre en évidence la variabilité de ces différents paramètres au sein d'un même site et entre les sites. L'intégralité des données est par ailleurs reportée dans l'Annexe 6. Selon Meybeck (1982) le niveau naturel moyen de la somme des composés organiques azotés dissous des eaux de rivières est estimé à $8,6 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et l'azote inorganique dissous dans les eaux naturelles ($\text{N-NO}_3 + \text{N-NO}_2 + \text{N-NH}_4$) est estimé être égal à $12,9 \mu\text{mol.L}^{-1}$. La somme des deux donne une concentration moyenne des eaux naturelles en composés azotés dissous estimée à $21,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$. La somme des concentrations moyennes en composés azotés dissous calculée pour nos sites de prélèvement est supérieure au niveau naturel estimé : 49 (Boisse-Penchat), 177 (Riou-Mort), 107 (Célé), 71 (Temple) et $\sim 120 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (Garonne). Ces fortes valeurs indiquent qu'approximativement 88, 70 et 82 % des apports en composés dissous au Riou-Mort, au Lot et à la Garonne, respectivement, sont d'origine anthropique.

- Le **Riou-Mort** est caractérisé par des concentrations moyennes en nutriments très élevées par rapport aux autres sites avec $5,2 \mu\text{mol.L}^{-1}$ pour les nitrites (Figure 5-2b), $42 \mu\text{mol.L}^{-1}$ pour l'ammonium (Figure 5-2c) et $7,2 \mu\text{mol.L}^{-1}$ pour les orthophosphates (Figure 5-2d). Concernant les nitrates (Figure 5-2a), la différence avec les autres sites est moins flagrante, mais le Riou-Mort présente néanmoins la valeur moyenne la plus élevée ($126 \mu\text{mol.L}^{-1}$), avec une valeur maximale atteignant $267 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Dans les systèmes fluviaux « non anthropisés », le phosphore est un élément limitant pour la croissance des

algues et des macrophytes (House, 2003). Des concentrations élevées dans les rivières indiquent la présence de sources anthropiques ponctuelles (e.g. effluents de complexes de traitement des eaux), et de sources diffuses (e.g. lessivage de sols agricoles et urbains) ; l'apport atmosphérique étant considéré comme négligeable (Bergametti et al., 1992).

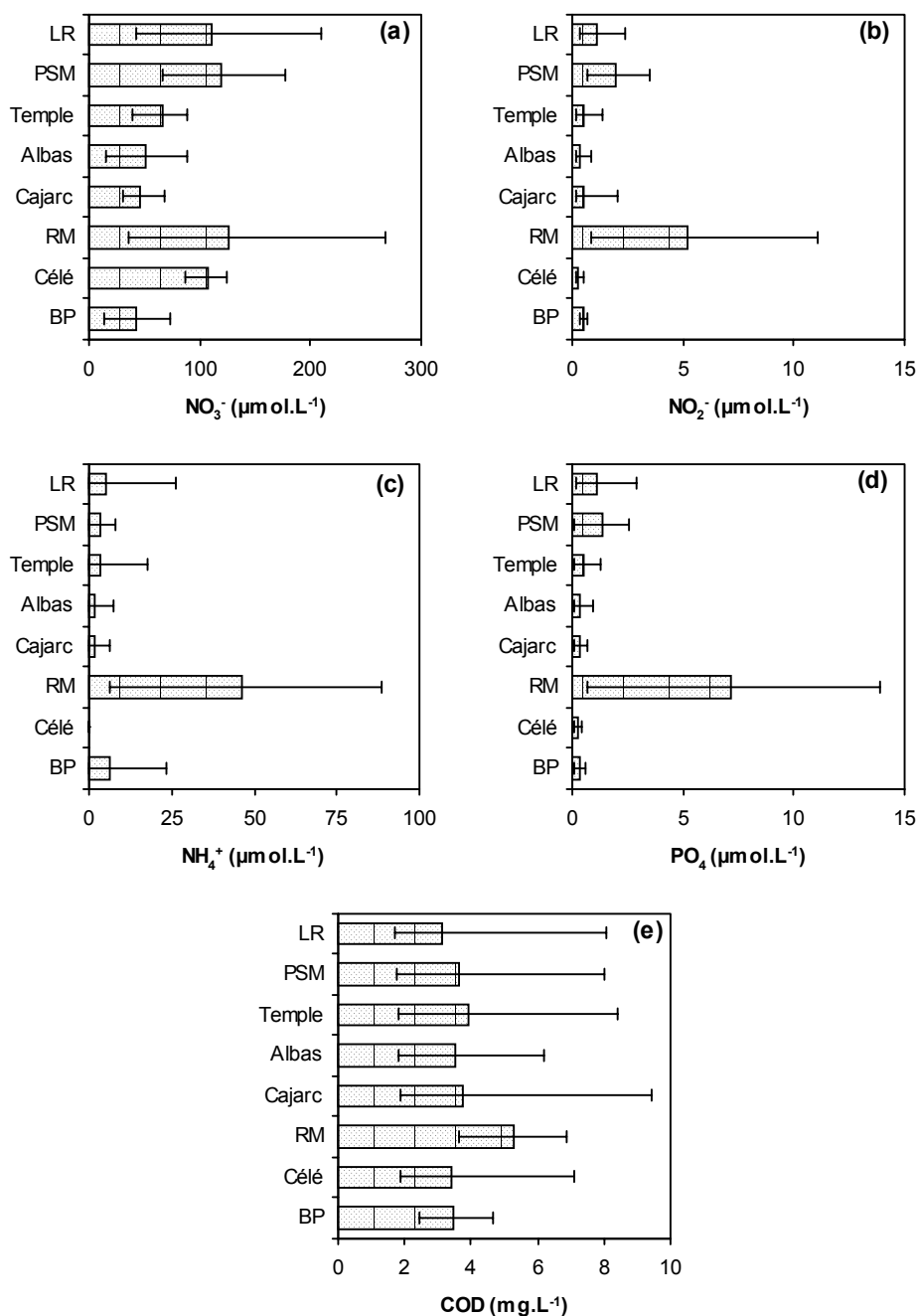


Figure 5-2 : Concentrations moyennes, minimales et maximales en nutriments (a-d) et carbone organique dissous (e), pour le Lot, le Riou-Mort, le Célé et la Garonne. BP : Boisse-Penchot ; RM : Riou-mort (Viviez) ; PSM : Port-Ste-Marie ; LR : La Réole.

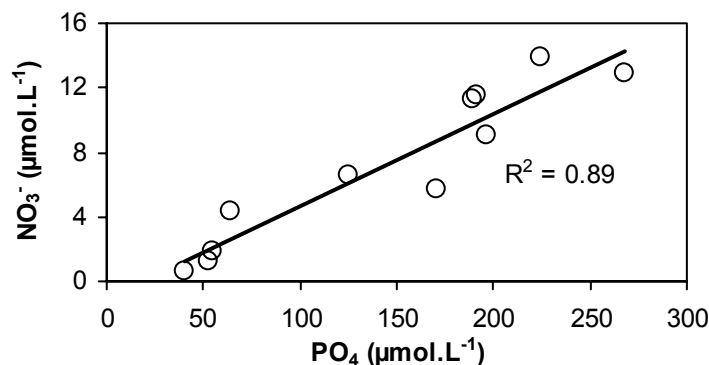


Figure 5-3 : Relation entre PO₄ et NO₃⁻ dans le Riou-Mort.

PO₄ et NO₃⁻ apparaissent très nettement corrélés ($R^2 = 0,89$; Figure 5-3), suggérant une ou des sources communes. Des sources ponctuelles près de notre point de prélèvement semblent devoir être privilégiées dans la mesure où les concentrations en orthophosphates et nitrates sont inversement corrélées aux débits (Figure 5-4), ce qui suggère une dilution de ces sources par des apports d'eaux du bassin amont du Lot beaucoup moins riches en nutriments. Les deux sources ponctuelles susceptibles de provoquer de telles concentrations sont : des élevages porcins en amont de notre site de prélèvement et la station d'épuration des eaux usées située proche la confluence du Riou-Viou avec le Riou-Mort (cf. Chap. 2, Figure 2-7). Les concentrations moyennes relativement élevées en COD (5,3 mg.L⁻¹ ; Figure 5-2e) ainsi qu'en COP (13,5 %) semblent être le résultat de l'accroissement de la production primaire en présence des fortes concentrations des orthophosphates et des autres nutriments (Capblancq, 1990 ; Sterling et al., 2000).

- Les **autres sites** présentent des concentrations en NH₄⁺, NO₂⁻ et PO₄ faibles par rapport au Riou-Mort (Figure 5-2), avec par exemple pour le Lot des concentrations moyennes < 4 µmol.L⁻¹ et autour de 0,5 µmol.L⁻¹, respectivement. La Garonne présente des concentrations un peu plus élevées avec, en moyenne, 2 et 1,2 µmol.L⁻¹ à Port-Ste-Marie, pour NO₂⁻ et PO₄, respectivement. Pour ce qui concerne les nitrates (Figure 5-2a), la Garonne amont et aval présentent des valeurs moyennes sensiblement plus élevées (119 et 112 µmol.L⁻¹, respectivement) comparées à celles du Lot. Ces concentrations sont toutefois inférieures à celles reportées pour la Seine, qui peuvent atteindre 483 µmol.L⁻¹ (Greiner, 1997). Semhi et al. (2000) ont suggéré que les teneurs élevées en nitrates à la Réole étaient le résultat de l'altération des sols puisque les fertilisants azotés représentent la principale source de NO₃⁻ dans la région d'agriculture intensive de la Garonne moyenne.

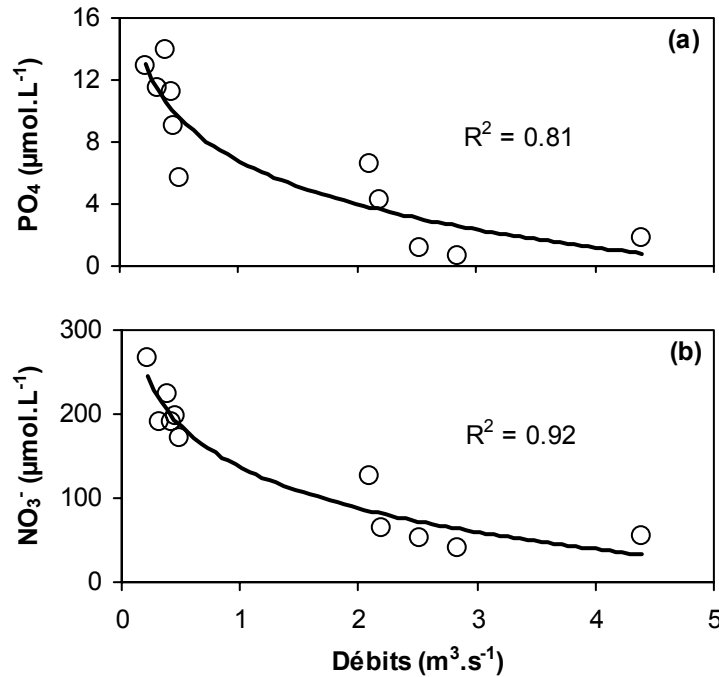


Figure 5-4 : Relations entre PO_4 (a), NO_3^- (b) et le débit du Riou-Mort, montrant la dilution des sources ponctuelles de nutriments par les apports amonts.

Le Lot est caractérisé par des concentrations en nitrates qui augmentent graduellement de l'amont vers l'aval (+70 % entre Cajarc et Temple); cette augmentation étant vraisemblablement le résultat du mélange des eaux du Célé, relativement riches en NO_3^- ($107 \mu\text{mol.L}^{-1}$), avec celles du Lot. Nous constatons également le faible impact des apports très riches en nitrates du Riou-Mort au Lot. Alors que les concentrations en nitrates du Riou-Mort sont 3 fois plus élevées que dans le Lot Amont (Boisse-Penchat), on n'observe qu'une augmentation de 8 % en moyenne des concentrations en nitrates du Lot en aval de la confluence avec le Riou-Mort (Cajarc). Ce faible impact s'explique par des débits moyens du Riou-Mort 80 fois inférieurs à ceux du Lot.

iii. Chlore, sulfate et alcalinité

La Figure 5-5 présente les concentrations moyennes en Cl^- , SO_4^{2-} et alcalinité (TAlk) pour tous nos sites de prélèvements.

- Le **Riou-Mort** est caractérisé par de fortes concentrations en Cl^- et SO_4^{2-} qui, en moyenne, sont de 28 et 384 mg.L^{-1} , avec des maximums atteignant 40 et 1180 mg.L^{-1} , respectivement (Figure 5-5a et b); cette dernière valeur est en accord avec la valeur donnée par Bertin et Bourg (1995) de 1280 mg.L^{-1} pour la même rivière. La valeur moyenne de

l'alcalinité est élevée ($2,2 \text{ meq.kg}^{-1}$; Figure 5-5c) comparée à celles des autres sites. Toutefois, cette alcalinité peut atteindre des valeurs de $3,5 \text{ meq.kg}^{-1}$, dépassant ainsi les valeurs maximales mesurées en de la Garonne.

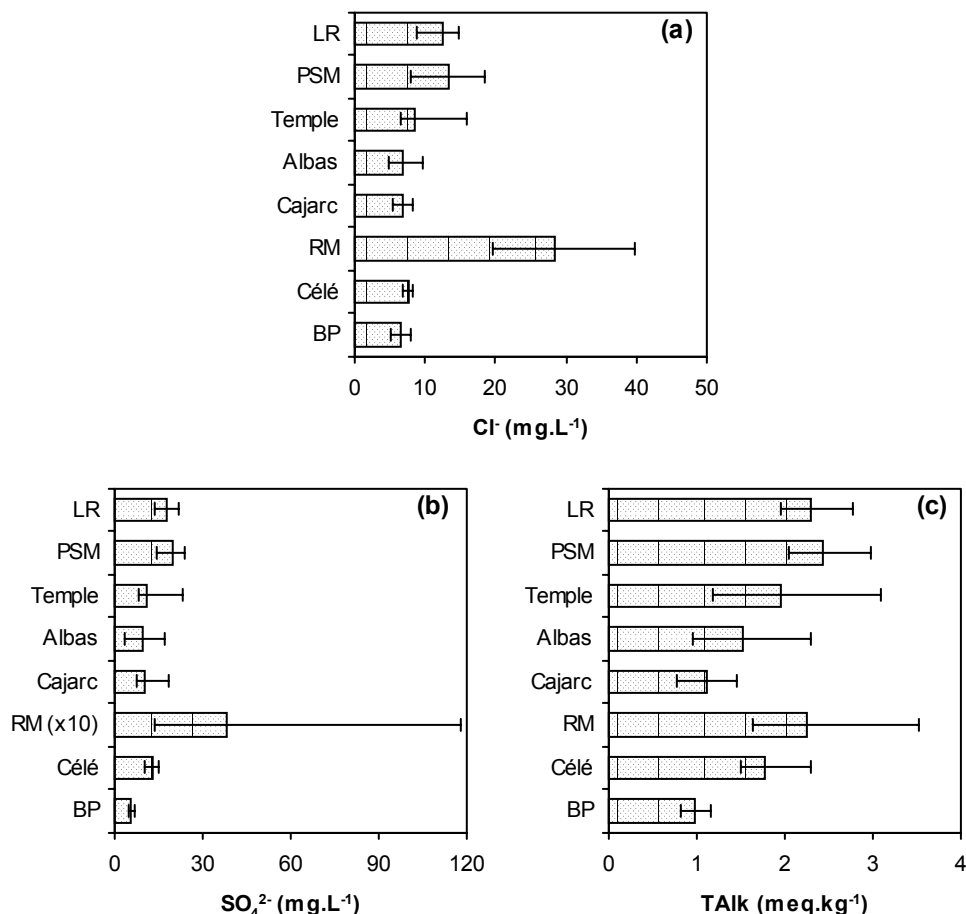


Figure 5-5 : Concentrations moyennes, minimales et maximales en Cl^- (a), en SO_4^{2-} (b) et alcalinité (c), pour le Lot, le Riou-Mort, le Célé et la Garonne. BP : Boisse-Penchot ; RM : Riou-mort (Viviez) ; PSM : Port-Ste-Marie ; LR : La Réole.

Les fortes concentrations en SO_4^{2-} et la forte alcalinité des eaux du Riou-Mort ne peuvent s'expliquer d'un point de vue géologique, puisque son bassin versant n'intègre ni formation évaporitique (e.g gypse), dont l'altération serait susceptible d'apporter des sulfates, ni de formation carbonatée capable de fournir les ions HCO_3^- et CO_3^{2-} suffisants pour rendre compte des valeurs d'alcalinité mesurées dans les eaux du Riou-Mort. De plus, les concentrations en sulfates dissous et l'alcalinité diminuent avec l'augmentation du débit (Figure 5-6) indiquant une source ponctuelle plutôt que diffuse. En effet, dans cette figure, la source ponctuelle et le bruit de fond géochimique apparaissent clairement. Chacune de ces

sources apparaît être reliée au débit par une relation linéaire. Cependant, dans le cas des certains ETM (cf. § 5.2.2.ii), il n'est pas aisé de différencier entre ces deux sources. Nous avons donc pris le parti d'utiliser une relation puissance qui à l'avantage de permettre une description globale du système. La corrélation positive entre les concentrations en SO_4^{2-} et l'alcalinité ($R^2 = 0,89$; Figure 5-7), suggère une source commune. Quelle est-elle ?

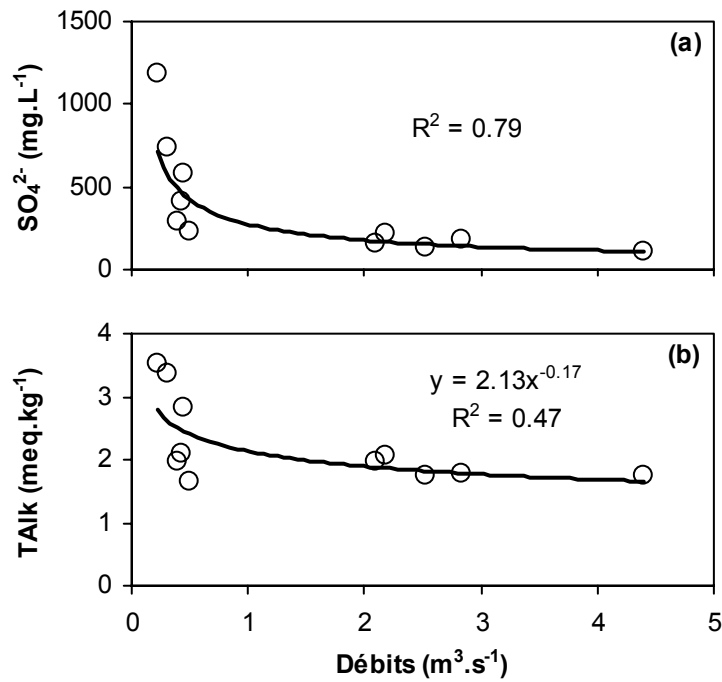


Figure 5-6 : Relations entre SO_4^{2-} (a), l'alcalinité (b) et le débit du Riou-Mort.

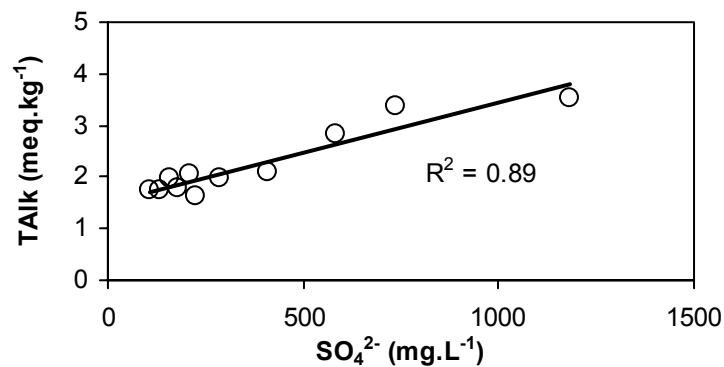


Figure 5-7 : Corrélation linéaire entre sulfates et alcalinité montrant une source commune.

Le Riou-Mort reçoit les eaux de ruissellement drainant des terrils formés des sous-produits d'exploitation de minerais de Zn (ZnS, ZnCO₃; cf. Chap. 2). Les sous-produits d'exploitation minière sont riches en sulfures [typiquement la pyrite (FeS₂)]; une fois stockés dans les terrils, ils sont exposés à l'air et aux eaux de ruissellement et subissent ainsi une oxydation importante (Nyavor et Egiebor, 1995 ; Salomons, 1995) suivant la réaction (Langmuir, 1997) :



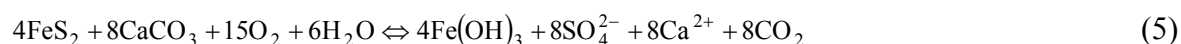
Cette oxydation est catalysée par voie bactérienne (*Thiobacillus ferrooxidans* ; Colmer et al., 1950 ; Temple et Colmer, 1951). L'oxydation de la pyrite peut également intervenir en présence de Fe(III) :



et la précipitation subséquente d'oxyhydroxyde de Fe (Carroll et al., 1998) :



De l'oxydation de la pyrite peut résulter des fortes concentrations en SO₄²⁻ dans les eaux de ruissellement (e.g. 500-10 000 mg.L⁻¹, Rose et Elliott, 2000). La concentration maximale en SO₄²⁻ que nous avons dosée dans les eaux du Riou-Mort (i.e., 1180 mg.L⁻¹ ; Figure 5-5) est comprise dans cet intervalle de valeurs. Cette concentration étant le résultat de la dilution entre les eaux du Riou-Mort et les eaux de ruissellement des terrils, les concentrations en SO₄²⁻ dans ces dernières doivent donc être bien supérieures à cet intervalle de valeurs. La libération de protons au cours de l'oxydation de la pyrite et des autres phases sulfurées des terrils provoque la diminution du pH des eaux de ruissellement et la dissolution des carbonates suivant la réaction (Salomons, 1995):



Cette dissolution produit de l'alcalinité et neutralise l'acide produit. Cependant, la réaction ci-dessus montre que 2 moles de carbonate de calcium sont nécessaires pour neutraliser la totalité de l'acide produit par une mole de pyrite. De plus, tous les carbonates présents dans les terrils ne sont pas disponibles à cause de la précipitation d'hydroxyde de fer et de sulfate de calcium à leur surface, prévenant ainsi leur dissolution et affaiblissant leur pouvoir tampon (Salomons, 1995). Il est donc peu probable que les carbonates possiblement présents dans les

terrils drainés par le Riou-Mort soient en quantité suffisante pour tamponner toute l'acidité produite par l'oxydation de la pyrite, et ainsi prévenir une diminution du pH des eaux du Riou-Mort. Or, nos mesures mensuelles montrent des valeurs de pH pour les eaux du Riou-Mort autour de 7,5 avec comme valeur la plus faible 6,8 (Figure 5-1). Un traitement des eaux de nappes est réalisé par l'usine en charge des terrils miniers. Ce traitement, basé sur la précipitation de ZnS et CdS par ajout de NaS₂, doit être réalisé à pH 9 alors que les eaux de nappes ayant drainées les terrils montrent typiquement des pH autour de 2 (Schäfer, communication personnelle). Une action de neutralisation est donc entreprise avant le traitement, par utilisation de réactifs alcalins de type CaO ou CaCO₃. Une telle pratique pourrait expliquer à la fois les fortes alcalinités et les pH proches de la neutralité des eaux du Riou-Mort.

La faible relation de type puissance entre TAlk et le débit (Figure 5-6) suggère une dilution des apports des eaux de ruissellement provenant des terrils par les eaux « non polluées » du bassin versant. Pour des débits supérieurs à 3 m³.s⁻¹, l'alcalinité montre des valeurs pratiquement constantes qui tendent vers les valeurs du bassin versant. En utilisant l'équation de la courbe de corrélation de la Figure 5-6, il est possible d'estimer grossièrement une contribution des terrils et des opérations de neutralisation par rapport aux apports dus au « bruit de fond » géochimique. Cette équation est la suivante :

$$\text{TAlk} = 2,13Q^{-0,17} \quad (6)$$

avec Q le débit du Riou-Mort.

Au cours de l'année 2001, le débit le plus élevé est de 24 m³.s⁻¹ (30 avril). D'après l'équation 6, on obtient un bruit de fond géochimique estimé à 1,24 meq.kg⁻¹. En considérant la valeur d'alcalinité la plus élevée dosée dans les eaux du Riou-Mort (i.e. 3,53 meq.kg⁻¹), il vient que les apports provenant des terrils et des opérations de neutralisation peuvent représenter jusqu'à 65 % des apports au Riou-Mort en alcalinité totale. Une source supplémentaire d'alcalinité peut être représentée par des processus biogéochimiques intervenant directement dans les eaux du Riou-Mort, tels que la réduction des sulfates et la photosynthèse (Morgan, 1985 ; Morgan et al., 1988). Les concentrations en Chlorophylle *a* relativement élevées dans le Riou-Mort (jusqu'à 5,7 µg.L⁻¹) par rapport aux autres sites semblent en effet indiquer une activité photosynthétique non négligeable.

Par rapport au Riou-Mort, le **Lot**, le **Célé** et la **Garonne** montrent des concentrations moyennes en sulfates bien plus faibles (10, 13 et 20 mg.L⁻¹, respectivement ; Figure 5-5b). Il en est de même pour le chlore avec des concentrations moyennes de l'ordre de ~7, ~8 et

~13 mg.L⁻¹, respectivement pour les trois rivières (Figure 5-5a). Concernant l'alcalinité totale (Figure 5-5c), nous constatons une augmentation d'amont en aval du Lot, avec entre Boisse-Penchoy et Temple un doublement de l'alcalinité moyenne (de 1 à 2 meq.kg⁻¹). Cette augmentation est le résultat des forts apports du Riou-Mort mais aussi du Célé (1,8 meq.kg⁻¹ en moyenne). L'alcalinité de la Garonne (2,4 meq.kg⁻¹ en moyenne), plus élevée que celle du Lot à Temple, est le résultat du drainage des formations calcaires et carbonatées fluvio-lacustres d'environnements continentaux de l'Oligo-Miocène (Bourgeat et al., 1984).

5.2.2. ETM dissous et phases porteuses

i. Concentrations moyennes

La Figure 5-8 présente les concentrations moyennes en métaux dissous pour le Lot, le Riou-Mort, le Célé et la Garonne. L'intégralité des concentrations dissoutes est présentée dans l'Annexe 7. Le fait le plus marquant est que le Riou-Mort présente pour la majorité des métaux des concentrations moyennes très supérieures à celles des autres sites étudiés. Par exemple, les concentrations en Co et Ni du Riou-Mort sont 25 et 16 fois plus élevées que celles du Lot amont à Boisse-Penchoy. Cependant, les exemples les plus frappants concernent Zn et Cd (leurs concentrations maximales atteignent 1,2 mg.L⁻¹ et 23,4 µg.L⁻¹, respectivement), dont les concentrations moyennes sont 400 et 1200 fois supérieures que celles du Lot amont. Ces concentrations diminuent progressivement vers l'aval par dilution des apports du Riou-Mort par les eaux du Lot et du Célé. Les eaux du Riou-Mort ne présentent pas de pollution en Cr et V, montrant des concentrations moyennes identiques à celles du Lot amont, mais sont caractérisées par des concentrations en U élevées (jusqu'à 1,1 µg.L⁻¹).

ii. ETM dissous dans le Riou-Mort

Les changements de concentrations des eaux de surface en métaux dissous en fonction des débits peuvent être des indicateurs du contrôle hydrologique sur ces concentrations métalliques et peuvent indiquer, comme il a été montré pour les nutriments, l'alcalinité et les sulfates dans les sections précédentes, quels types de sources (i.e. diffuses ou ponctuelles) dominant (Neal et al., 1997).

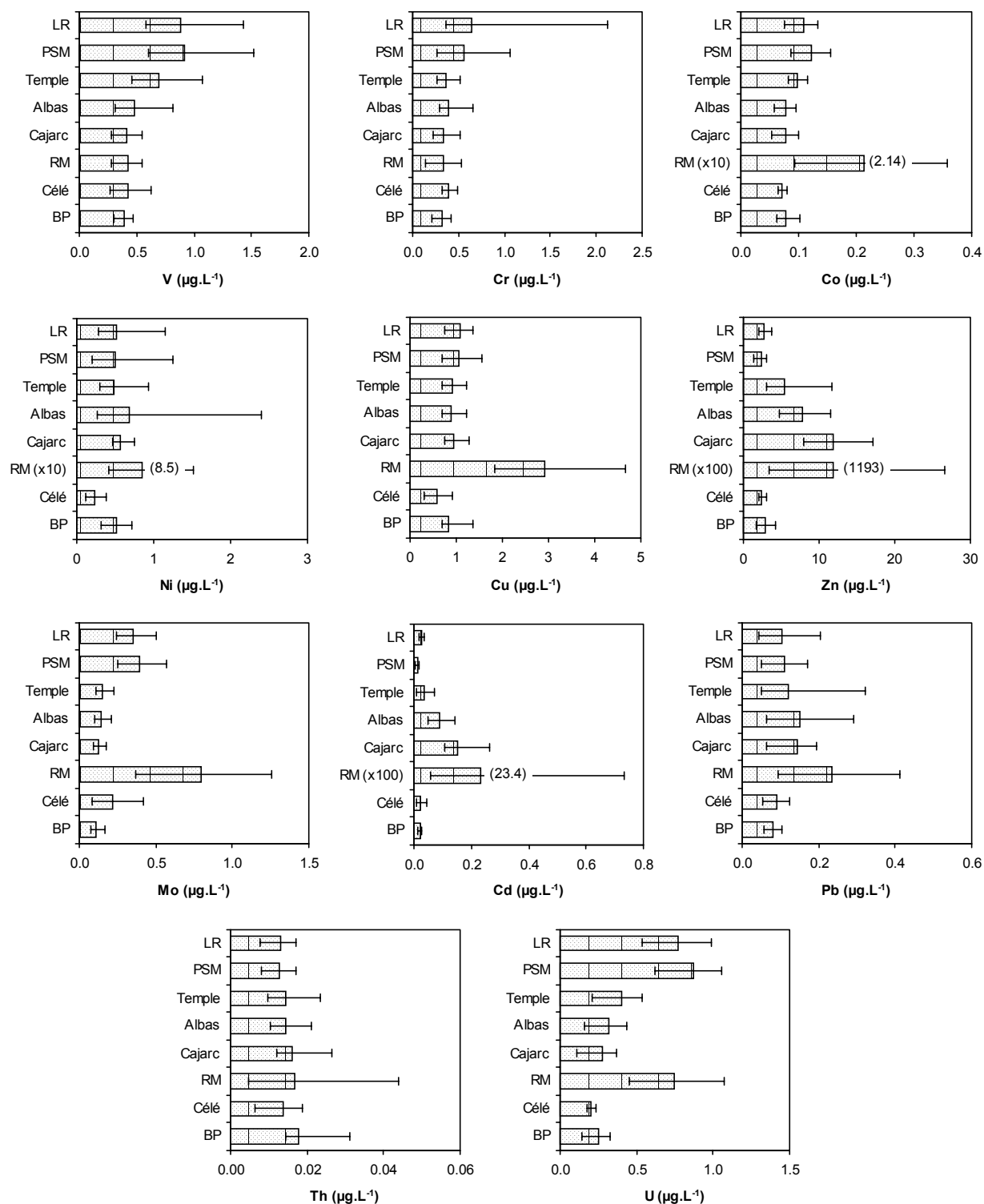


Figure 5-8 : Concentrations moyennes, minimales et maximales en métaux dissous des eaux du Lot, du Riou-Mort, du Célé et de la Garonne. BP : Boisse-Penchat ; RM : Riou-mort (Viviez) ; PSM : Port-Ste-Marie ; LR : La Réole.

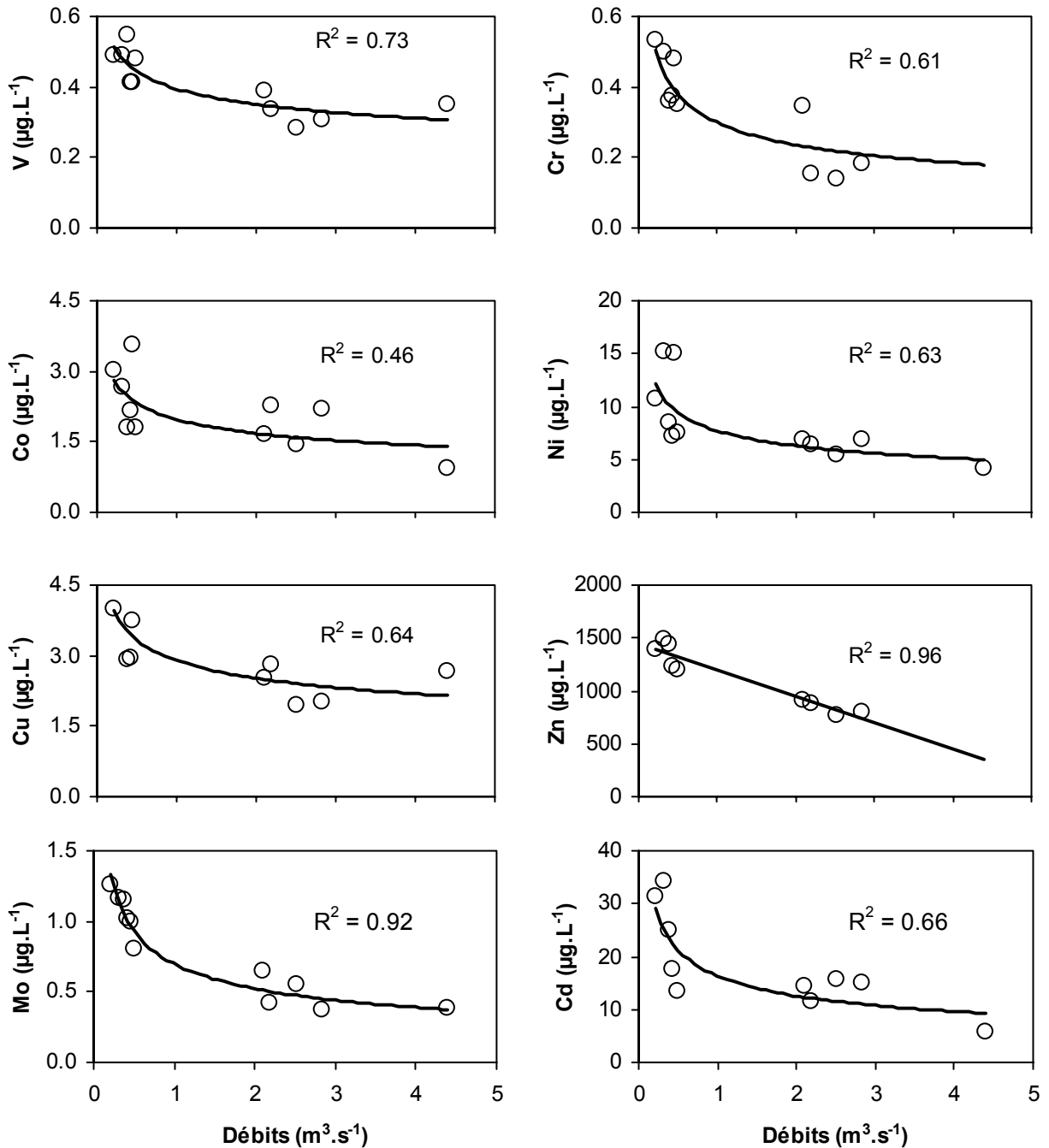


Figure 5-9 : Relations entre débits du Riou-Mort et les concentrations en ETM dissous.

À l'exception de Pb, U et Th, toutes les concentrations métalliques dissoutes montrent une dilution avec l'accroissement des débits suivant une relation puissance (linéaire pour Zn ; Figure 5-9). Cette relation avec le débit, indiquant une source métallique ponctuelle, est très proche de celle mise en évidence pour SO_4^{2-} ce qui suggère que l'oxydation des phases sulfurées est la source d'une partie des métaux dissous présents dans les eaux du Riou-Mort. Cette hypothèse semble être confirmée par la corrélation logarithmique existant entre les

concentrations en SO_4^{2-} et les concentrations en métaux dissous (Figure 5-10), avec encore Pb, U et Th faisant exception à cette tendance. En effet, les minerais sulfurés, comme par exemple, la sphalérite (ZnS), la chalcopyrrite (CuFeS_2) et la galène (PbS), sont reconnus comme riches en métaux (Salomons, 1995) et en Cd en particulier (Lacal et al., 2003). Dans la sphalérite, Cd est souvent présent comme impureté, par substitution au Zn dans la structure minérale (O'Day et al., 1998). Lors de l'altération des sulfures, une partie de ces métaux est solubilisée et transportée par les eaux de ruissellement dans les systèmes aquatiques, alors qu'une autre partie est piégée dans des phases minérales néoformées, tels que les oxydes et hydroxydes de fer (Rose et Elliott, 2000).

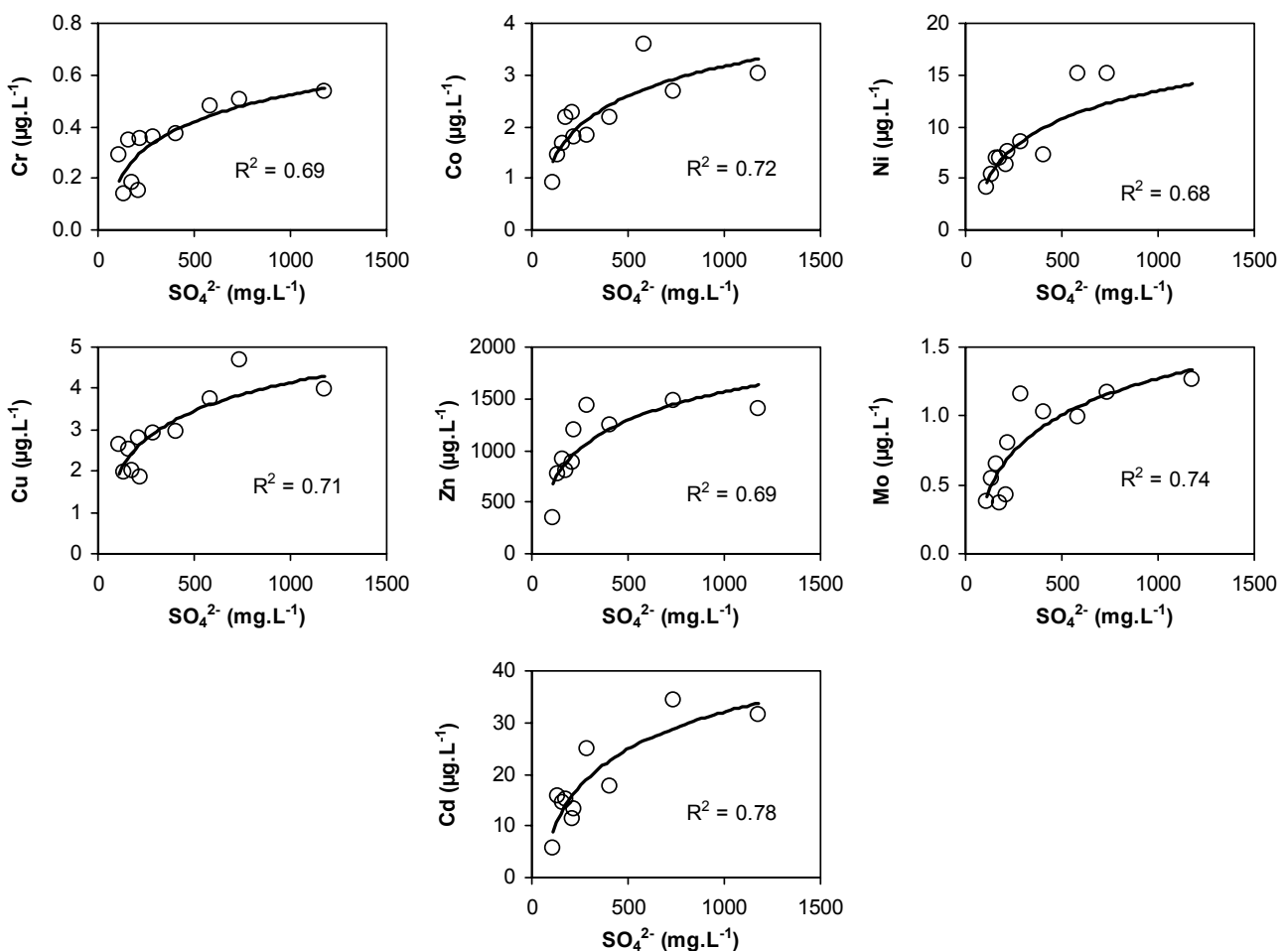


Figure 5-10 : Évolutions des concentrations métalliques dissoutes en fonction des concentrations en SO_4^{2-} dans les eaux du Riou-Mort.

L'évolution de concentrations en **Pb** dissous ne montre pas de corrélation avec l'évolution des teneurs en sulfates dissous, ce qui suggère une source différente. La pyromorphite

[$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$] est un produit commun des composés du plomb des résidus miniers (Cotter-Howells, 1994) et dont l'altération pourrait être une source de Pb dissous. Les phosphates de Pb ont des solubilités faibles (Nriagu, 1984), généralement de plusieurs ordres de grandeurs inférieures à celles de leurs analogues carbonatés ou sulfatés [$\text{STP}(\text{Log } K_{\text{sp}})_{\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}} = -84,4$; $(\text{Log } K_{\text{sp}})_{\text{PbCO}_3} = -12,8$; $(\text{Log } K_{\text{sp}})_{\text{PbSO}_4} = -7,7$; Lindsay, 1979). De cette différence de solubilité entre les composés phosphatés et sulfatés peut résulter une altération différentielle des phases métallifères au sein des terrils miniers et, par conséquent, une libération moins abondante de plomb dissous. De plus, l'altération de la pyromorphite pourrait expliquer les fortes concentrations en Cl^- (jusqu'à 40 mg.L^{-1} ; Figure 5-5) typiquement trouvées dans les eaux du Riou-Mort. Toutefois, les variations des concentrations en Cl^- et Pb ne sont pas corrélées de manière directe, en dépit d'une tendance à l'augmentation de l'une avec l'autre, ce qui pourrait indiquer une réadsorption de Pb sur d'autres phases (e.g. oxyhydroxydes de fer) ou une source supplémentaire de Cl^- .

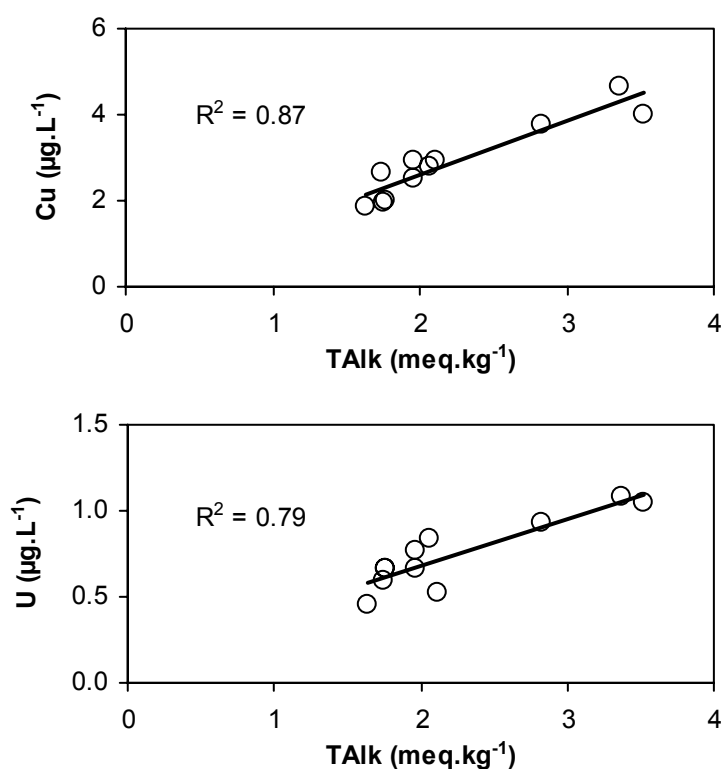


Figure 5-11 : Relation linéaire entre l'alcalinité et les concentrations en Cu et U dissous des eaux du Riou-Mort.

L'**uranium** et le **cuivre** sont les seuls métaux dont les concentrations dissoutes sont significativement corrélées avec l'alcalinité (Figure 5-11). Palmer et Edmond (1993) ont montré que U dissous dans les rivières est principalement dérivé de l'altération des roches carbonatées. Les fortes teneurs en U dissous des eaux du Riou-Mort ($0,75 \mu\text{g.L}^{-1}$ en moyenne; Figure 5-8) semblent ainsi prendre leur origine dans la déstabilisation des complexes uranium-carbonate plausiblement présents dans les terrils ou provenant des opérations anthropiques de neutralisation. Les concentrations de U dans les MES du Riou-Mort ne montrent pas d'enrichissement en uranium par rapport au Lot amont (cf. Chap. 6, § 6.5.1.i), suggérant une faible adsorption de U sur les particules et un transport principalement dans la phase dissoute. Dans les conditions de pH des eaux du Riou-Mort (6,8-8,0) les complexes les plus susceptibles de se former sont des ions hexavalents (UO_2^{2+} ; Tanizaki et al., 1992) et ions carbonatés [$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$; Stumm et Morgan, 1996] ou encore $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$.

Dans le cas du cuivre, la double corrélation avec TAlk et SO_4^{2-} suggère une compétition entre la formation de complexes solubles $\text{CuCO}_{3(\text{aq})}$ et CuSO_4 (Vuceta et Morgan, 1978). D'autre part, de nombreux travaux ont montré le rôle de la matière organique dissoute dans la complexation des métaux (e.g. Shafer et al., 1999; Gundersen et Steinnes, 2003), en particulier Cu (e.g. Xue et al., 1995; Atchterberg et al., 1997). La plupart de ces travaux sont basés sur la corrélation entre le COD et les concentrations en métaux dissous. En ce qui concerne le Riou-Mort, nous n'avons pas pu mettre en évidence une telle corrélation. Ce manque de corrélation suggère que les ligands organiques ne participent que minoritairement à la complexation des métaux dissous. Il est probable que ces métaux soient présents sous forme d'ions libres (e.g. Cu^{2+} , Cd^{2+} , etc), qui sont pour le pH des eaux du Riou-Mort (7,4 en moyenne) les formes solubles qui prédominent, et/ou sous forme de complexes inorganiques de type MeCO_3 , MeSO_4 , MeCl , et MePO_4 (Vuceta et Morgan, 1978), étant donnée les fortes concentrations de ces ligands dans les eaux du Riou-Mort. Toutefois, la phase organique colloïdale peut significativement contribuer au transport des métaux dans la phase « dissoute » (e.g. Cu, Fe, Al; Eyrolle et al., 1996; Viers et al., 1997). Cependant, des études faisant intervenir des expériences de séparation de phase colloïdales (ultrafiltration, dialyse seraient nécessaires pour étudier l'importance de la phase colloïdale dans le Riou-Mort, mais aussi dans tout le système Lot-Garonne. Enfin, bien que le pH soit probablement le paramètre chimique influençant le plus significativement la spéciation métallique (Gundersen et Steinnes, 2003), aucune relation entre ce paramètre et les variations de concentrations des métaux dissous n'a pu être mise en évidence.

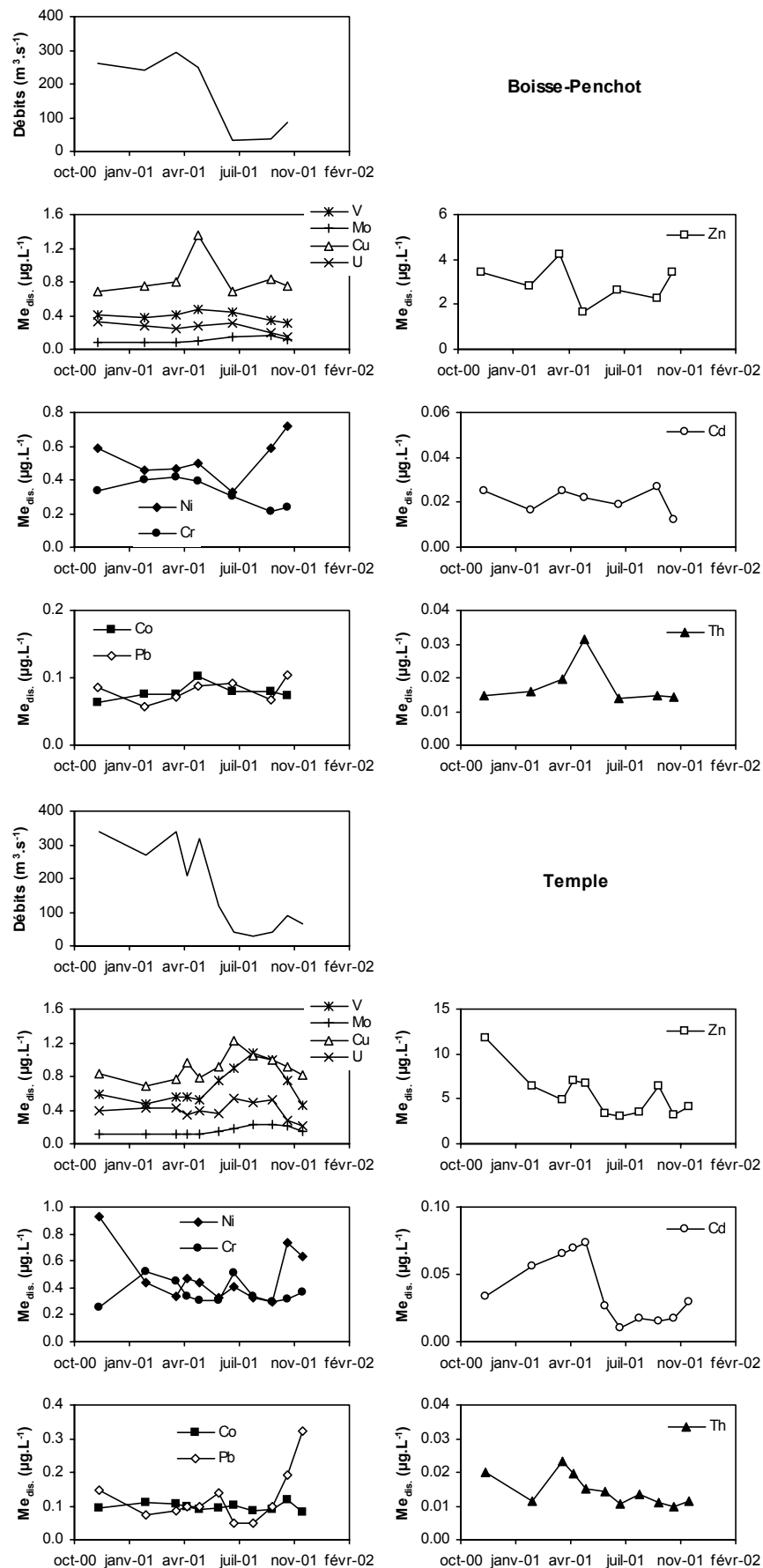


Figure 5-12 : Variations temporelles du débit ($m^3 \cdot s^{-1}$) et des concentrations en ETM dissous ($\mu g \cdot L^{-1}$) à Boisse-Penchoth (Lot amont) et à Temple (Lot aval).

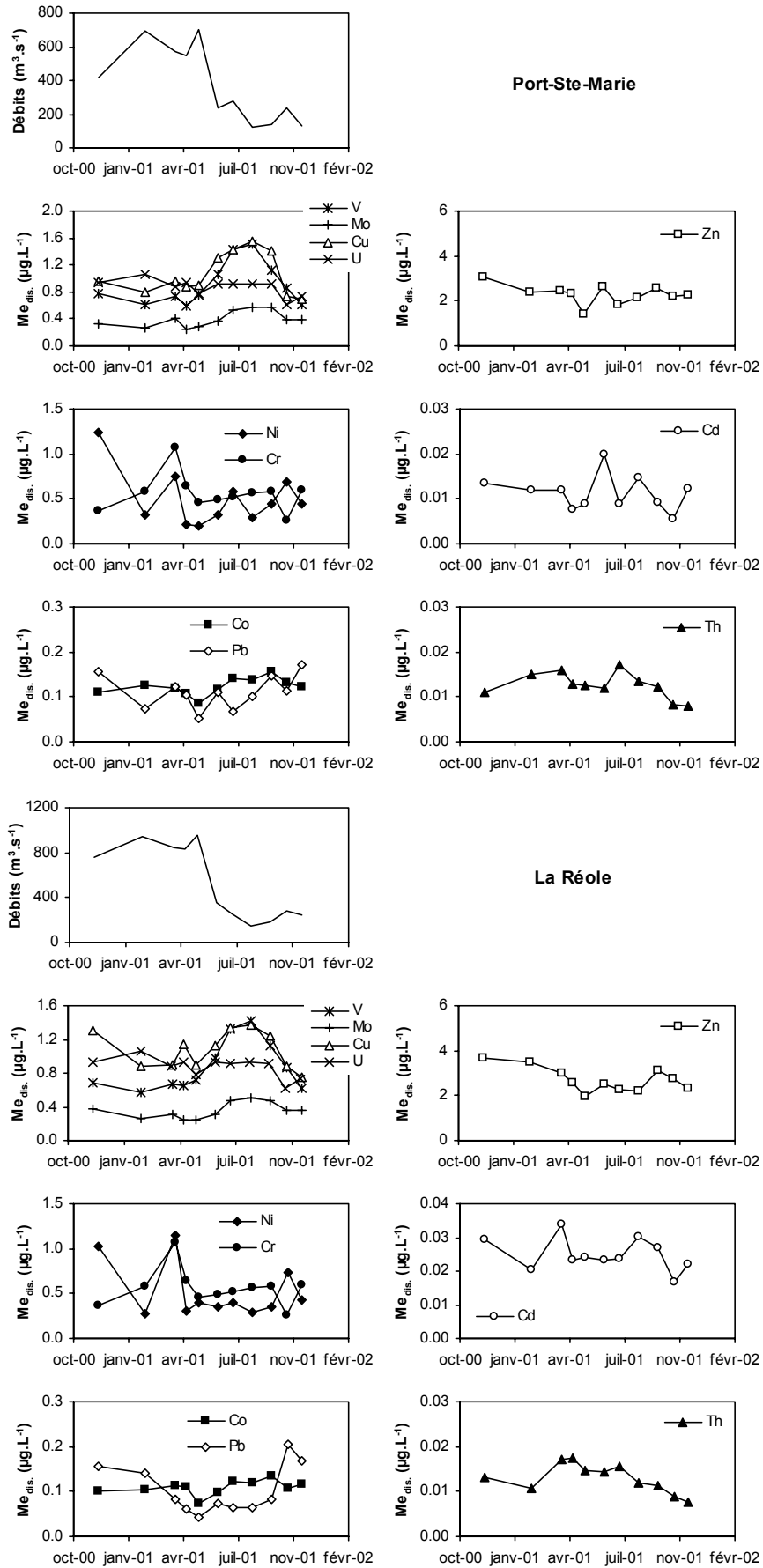


Figure 5-13 : Variations temporelles du débit (m³.s⁻¹) et des concentrations en ETM dissous (µg.L⁻¹) à Port-Ste-Marie (Garonne amont) et à La Réole (Garonne aval).

iii. ETM dissous dans le Lot et la Garonne

Les Figures 5-12 et 5-13 montrent les variations temporelles des débits et des concentrations en ETM dans le Lot (Boisse-Penchat, Temple) et la Garonne (Port-Ste-Marie, La Réole). Tous les sites présentent des hystérésis de débits classiques, avec des forts débits au printemps et des étiages en été. Les variations des concentrations en métaux dissous permettent de mettre en évidence des groupes de métaux montrant des comportements similaires.

- **V, Mo, Cu et U** montrent globalement une augmentation de leur concentration avec la diminution du débit. Ce comportement est le plus marqué pour le Lot aval et la Garonne. Par exemple, les coefficients de corrélation (R^2) de l'**uranium** avec le débit sont de 0,85, 0,59 et 0,72 pour Temple, Port-Ste-Marie et La Réole, respectivement. Dans le Lot et le Célé, l'uranium est fortement corrélé avec l'alcalinité (à l'exception du Lot amont ; Tableau 5-1), ce qui est en accord avec la spéciation inorganique dissoute de ce métal qui est dominée par les complexes carbonatés (Elbaz-Poulichet et al., 1999). L'uranium et les sulfates, à Boisse-Penchat, montrent une corrélation linéaire forte ($R^2 = 0,86$), suggérant que pour le Lot amont les formes dissoutes de ce métal soient dominées par les complexes sulfatés, et que cette spéciation évoluerait vers des complexes carbonatés vers l'aval.

Site	R^2
Boisse-Penchat	0,33
Cabrerets (Célé)	0,69
Cajarc	0,54
Albas	0,79
Temple	0,75

Tableau 5-1 : Coefficients de corrélation entre l'alcalinité totale et les concentrations dissoutes en uranium dans le Lot et le Célé.

Le **vanadium** et le **molybdène** sont fortement corrélés aux teneurs en SO_4^{2-} , dans le Lot et la Garonne amont (Figure 5-14), indiquant une spéciation dans la phase dissoute contrôlée par des complexes sulfatés. Le **cobalt** est également corrélé avec les sulfates à La Réole (Figure 5-14), mais semble être plutôt contrôlé par des complexes phosphatés à Port-Ste-Marie ($R^2 = 0,67$ entre Co et PO_4 dissous).

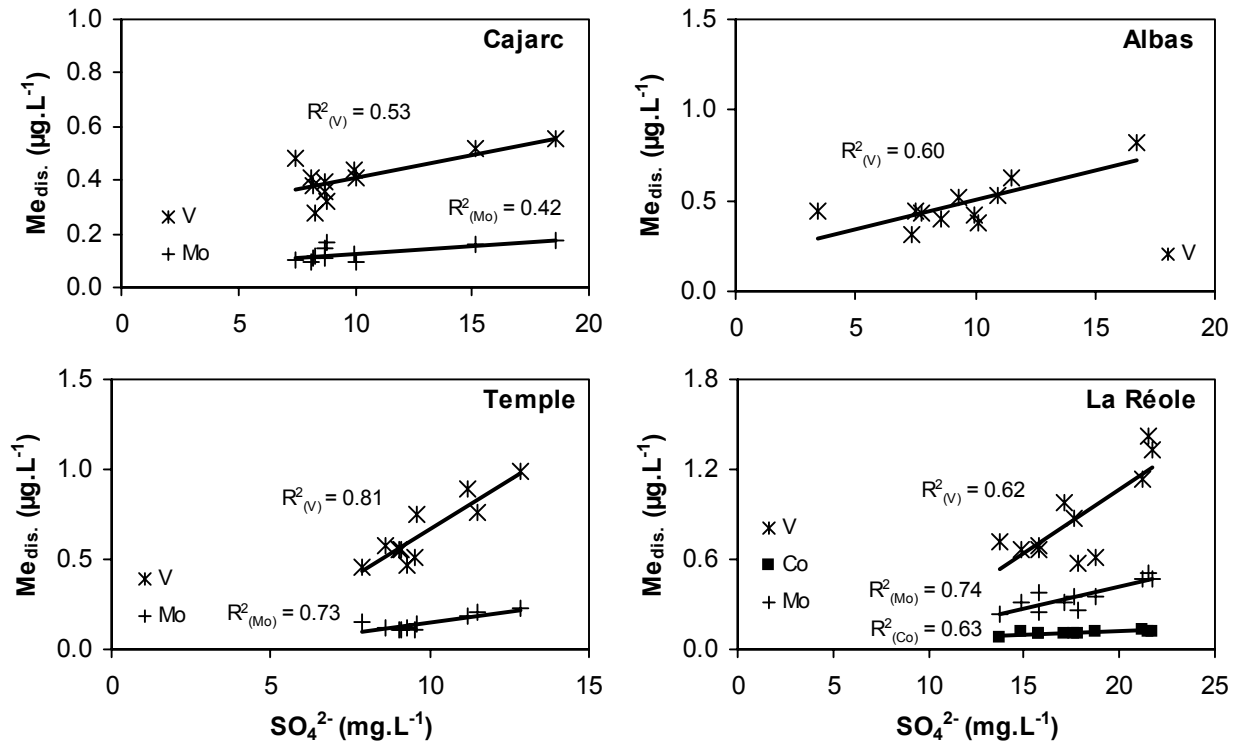


Figure 5-14 : Concentrations métalliques dissoutes (V, Mo et Co) en fonction des concentrations de SO_4^{2-} dans les eaux de Cajarc, Albas, Temple et La Réole.

En ce qui concerne le **cuivre**, l'importance de la matière organique dissoute en tant que phase contrôlant le transport de ce métal dans les rivières a été maintes fois reportée (e.g. McKnight et al., 1983 ; Tipping et Hurley, 1992 ; Breault et al., 1996 ; Rozan et Benoit, 1999). Cependant, seul Boisse-Penchat montre une corrélation entre les concentrations de Cu dissous et le COD ($R^2 = 0,60$). Ceci semble indiquer que la spéciation de Cu dans le Lot et la Garonne n'est pas contrôlée par une seule nature de complexes mais par plusieurs, masquant toute corrélation monospécifique dominante. Parmi les phases potentiellement complexantes pour Cu, Rozan et Benoit (1999), ont montré que, dans des rivières de Nouvelle Angleterre (Connecticut, USA) possédant des caractéristiques comparables (i.e. pH et O_2 dissous) à celles du Lot et de la Garonne, 60 % de Cu dissous pouvait être complexé sous forme de composés sulfurés, dominant ainsi la spéciation dissoute de ce métal. Pour vérifier si cette spéciation s'applique également aux eaux du Lot et de la Garonne, il faudrait développer le dosage de ces complexes en utilisant notamment des techniques voltamétriques (Square Wave Voltametry).

Enfin, aucune corrélation significative entre l'alcalinité et les concentrations métalliques dissoutes dans la Garonne n'a pu être mise en évidence, indiquant que la spéciation des

métaux dissous en Garonne n'est pas dominée par les complexes carbonatés, malgré une alcalinité importante.

- **Zn** et **Cd** dissous ne montrent pas de relation nette avec la valeur du débit dans le Lot amont (Boisse-Penchoy) et la Garonne (Figures 5-12 et 5-13). Par contre, pour le Lot aval (Temple), l'évolution des concentrations en Zn et Cd sont en phase avec le débit, indiquant une augmentation des apports par une source en amont : le Riou-Mort. Nous avons cherché à déterminer l'influence du Riou-Mort sur le Lot et la Garonne en regardant l'évolution du rapport Zn/Cd avec l'éloignement par rapport à la source d'émission. L'utilisation de ce rapport permet de s'affranchir des variations de concentrations liées uniquement au débit de la rivière. Les résultats sont reportés dans le Tableau 5-2. Le Riou-Mort est caractérisé par un rapport Zn/Cd moyen 2,5 fois inférieur à celui du Lot amont, indiquant un enrichissement en Cd très important. Après la confluence avec le Riou-Mort (Cajarc), les eaux du Lot montrent un rapport Zn/Cd pratiquement 2 fois inférieur à celui du Lot amont ; ce rapport augmentant peu à peu vers l'aval pour se rapprocher des valeurs Zn/Cd de Boisse-Penchoy, due à la dilution des eaux du Lot par des eaux pauvres en Cd dissous provenant du Célé (Zn/Cd = 168 ; Tableau 5-2). Cependant, les eaux du Lot aval restent riches en Cd, comparées aux eaux de la Garonne amont qui sont caractérisées par un rapport Zn/Cd supérieur à 200. La diminution de moitié dans ce rapport après la confluence avec le Lot montre l'influence considérable du Lot (compte tenu d'un débit moyen 3 fois inférieur à celui de la Garonne amont) sur les teneurs en Cd dissous directement apportés à l'estuaire de la Gironde. (cf. Chap. 4).

Site	Zn/Cd
Boisse-Penchoy	151 ± 65
Viviez (Riou-mort)	61 ± 22
Cajarc	80 ± 18
Albas	91 ± 32
Cabrerets (Célé)	168 ± 38
Temple	148 ± 110
Port-Ste-Marie	221 ± 72
La Réole	113 ± 30

Tableau 5-2 : Rapport Zn/Cd dissous moyen pour le Lot, le Riou-Mort, le Célé et la Garonne.

5.2.3. Oxydation de la pyrite et transport des ETM associés

Il a été montré dans la section précédente que l'oxydation de la pyrite (FeS_2) et d'autres phases sulfurées, issue du lessivage de terrils miniers, avait des répercussions environnementales importantes, en provoquant la mobilisation des métaux attachés aux phases solides par production d'acide sulfurique. Le but de cette partie de notre travail est d'une part d'évaluer les taux d'oxydation de la pyrite contenue dans les roches drainées par le Riou-Mort, le Lot et le Célé en estimant la quantité de SO_4^{2-} présent dans les eaux de rivières résultant de cette oxydation ; d'autre part, d'estimer les flux de métaux dissous associés à cette oxydation.

i. Taux d'oxydation de la pyrite

La relation entre les concentrations en SO_4^{2-} et le débit mise en évidence dans le Riou-Mort (cf. 5.2.1.iii) nous permet d'estimer les flux de SO_4^{2-} provenant de cet affluent du Lot. Généralement, la relation entre le débit et les concentrations en composés dissous est exprimée de la manière suivante (e.g. Sullivan et Drever ; 2001 ; Igarashi et al., 2003) :

$$C = \alpha Q^\beta \quad (7)$$

où C est la concentration (mg.L^{-1}), Q le débit ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) et α et β des constantes.

La Figure 5-15 exprime la relation entre SO_4^{2-} et le débit pour le Lot amont et aval, le Riou-Mort et le Célé. Comme il a déjà été montré dans la section précédente, les concentrations en SO_4^{2-} augmentent drastiquement avec la diminution du débit dans le Riou-Mort ($\beta = -0,62$). Le même type de relation est observée pour le Célé et le Lot aval mais avec une augmentation moins rapide des concentrations de SO_4^{2-} avec la baisse du débit ($\beta = -0,24$ et $\beta = -0,21$, respectivement). Par opposition, les concentrations en SO_4^{2-} du Lot amont restent pratiquement constantes ($2-4 \text{ mg.L}^{-1}$; Annexe 6) indépendamment du débit ($\beta = 0,04$).

Les flux de SO_4^{2-} pour les quatre sites ont été calculés à partir des relations présentées dans la Figure 5-15. Suivant l'équation (4), le flux journalier d'un composant dissous peut s'écrire :

$$C_{\text{so}_4^{2-}} \times Q = \alpha Q^{\beta+1} \quad (8)$$

Il vient alors, si l'on intègre le calcul à l'échelle annuelle :

$$F_{\text{SO}_4^{2-}} = \int C(t)Q(t)dt = \alpha \int_0^{65} Q(t)^{\beta+1} dt \quad (9)$$

où F est le flux de SO_4^{2-} (t.an^{-1}) et t est le temps (année).

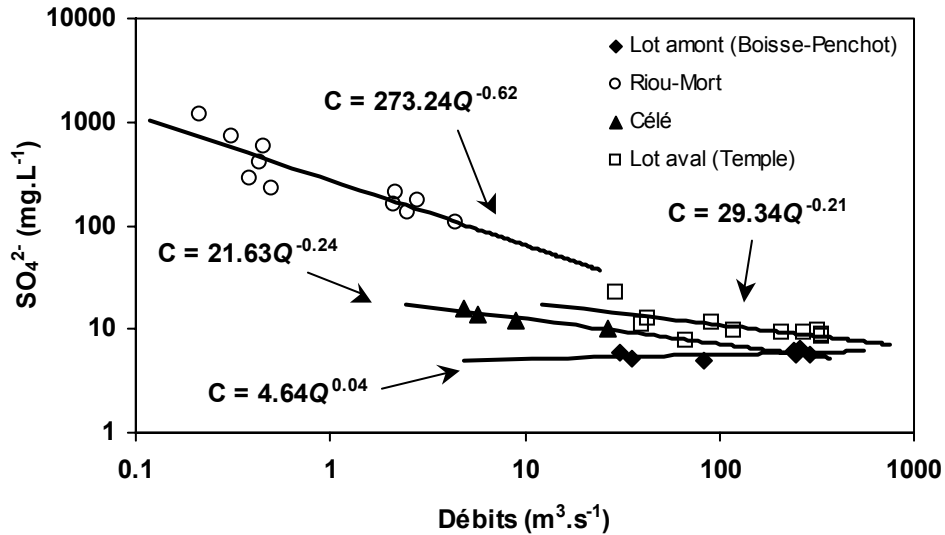


Figure 5-15 : Variations des concentrations en SO_4^{2-} en fonction du débit dans le Lot amont et aval, le Riou-Mort et le Célé.

Dans ce calcul, l'apport de SO_4^{2-} par l'atmosphère a été négligé à la vue des fortes concentrations de cet anion dans les eaux du Riou-Mort (384 mg.L^{-1} en moyenne) comparées aux concentrations typiques dans les pluies européennes ($\sim 1,5 \text{ mg.L}^{-1}$, Balestrini et al., 2000).

De la même manière, le flux annuel de SO_4^{2-} à la Réole a également été calculé. Les résultats des calculs de flux de SO_4^{2-} sont reportés dans le Tableau 5-3. Le flux de SO_4^{2-} provenant du Riou-Mort (8852 t.an^{-1}) représente 20 % et 3 % des flux de SO_4^{2-} à Temple et à la Réole, respectivement, alors que le Riou-Mort ne participe que pour 1 % et 0,3 % à leur flux d'eau annuel.

En utilisant le flux de SO_4^{2-} calculé au Riou-Mort, et en considérant la pyrite comme représentant toutes les phases sulfurées présentes dans les terrils, nous avons estimé le taux d'oxydation de la pyrite à partir de l'équation 2 donnée en section précédente et que nous rappelons ici :



Cette réaction indique qu'1 mole de pyrite (120 g) produit 2 moles d'ions SO_4^{2-} (192 g). En utilisant la stœchiométrie de cette réaction, il est possible d'estimer le taux d'oxydation de la pyrite (R_p) pour le Riou-Mort (Tableau 5-3). Ce taux montre que 5533 t.an⁻¹ (35,7 t.km⁻².an⁻¹) de pyrite (et par extension de tous les sulfures présents) sont oxydées, provoquant l'introduction de 8852 t.an⁻¹ de SO_4^{2-} dans le système Lot.

	Lot amont (BP)		Riou-Mort		Célé		Lot aval (T)		Garonne (LR)	
	(6400 km ²)		(155 km ²)		(1190 km ²)		(11840 km ²)		(55000 km ²)	
	t.an ⁻¹	t.km ⁻² .an ⁻¹	t.an ⁻¹	t.km ⁻² .an ⁻¹	t.an ⁻¹	t.km ⁻² .an ⁻¹	t.an ⁻¹	t.km ⁻² .an ⁻¹	t.an ⁻¹	t.km ⁻² .an ⁻¹
Flux SO_4^{2-}	26042	4,1	8852	57,1	6255	5,3	47749	4,0	282832	5,1
R_p			5533	35,7						

Tableau 5-3 : Flux de SO_4^{2-} et taux d'oxydation de la pyrite (R_p) en 2001 ; BP = Boisse-Penchoy, T = Temple, LR = La Réole.

ii. Flux métalliques associés à l'oxydation de la pyrite

La bonne corrélation entre les concentrations métalliques dissoutes et SO_4^{2-} dans le Riou-Mort (cf. § 5.2.2.ii) rend possible l'estimation des flux métalliques dissous issus de l'oxydation des sulfures. À partir de la fonction logarithmique reliant chaque métal aux concentrations de SO_4^{2-} (Tableau 5-4), des flux métalliques journaliers ont été calculés et intégrés à l'échelle annuelle. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5-5.

	Fonction de corrélation	R ²
Cr	$y = 0,15\text{Ln}(x) - 0,51$	0,69
Co	$y = 0,83\text{Ln}(x) - 2,57$	0,72
Ni	$y = 3,96\text{Ln}(x) - 13,91$	0,68
Cu	$y = 0,99\text{Ln}(x) - 2,70$	0,71
Zn	$y = 396\text{Ln}(x) - 1173$	0,69
Cd	$y = 10,43\text{Ln}(x) - 39,98$	0,78

Tableau 5-4 : Fonctions de corrélation reliant les concentrations des ETM dissous (y ; $\mu\text{g.L}^{-1}$) et SO_4^{2-} (x ; mg.L^{-1}) des eaux du Riou-Mort ; R² = coefficient de corrélation.

	Riou-Mort		Temple	La Réole
	Fdis. _(pyrite)	Fdis.	Fdis.	Fdis.
Cr	0,012	0,013	1,9	11,3
Co	0,079	0,082	0,59	1,9
Ni	0,282	0,284	2,5	7,8
Cu	0,116	0,132	4,7	17,6
Zn	35	37	31	57
Cd	0,55	0,59	0,31	0,51

Tableau 5-5 : Comparaison entre les flux métalliques dissous (Fdis. ; t.an⁻¹) du Riou-Mort, du Lot aval et de la Garonne. Fdis._(pyrite) sont calculés à partir de la relation logarithmique existant entre concentrations métalliques et SO₄²⁻, et Fdis. directement à partir des concentrations en métaux dissous.

Les flux métalliques dissous au Riou-Mort estimés à partir des concentrations de SO₄²⁻ ont été comparés aux mêmes flux dissous mais calculés directement à partir des concentrations métalliques dissoutes (cf. Chap. 3, Article #2 pour la méthode de calcul). Cette comparaison (Tableau 5-5) fait apparaître que les flux métalliques dissous issus de la déstabilisation des phases minérales sulfurées contenues dans les terrils représentent la quasi-totalité des apports en métaux dissous du Riou-Mort.

Blanc et al. (1999) ont rapporté un flux de Cd dissous pour le Riou-Mort, pour l'année 1996, 8 fois supérieur (i.e. 4,17 t.an⁻¹) au flux que nous avons calculé pour 2001 (0,59 t.an⁻¹, Tableau 5-5). Le débit moyen annuel du Riou-Mort pour 1996 est de 3 m³.s⁻¹ ce qui est proche des 2 m³.s⁻¹ pour l'année 2001. La diminution des flux dissous du Riou-Mort ne peut donc pas être mise en relation avec une différence d'hydrologie entre ces deux années. Cette diminution apparaît plutôt pouvoir être reliée à l'amélioration des procédés de retraitement des eaux de nappes et de ruissellement des terrils miniers par l'usine depuis 1996 (cf. Chap. 8). D'après nos calculs de flux, cette amélioration de traitement a permis de réduire de ~85 % l'émission de Cd dissous dans les eaux du Riou-Mort. Ceci permet d'expliquer pourquoi les flux de Cd dissous exportés par le Riou-Mort dominaient en 1996 (4,2 t.an⁻¹ de dissous pour 1,1 t.an⁻¹ de particulaire) alors que depuis 1998 ce sont les flux particulaires qui dominent (0,59 t.an⁻¹ de dissous pour 3,0 t.an⁻¹ de particulaire en 2001).

Les apports dissous du Riou-Mort en Cr, Ni et Cu représentent 0,6, 11 et 2,5 % des apports au Lot, respectivement. Concernant Cd et Zn, les flux dissous sortant du Riou-Mort sont équivalents (Cd) et seulement inférieurs de 35 % (Zn) aux flux dissous à la Réole bien que le

Riou-Mort ne participe que pour moins de 1 % au flux d'eau annuel de la Réole. D'autre part, les flux dissous de Cd et Zn calculés pour le Riou-Mort sont supérieurs aux flux calculés pour le Lot aval (Temple), indiquant clairement pour ces deux métaux un changement de phase du dissous vers le particulaire. Les flux de métaux dissous à Temple intègrent les apports du Lot amont et ceux du Célé. À partir de nos données ponctuelles de Zn et Cd (Annexe 7), nous avons estimé les flux dissous de ces deux métaux apportés à Temple par le Célé, à 1,5 et 0,009 t.an⁻¹. En prenant en compte ces apports supplémentaires, il apparaît que le changement de phase du dissous vers le particulaire entre la confluence du Riou-Mort avec le Lot et Temple est de l'ordre de 15 % pour Zn et 50 % pour Cd.

5.3. CONCLUSIONS

L'étude du comportement des métaux dissous dans le Lot et la Garonne a permis de dégager les conclusions suivantes :

- L'oxydation des phases sulfurées contenues dans les terrils miniers sous l'action des eaux météoriques est responsable de l'introduction massive d'ETM dans les eaux du Riou-Mort.
- Conséquemment, les eaux du Riou-Mort sont caractérisées par de fortes concentrations métalliques dissoutes, de l'ordre de 400 (Zn) et 1200 (Cd) fois supérieures aux concentrations des eaux du Lot amont. Ces concentrations dissoutes apparaissent conditionnées par le traitement des eaux de nappes et de ruissellement provenant des terrils.
- L'introduction de Pb dans les eaux du Riou-Mort pourrait provenir de la déstabilisation de phases minérales phosphatées, possiblement la pyromorphite, plutôt que des phases sulfurées.
- L'uranium dissous dans le Riou-Mort provient probablement des phases carbonatées utilisées pour la neutralisation des eaux de nappes et de ruissellement des crassiers.
- Dans le Riou-Mort, les métaux dissous semblent transportés principalement sous formes d'ions libres et de complexes inorganiques ; les complexes organiques ne jouant qu'un rôle minoritaire.
- L'estimation du taux d'oxydation des phases sulfurées des terrils miniers a montré que ce processus libérait ~5500 t.an⁻¹ de SO₄²⁻, ce qui représente 12 % des apports au Lot. Dans le cas de Cd, qui est l'exemple le plus remarquable, le flux dissous associé à cette oxydation est

équivalent aux flux de Cd dissous mesuré à la Réole alors que le débit du Riou-Mort ne représente moins de 1 % du débit de la Garonne.

- À l'aide d'un bilan de masse, nous avons montré qu'entre la confluence Riou-Mort/Lot et Temple, les processus d'adsorption particulaire étaient responsables de la soustraction de 15 et 50 % de Zn et Cd de la phase dissoute.

CHAPITRE 6

Spéciation solide et partition des éléments traces métalliques dans la colonne d'eau

6.1. INTRODUCTION.....	221
6.2. COMPORTEMENTS DES ETM PARTICULAIRES.....	222
6.2.1. Variabilité temporelle des ETM particulaires	222
<i>i. Concentrations moyennes totales</i>	<i>222</i>
<i>ii. Variabilité temporelle</i>	<i>224</i>
6.2.2. Spéciation chimique des ETM particulaires.....	228
<i>i. Biodisponibilité des ETM</i>	<i>228</i>
<i>ii. Phases porteuses des ETM particulaires</i>	<i>230</i>
6.2.3. Conclusions	245
6.3. RELATIONS ENTRE PHASES DISSOUTES ET PARTICULAIRES.....	247
6.3.1. Le concept du K_d	247
6.3.2. Valeurs moyennes du K_d.....	248
6.3.3. Paramètres contrôlant le K_d.....	251
<i>i. Influence du pH.....</i>	<i>251</i>
<i>ii. Effet de la charge totale en métaux</i>	<i>252</i>
<i>iii. Effet de la matière organique</i>	<i>253</i>
<i>iv. Effet de la concentration en particules (Particle Concentration Effect : PCE)</i>	<i>256</i>
6.3.4. Conclusions	262

CHAPITRE 6 . Spéciation solide et partition des éléments traces métalliques dans la colonne d'eau

6.1. INTRODUCTION

Il est bien établi que les cycles géochimiques et biologiques des métaux dans les environnements aquatiques sont déterminés par leur spéciation (i.e. leur forme chimique). Dans n'importe quel système aquatique, les ETM peuvent s'associer à la matière en suspension dans la colonne d'eau par adsorption et/ou absorption physico-chimique ou par des processus biologiques. Le transport de ces espèces particulières représente un moyen de transport majeur dans le cycle biogéochimique des contaminants en trace (e.g. Turekian, 1977 ; Honeyman et Santschi, 1989). D'autre part, les échanges entre les différentes phases (dissoute, particulaire et colloïdale), en fonction des changements des conditions physico-chimiques dans la rivière, vont modifier ce mode de transport.

Dans le présent chapitre, nous allons dans un premier temps étudier, au moyen d'attaques sélectives parallèles, la spéciation des ETM dans les matières en suspension. Dans une deuxième partie, nous caractériserons et quantifierons les échanges métalliques entre les phases dissoute et particulaire en utilisant les résultats acquis dans le chapitre précédent. Cette partie de mon travail a été réalisé à partir des échantillonnages mensuels de MES effectués entre novembre 2000 et novembre 2001 conjointement aux prélèvements d'eau utilisés dans le chapitre précédent.

6.2. COMPORTEMENTS DES ETM PARTICULAIRES

L'objectif de cette partie est de documenter les comportements des métaux particuliers dans le système fluvial Lot-Garonne. Un tel objectif exige, (1) de déterminer la variabilité temporelle des teneurs métalliques dans les particules en suspension ; (2) d'examiner leur mobilité et de déterminer les phases porteuses afin d'identifier les mécanismes impliqués dans la distribution des métaux ; et (3) de caractériser les relations entre phase dissoute et particulaire par l'étude des variations du coefficient de partage (K_d) et par la détermination des paramètres responsables de ces variations.

6.2.1. Variabilité temporelle des ETM particuliers

i. Concentrations moyennes totales

La Figure 6-1 présente les concentrations moyennes totales des métaux mesurées dans les MES de nos sites de prélèvement. L'intégralité des concentrations particulières est reportée dans l'Annexe 8. Typiquement, les concentrations en Fe particulaire ($\sim 45000 \text{ mg.kg}^{-1}$) sont un ordre de grandeur plus élevées que celles de Mn particulaire ($\sim 2000 \text{ mg.kg}^{-1}$). Ce résultat peut être expliqué par la plus forte tendance de Mn (comparée à Fe) à être présent dans la phase dissoute en relation avec la forte solubilité de Mn^{2+} et la lente cinétique d'oxydation de Mn(II) en Mn(IV) insoluble (Diem et Stumm, 1984 ; Davies et Morgan, 1989 ; Davison, 1993).

Contrairement à la phase dissoute, les MES du Riou-Mort ne présentent pas d'enrichissement en Co, Ni, Mo et U par rapport aux autres sites. Par contre, les concentrations particulières en Cu, Zn, Cd et Pb sont nettement plus élevées, avec des concentrations 2,5, 52, 170 et 2,5 fois supérieures comparées au Lot Amont (Boisse-Penchoy). Les concentrations de Zn, Cd et Pb diminuent vers l'aval par dilution progressive des apports du Riou-Mort par les particules moins chargées provenant du bassin versant du Lot et du Célé. Les MES du Riou-Mort sont également caractérisées par des teneurs en Fe supérieures aux autres sites (Figure 6-1). Ces teneurs, qui atteignent 91 g.kg^{-1} , peuvent être expliquées par la présence en quantité importante dans les MES de phases minérales riches en fer (oxydes, oxyhydroxydes et sulfates ; Hochella et al., 1999) issus de l'oxydation météorique de la pyrite et autres phases minérales sulfurées (Bonnissel-Gissinger et al., 1998) au sein des terrils miniers. Cette hypothèse est soutenue par les fortes teneurs en soufre (jusqu'à 6,5 %) des MES du Riou-Mort (Figure 6-2).

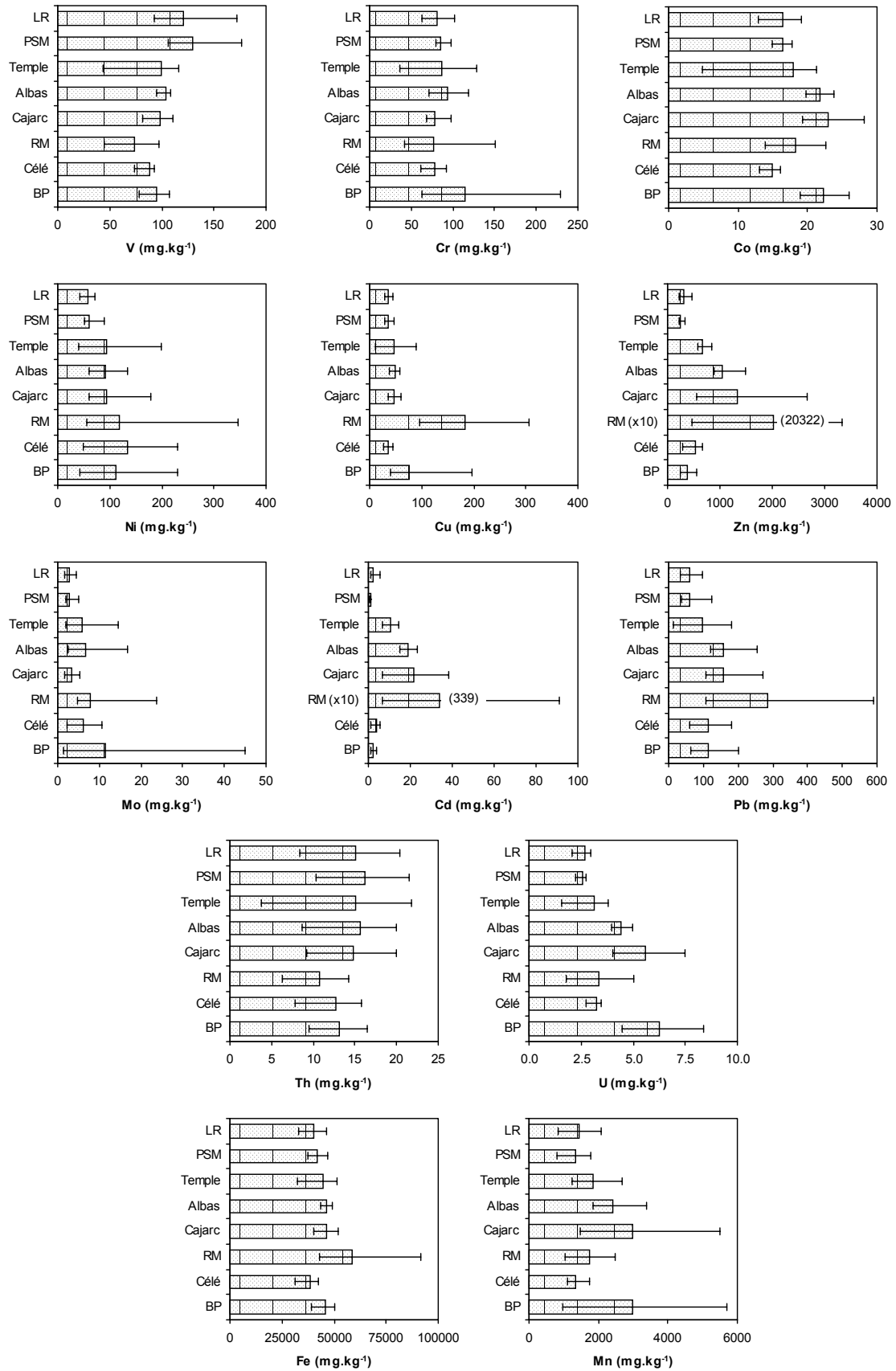


Figure 6-1 : Concentrations moyennes, minimales et maximales (mg.kg^{-1}) en métaux particuliers pour tous les sites de prélèvements.

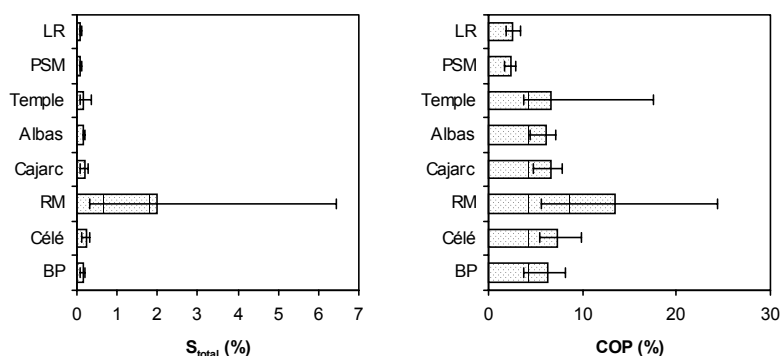


Figure 6-2 : Concentrations moyennes, minimales et maximales des MES en S total et en COP pour tous les sites de prélèvement.

Les MES du Riou-Mort sont également caractérisées par des concentrations importantes en COP (jusqu'à 24 %). Pour les autres sites, les concentrations de métaux particuliers en Garonne sont toujours inférieures à celles du Lot, exceptions faites de V et Th (Figure 6-1). En comparant la Garonne amont (Port-Ste-Marie) et le Lot aval (Temple), il apparaît que les MES du Lot ont des concentrations en Cd et Zn respectivement 13 et 3 fois supérieures à celles de la Garonne.

ii. Variabilité temporelle

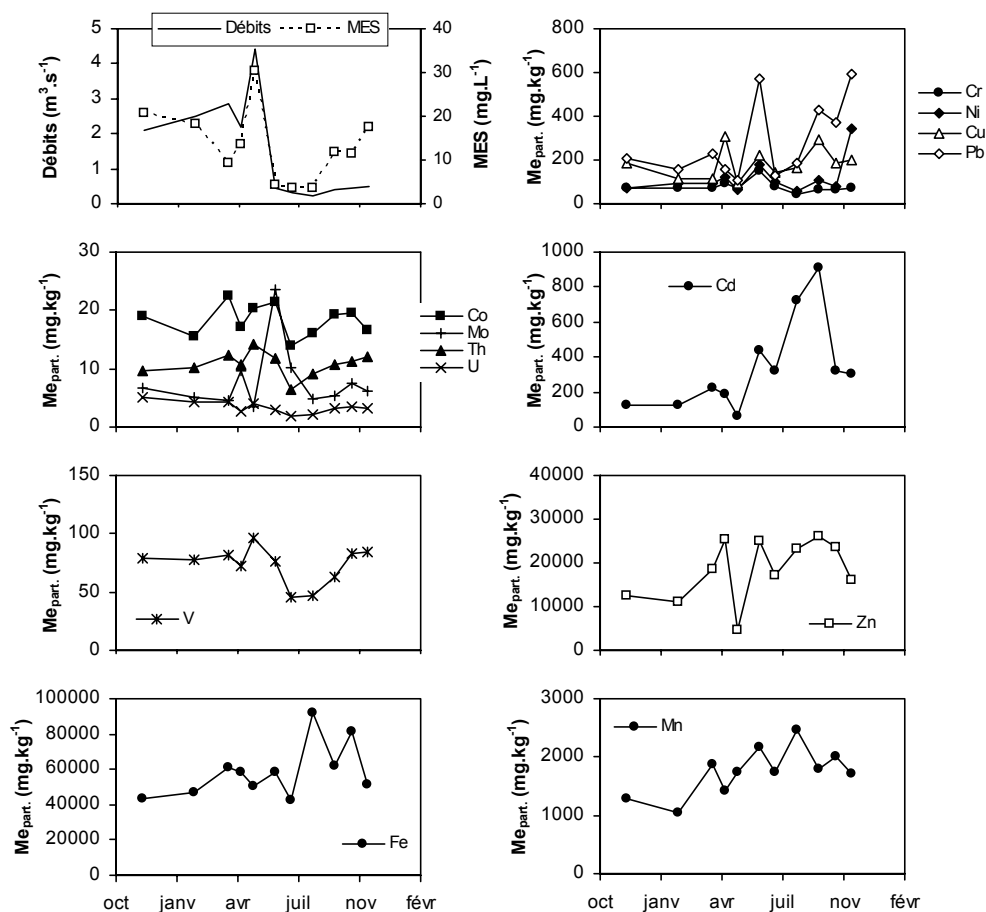
Les Figures 6-3 à 6-5 présentent les variations temporelles des concentrations métalliques particulières totales pour le Riou-Mort, le Lot et la Garonne. D'une manière générale, les ETM particulière présente une variabilité importante de leurs concentrations. Un exemple frappant est le Cd dans le Riou-Mort dont les concentrations particulières varient entre 65 et 912 mg.kg⁻¹ (Figure 6-3). Port-Ste-Marie est le site montrant généralement les variabilités des concentrations des ETM particulière les plus faibles (Figure 6-5) comparées au Lot et à la Garonne aval (La Réole).

Aucune relation nette entre la variabilité des débits et des MES et la variabilité des ETM particulières n'a pu être mise en évidence. En effet, ce type de relation ne peut être appréhendé qu'au travers de séries temporelles de données journalières et non pas mensuelles comme c'est le cas pour nos concentrations en ETM particulière. De plus, le facteur anthropique est susceptible de masquer sinon modifier les relations existant potentiellement entre les débits, les concentrations en MES et les concentrations en ETM particulière.

Les variations de concentration de V et Th dans le Lot et la Garonne ont tendance à évoluer conjointement à celles de Fe (Figures 6-4 et 6-5). Dans le Riou-Mort ou cette

tendance est moins marqué, V et Th montrent une corrélation positive avec l'aluminium, avec des coefficients de corrélations (R^2) élevés (0,85, 0,81 pour V et Th, respectivement). Ces observations sont en accord avec les résultats de plusieurs études (e.g. Aiuppa et al., 2000 ; Négrel et Roy, 2002) qui ont montré que ces deux métaux appartiennent aux éléments immobiles lors de l'altération des sols. Ils sont aussi connus pour être concentrés dans la phase détritique des sédiments et être principalement dérivés de l'altération et de l'érosion des silicates (e.g. Négrel et al., 2000).

Figure 6-3 : Variations temporelles du débit ($m^3.s^{-1}$), des MES ($mg.L^{-1}$) et des concentrations



en ETM particulaires ($mg.kg^{-1}$) à Viviez (Riou-Mort).

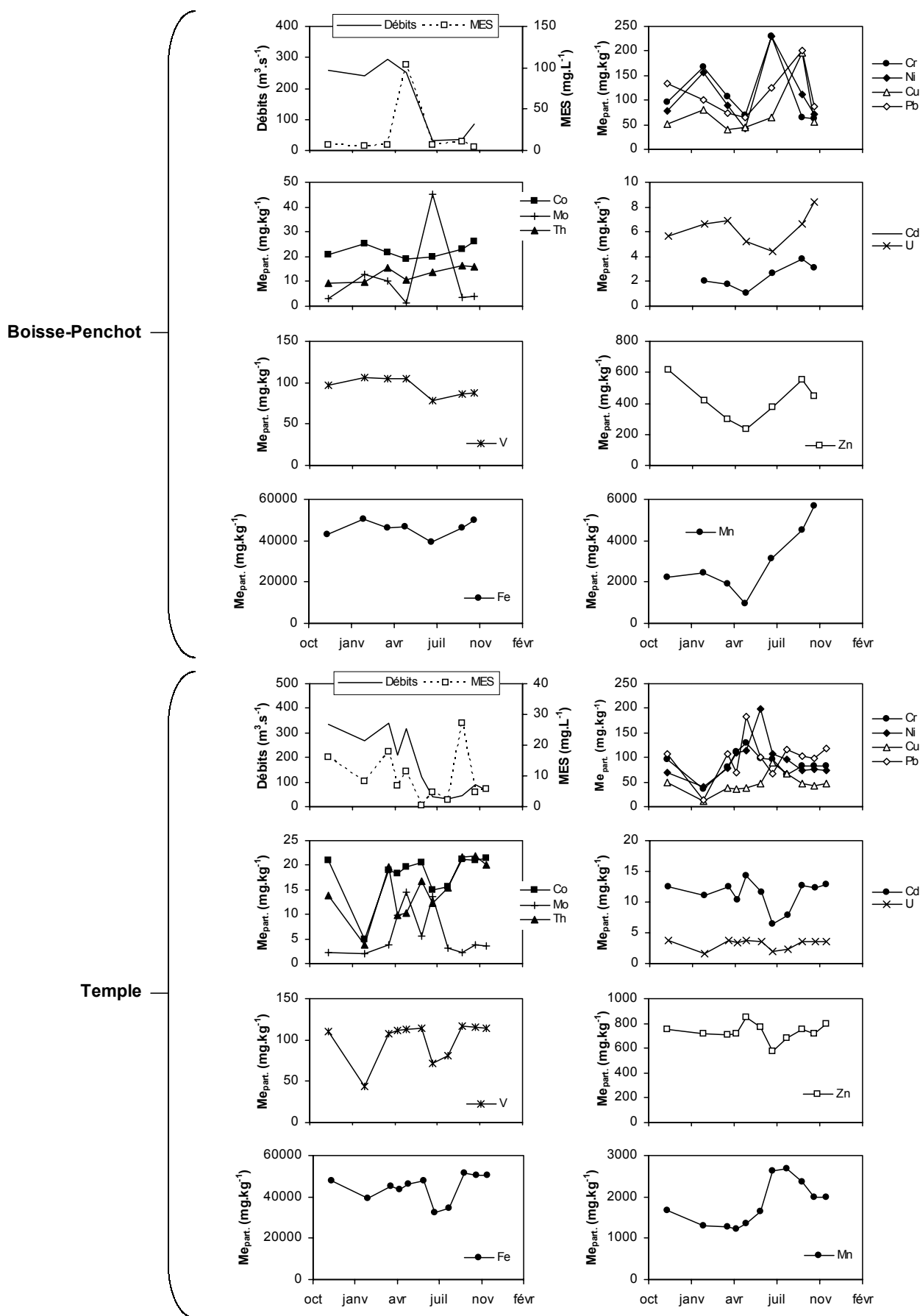


Figure 6-4 : Variations temporelles du débit ($m^3.s^{-1}$), des MES ($mg.L^{-1}$) et des concentrations en ETM particulaire ($mg.kg^{-1}$) à Boisse-Penchot (Lot amont) et à Temple (Lot aval).

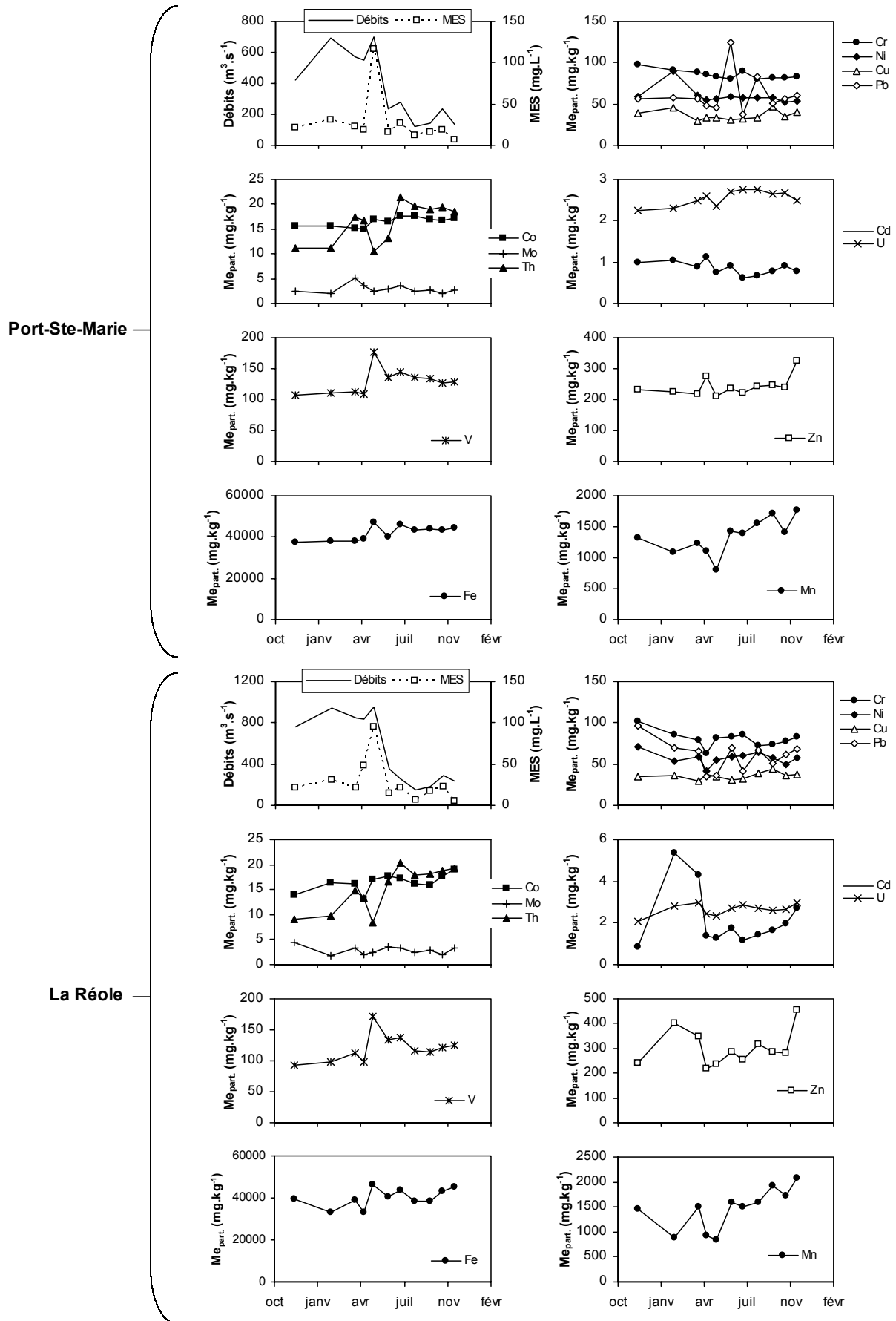


Figure 6-5 : Variations temporelles du débit ($m^3.s^{-1}$), des MES ($mg.L^{-1}$) et des concentrations en ETM particulaire ($mg.kg^{-1}$) à Port-Ste-Marie (Garonne amont) et la Réole.

6.2.2. Spéciation chimique des ETM particulaires

La spéciation métallique réalisée à partir d'extractions sélectives peut fournir des informations détaillées sur l'origine, la forme chimique, la biodisponibilité, la mobilisation et le transport des ETM. Chacune des phases extraites représente une forme et un mécanisme différents de disponibilité. Nous rappellerons ici que le schéma d'extractions parallèles utilisé dans cette étude permet de faire la différence entre 5 fractions opérationnellement définies comme : (I) « carbonates » ou « échangeable à pH 5 » extraite par NaOAc/HOAc ; (II) oxyhydroxydes Fe et Mn réactifs, extraite par ascorbate ; (III) « matière organique et sulfures », extraite par H₂O₂ ; (IV) réductible, extraite par HCl (1N) et (V) totale. La fraction résiduelle (R) étant définie comme : $R = V - (I+II+III)$

i. Biodisponibilité des ETM

L'extraction HCl (1N) est désignée empiriquement par certains auteurs (e.g. Bryan et Langston, 1992 ; Langston et al., 1999) pour extraire une partie des métaux potentiellement biodisponibles et donc qui présentent un risque éventuel pour le biota. D'autre part, dans les systèmes aquatiques peu ou pas pollués, les ETM sont typiquement trouvés dans la fraction résiduelle (i.e. la matrice cristalline) des MES et des sédiments de surface, alors que dans les systèmes soumis à des pollutions anthropiques, les mêmes métaux seront associés à la fraction réactive des particules (Gibbs, 1973 ; Salomons et Förstner, 1980). Il a été proposé par Morse et Luther III (1999) que les ETM liés à cette fraction réactive étaient solubilisés par attaque HCl 1N.

La Figure 6-6 présente la contribution moyenne des métaux de la fraction HCl (exprimée en %) à la teneur totale¹. Les concentrations d'ETM de la fraction extraite par HCl sont reportées dans l'Annexe 9. Le **cadmium** apparaît comme le métal le plus biodisponible, avec Cd_{HCl} représentant entre 84 % (Port-Ste-Marie) et 95 % (Albas) de Cd total. Pour le **zinc**, le Lot amont (Boisse-Penchot), avec Zn_{HCl} ~ 65 % se démarque nettement du Lot aval et du Riou-Mort dont la fraction Zn_{HCl} représente jusqu'à 88 % de la fraction totale. Les autres métaux présentent une fraction HCl moins importante, décroissante dans l'ordre suivant : Pb>Cu>Co>Ni>U. Le **plomb** et le **nickel** sont caractérisés par des concentrations dans la fraction HCl très variables qui suggèrent une variabilité des sources importante. Enfin, le **fer** et le **manganèse**, dont les formes oxydées sont considérées comme des phases minérales

¹ V, Cr, Mo et Th dans la fraction HCl n'ont pu être dosés à cause d'interférences analytiques dues à la présence du chlore dans la solution de dosage.

privilegiées pour la fixation et le transport des ETM (e.g. Shiller et Boyle, 1987 ; Hochella et al., 1999), en particulier dans les systèmes aquatiques perturbés par des activités minières, ont des fractions HCl très différentes. Mn est extrait entre 77 % (Cabrerets et Port-Ste-Marie) et 87 % (Albas) par HCl (1N). Au contraire, pour Fe, seul le Riou-Mort montre une fraction HCl supérieure à 50 %. Ainsi, les fortes proportions d'ETM associées à la phase réactive suggèrent une biodisponibilité potentielle importante pour Cd, Zn, Pb, Cu et dans une moindre mesure Co et Ni.

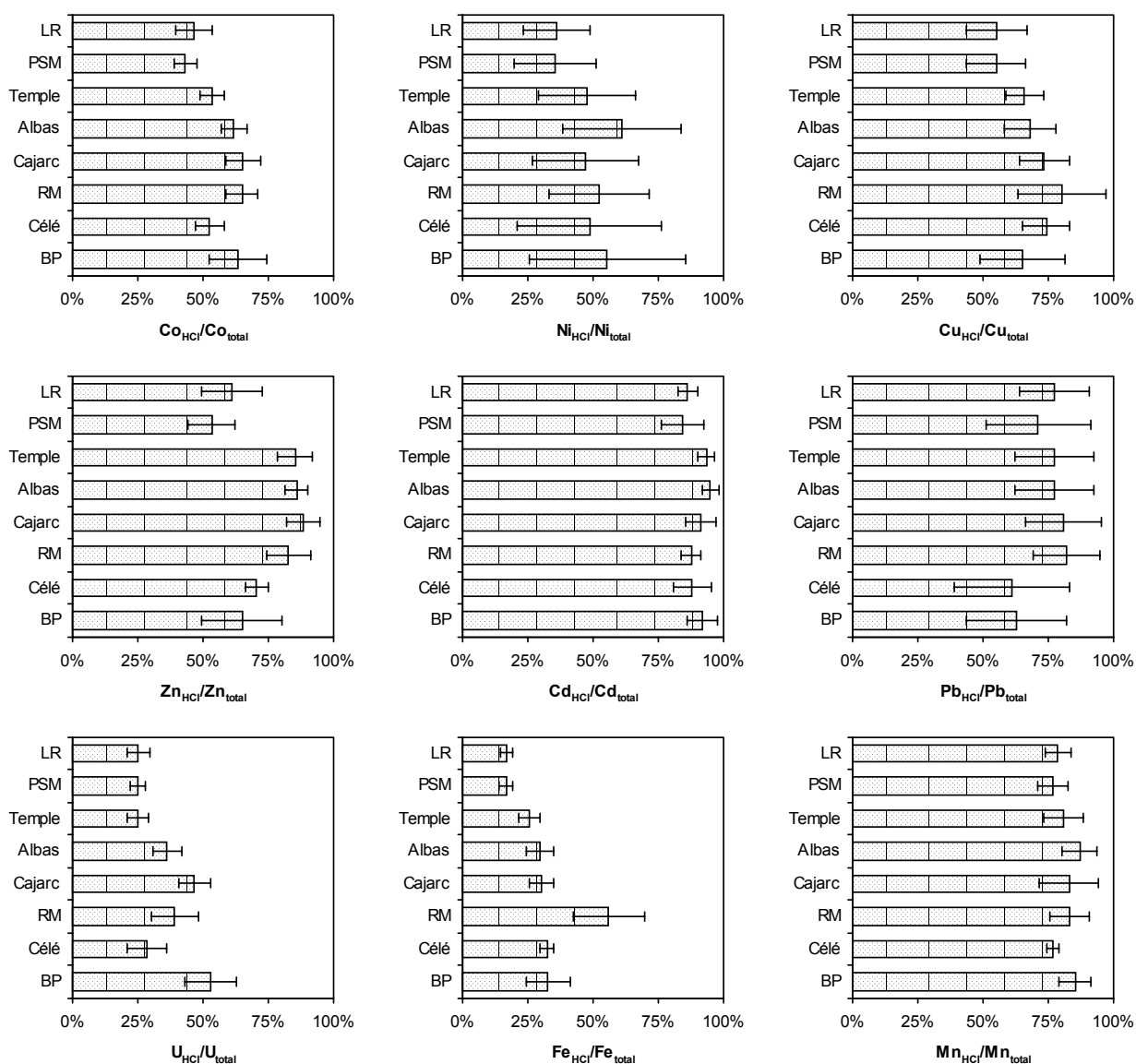


Figure 6-6 : Contributions moyennes (%) de la fraction métallique extraite par HCl (1N) à la teneur métallique totale, pour le Lot, le Riou-Mort, le Célé et la Garonne.

ii. Phases porteuses des ETM particulières

La répartition géochimique des métaux parmi les différentes fractions opérationnellement définies est donnée dans la Figure 6-7. Pour chaque métal est reporté la contribution moyenne (%) de chacune des fractions par rapport à la teneur totale. Ce mode de représentation permet d'une part, une vision globale de la spéciation particulière des éléments traces métalliques ; d'autre part, une mise en évidence des différences entre les métaux et une comparaison entre les sites. Les concentrations métalliques correspondant à chaque extraction sélective sont présentées dans les Annexes 10 à 12. L'extraction NaOAc/HOAc (fraction I) n'a été réalisée que sur quatre de nos huit sites (Riou-Mort, Temple, Port-Ste Marie et La Réole), en raison, d'une part du nombre important d'échantillons et, d'autre part, des faibles teneurs en carbonates caractérisant les MES du Lot (< 5 %, typiquement). Nous allons détailler et discuter ci-dessous la spéciation chimique de chaque métal.

- *Fer*

Il est principalement présent dans la fraction résiduelle quelque soit le site, et également dans la fraction ascorbate mais en faible quantité (<13 et <5 % dans le Lot, le Célé et la Garonne, respectivement). Le Riou-Mort montre une contribution de Fe_{ASC} supérieure aux autres sites (26 %), signifiant que le fer est présent dans les MES du Riou-Mort pour un quart de la teneur totale sous forme d'oxydes et/ou d'oxyhydroxydes. Ces oxyhydroxydes sont typiquement des phases minérales secondaires de l'oxydation des phases sulfurées des terrils miniers, formées suivant les réactions (Dang et al., 2002 ; Salomons, 1995) :



Quelle est la nature de ces phases secondaires ? Filipek et al. (1987) ont montré que dans les contextes d'altération de terrils miniers, les activités ioniques de Fe(III) dissous sont rarement compatibles avec la précipitation de phases minérales pures telles que la ferrihydrite (5Fe₂O₃ · 9H₂O) ou la jarosite [MFe₃(SO₄)₂(OH)₆]. Au lieu de cela, les oxyhydroxydes qui précipitent sont généralement des oxyhydroxysulfates de fer pauvrement cristallisés qui se forment par médiation bactérienne de *Thiobacillus ferroxidans* (Bigham et al., 1990), et pouvant contenir jusqu'à 14 % poids sec de SO₄ (Webster et al., 1998). Typiquement, ces oxydes comprennent de la schwermannite [Fe₈O₈(OH)_{8-2x}(SO₄)_x · nH₂O (1 ≤ x ≤ 1,75)], de la goethite (α-FeOOH) pauvrement organisée et/ou de la jarosite (Bigham et al., 1990 ; Dinelli et

Tateo, 2002). Monterroso et Macías (1998) ont montré que, pour des eaux de rivières soumises à l'influence d'un drainage de terrils miniers et caractérisées par des pH ~7 (valeurs typiquement trouvées pour les eaux du Riou-Mort ; cf. Chap. 5, Figure 5-1), la sursaturation par rapport à la schwermannite était toujours atteinte. Ainsi, les conclusions de ces travaux renforcent l'hypothèse que les oxyhydroxysulfates de fer seraient la phase minérale dominante contrôlant l'activité du fer dans les eaux du Riou-Mort.

- Manganèse

La nature et la distribution de la spéciation du manganèse apparaissent très différente de celle du fer (Figure 6-7). Dans le **Lot** (excepté Temple), Mn est principalement extrait par la solution d'ascorbate (~ 70 %) et H₂O₂ (~ 25 %), indiquant une spéciation majoritairement contrôlée par les oxyhydroxydes de Mn et les phases organiques et/ou sulfurées. Le **Célé** est caractérisé par une fraction Mn_{ASC} plus faible (22 %) et une fraction Mn_{H₂O₂} identique à celle caractérisant le Lot. À **Temple**, la contribution des différentes fractions à la quantité totale de Mn diffère sensiblement du Lot en amont, avec Mn_{ASC} et Mn_{H₂O₂} ne représentant plus que 3/5 et 1/3 de ces mêmes fractions à Albas, respectivement ; Mn étant majoritairement présent (50 %) dans la fraction acétate. Dans les MES du **Riou-Mort**, la somme des fractions I (acétate), II (ascorbate) et III (H₂O₂) est supérieure à 100 % de la teneur totale. La contribution de chacune des fractions est la suivante : 73 % pour la fraction acétate, 64 % pour Mn_{ASC} et 33 % pour Mn_{H₂O₂}. Ce recouvrement des différentes fractions implique qu'une ou des phases porteuses de Mn ne sont pas sélectivement extraites par les réactifs utilisés. Cependant, cette non sélectivité indique que Mn est associé à des phases facilement attaquables (i.e. amorphes), principalement des oxydes. Dans la littérature, peu d'indices sont donnés quant à la possible nature de ces phases, car ce sont typiquement des phases pauvrement cristallisées dans lesquelles Mn est présent sous plusieurs états de valence (Lee et al., 2002).

Bien que le pourcentage de Fe associé aux oxydes soit très inférieur à celui de Mn (i.e. Fe_{ASC} = 26 % et Mn_{ASC} = 64 %), il est à noter que la concentration moyenne d'oxydes de fer reste cependant nettement supérieure à celle des oxydes de manganèse (Fe_{ASC} / Mn_{ASC} = 15). En **Garonne**, Mn est principalement retrouvé dans la fraction I (~ 40 %) ; la phase minérale porteuse de Mn solubilisée dans la fraction I pouvant être de la rhodochrosite (MnCO₃) ou une solution solide de type Mn-Ca-CO₃. Par ordre d'importance, les autres phases porteuses de Mn sont : organique et/ou sulfurée (~ 25 %), 20 % résiduelle et 12-17 % oxydes.

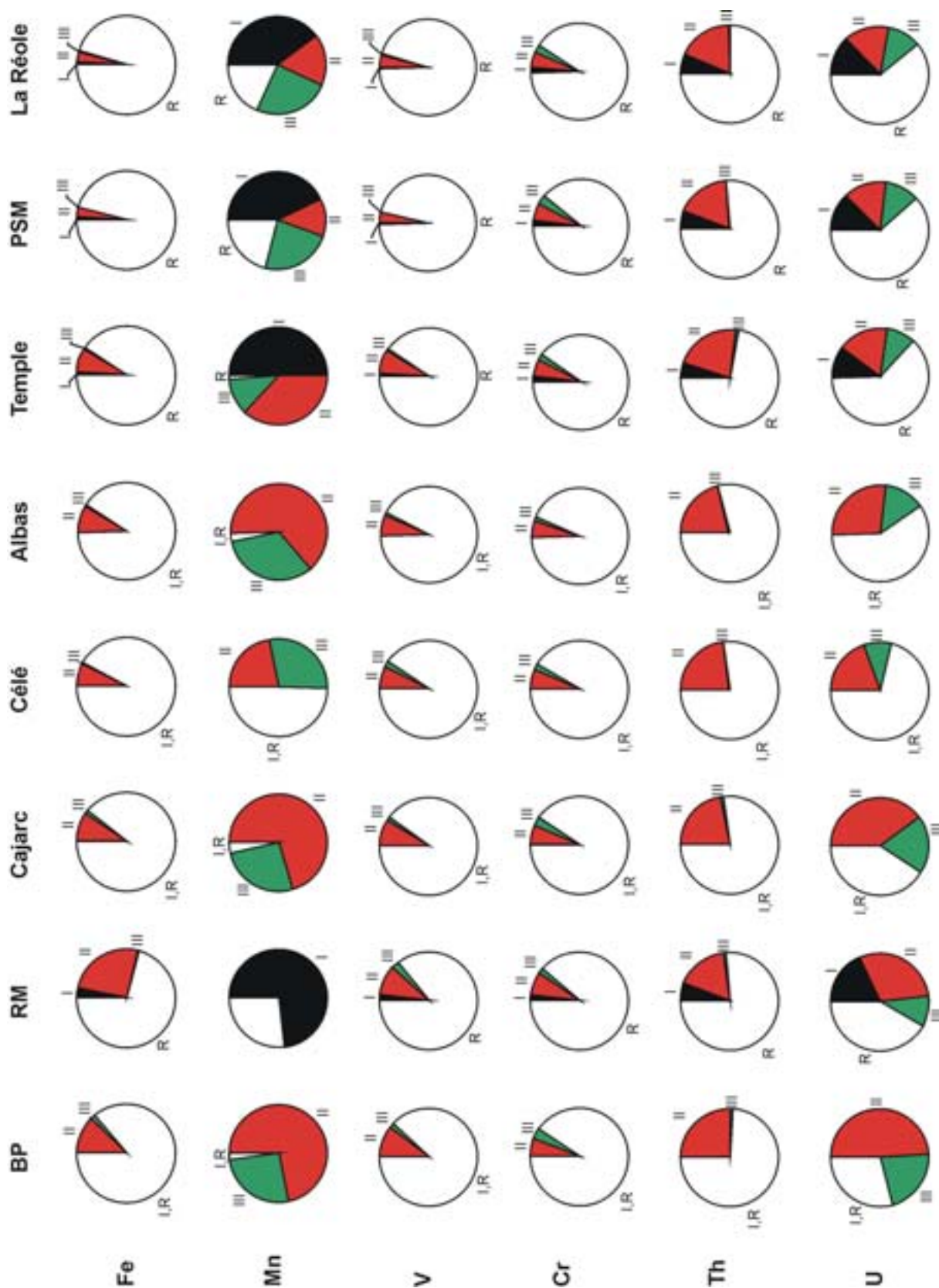


Figure 6-7 : Spéciations chimiques montrant la contribution moyenne de chaque fraction extraite [I (acétate), II (ascorbate), III (H_2O_2) et R = résiduelle] à la teneur métallique totale.

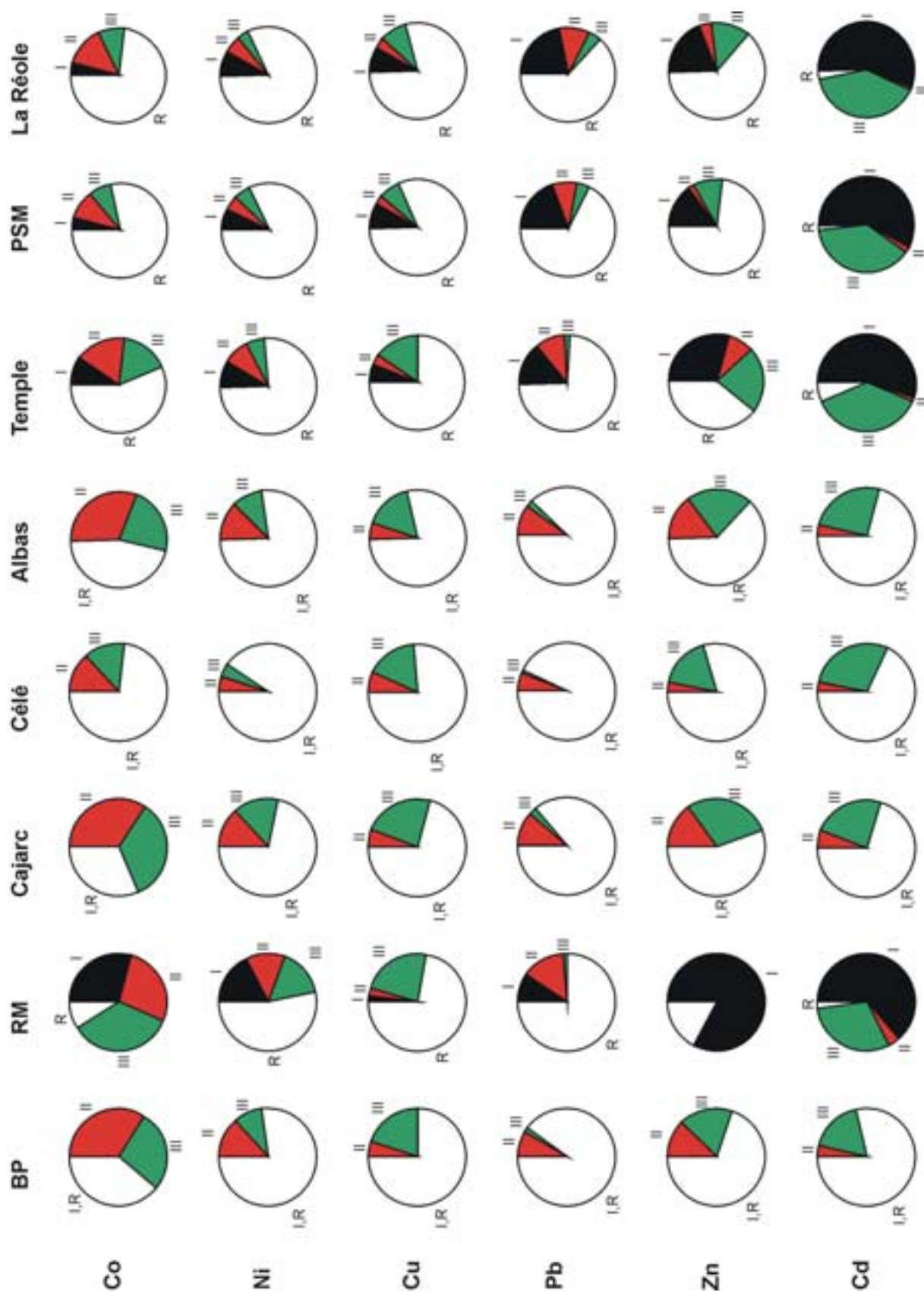


Figure 6-7 (suite).

• *Vanadium et chrome* : Ces deux métaux montrent des spéciations à l'état solide très semblables. Dans le Lot, le Riou-Mort et la Garonne, la contribution de la phase résiduelle pour ces deux métaux est égale ou supérieure à 90 % (Figure 6-7), indiquant que l'incorporation dans les structures cristallines peut être considérée comme le mécanisme de transport majeur pour V et Cr ; cette association de Cr avec la phase résiduelle étant en accord avec les résultats obtenus, par exemple, par Ure et al. (1993) et Thomas et al. (1994), pour des sols et des sédiments de rivières. Dans cette fraction résiduelle, V semble fortement associé au fer (Figure 6-8), probablement des oxydes bien cristallisés non extractibles à l'ascorbate puisque V_{ASC} et Fe_{ASC} ne présentent aucune corrélation.

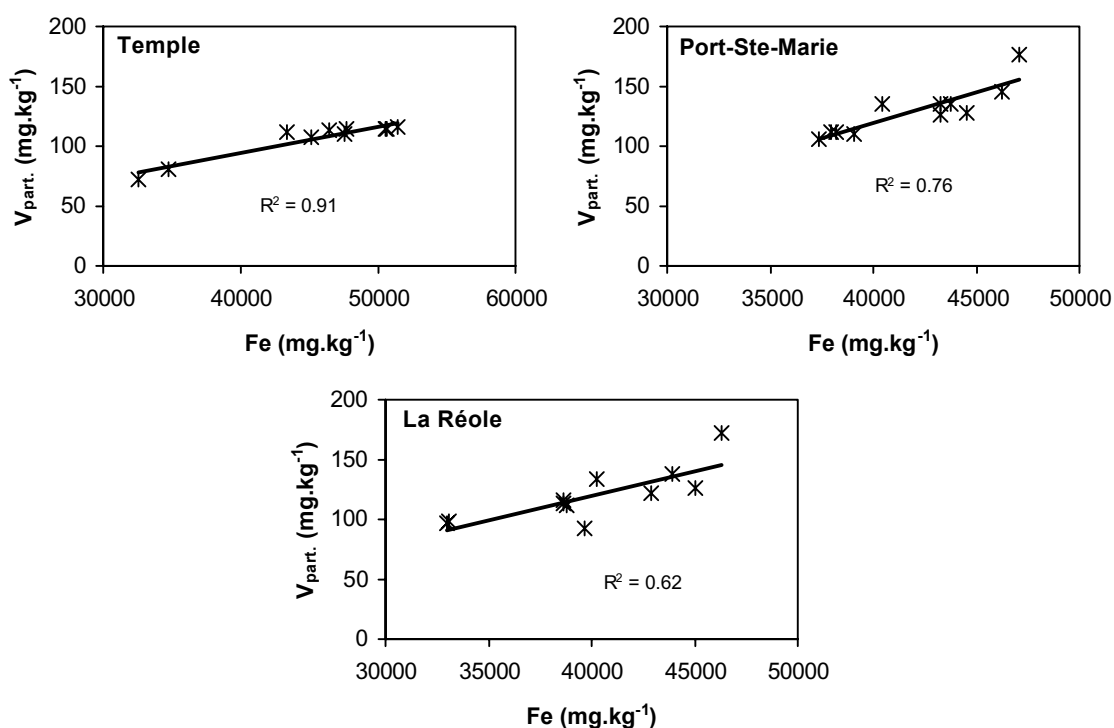


Figure 6-8 : Relation linéaire entre vanadium et fer particulaires totaux.

V et Cr sont également retrouvés dans la fraction ascorbate, à hauteur de 5 et 10 % pour V dans le Lot (Riou-Mort et Célé inclus) et la Garonne, respectivement ; et 6-8 % pour Cr. Enfin, la fraction H_2O_2 ne dépasse pas 3 et 4 % de V et Cr totaux, montrant la faible affinité de ces deux métaux pour les liaisons organiques et/ou sulfurées. Pour ce qui concerne Cr dans le Riou-Mort, Blowes et Jambor (1990) ont suggéré, dans le cadre d'une rivière également soumise au drainage de terrils miniers, que Cr serait contrôlé par la précipitation de $Cr(OH)_3$ ou une solution solide d'oxyhydroxyde de $Cr(III)-Fe(III)$. Sass et Rai (1987) ont également

montré la coprécipitation de Cr et Fe au sein d'une solution solide amorphe de type $Cr_xFe_{(1-x)}(OH)_3$. Cependant aucune corrélation entre Fe_{ASC} et Cr_{ASC} n'a été mise en évidence dans les particules du Riou-Mort, ce qui semblerait favoriser l'hypothèse de l'extraction de $Cr(OH)_3$ par l'attaque ascorbate.

- Thorium

Comme pour V et Cr, la spéciation solide de Th montre peu de variations d'un site à l'autre, avec une forte contribution de la fraction résiduelle (73-79 % ; Figure 6-7), et dans une moindre mesure de la fraction ascorbate (18-25 %). La fraction oxydable (i.e. H_2O_2) est comprise entre 0,2 et 0,5 %, indiquant la quasi absence de contrôle des phases organiques et sulfurées dans le transport de Th. Dans le Riou-Mort et la Garonne, environ 6 % de la teneur totale en Th sont retrouvés dans la fraction acétate. Ces résultats confirment le comportement insoluble du thorium dans les systèmes aquatiques, déjà remarqué, par exemple, par Négrel et Roy (2002) pour deux petits bassins versants du centre de la France (i.e. Allanche et Desges). D'autre part, la faible quantité de Th labile est presque exclusivement associée aux oxyhydroxydes, et plus particulièrement aux oxyhydroxydes de Mn (Tableau 6-1).

	Coefficient de corrélation (R^2)			
	Th_{ASC}		U_{ASC}	
	Fe_{ASC}	Mn_{ASC}	Fe_{ASC}	Mn_{ASC}
Boisse Penchot	0,52	0,63	0,68	0,77
Riou-Mort	<0,01	0,50	<0,01	<0,01
Cajarc	0,26	0,35	0,25	0,69
Célé	0,39	0,66	0,51	0,94
Albas	<0,01	0,03	0,24	0,28
Temple	<0,01	0,20	<0,01	<0,01
Port-Ste-Marie	0,38	0,42	<0,01	<0,01
La Réole	0,11	0,70	0,73	0,37

Tableau 6-1 : Coefficients de corrélations (R^2) entre les concentrations de thorium et d'uranium et les concentrations de fer et de manganèse dans la fraction ascorbate.

- Uranium

La spéciation de U apparaît variable dans le système Lot et homogène en Garonne (Figure 6-7). Le Lot montre une contribution moyenne de la fraction ascorbate diminuant

régulièrement de l'amont vers l'aval : de 50 % (Boisse-Penchat) à 17 % (Temple). La diminution de cette fraction entre Cajarc et Albas est probablement due à l'influence du Célé qui est caractérisé par une contribution de U_{ASC} plus faible que le Lot (i.e. 20 % contre 40 % à Cajarc). L'uranium est, dans une moindre mesure, également présent dans la fraction H_2O_2 qui elle aussi va en diminuant de l'amont vers l'aval : 21 % (Boisse-Penchat) à 9 % (Temple). La diminution de ces deux fractions se fait au profit de la fraction résiduelle qui augmente de 29 % (Boisse-Penchat) à 63 % (Temple). Dans le Riou-Mort, U est principalement retrouvé dans la fraction ascorbate (29 %) puis dans la fraction acétate (18 %) et enfin dans la phase extraite par H_2O_2 (10 %) ; la fraction résiduelle représentant 40 % de U total. En Garonne, la distribution des différentes fractions est similaire à celle du Lot aval (Temple), avec ~ 60 % de U transportés dans la matrice cristalline des particules (fraction R), 15 % par des oxyhydroxydes (fraction ascorbate) ; les fractions acétate et H_2O_2 contribuant chacune à hauteur de 9-13 % de U total.

Ainsi, les oxyhydroxydes de Fe et Mn apparaissent comme les phases réactives principales impliquées dans les processus d'incorporation (adsorption et/ou coprécipitation) de U dissous dans la phase particulaire. Globalement, U semble être principalement liés aux oxyhydroxydes de Mn dans le Lot et plutôt aux oxyhydroxydes de Fe à la Réole. D'autre part, l'extraction par H_2O_2 ne permet pas de faire la distinction entre matière organique et composés soufrés. Cependant, il semblerait que le soufre n'exerce pas un contrôle important dans le transport de U, puisque aucune corrélation entre S_{tot} et U n'a pu être mise en évidence, et cela quelque soit le site étudié. Au contraire, U apparaît plutôt lié à la matière organique particulaire dans le Lot amont et le Célé, avec des coefficients de corrélation entre S_{tot} et U de 0,46 et 0,52, respectivement. Comme nous l'avons déjà mentionné, Palmer et Edmond (1993) ont montré que U dans les rivières provenait des roches carbonatées. Ainsi, il est probable que l'uranium retrouvé dans la fraction I en Garonne et dans le Riou-Mort soit associé à des phases carbonatées plutôt que simplement adsorbé à la surface des particules.

- Cobalt

En Garonne, la somme des fractions I, II et III contribue pour 22 et 27 % de la teneur totale en Co avant et après la confluence avec le Lot, respectivement (Figure 6-7). Le cobalt est transporté majoritairement sous forme non-labile, ce qui est cohérent avec les résultats de l'attaque HCl (Figure 6-6), et apparaît associé au fer ($R^2 = 0,75$ à Port-Ste-Marie). Dans le Riou-Mort, la spéciation de Co apparaît dominée par la matière organique et/ou les sulfures (fraction III = 35 %), les oxyhydroxydes (fraction II = 27 %) et la fraction acétate (29 %) ; la

fraction résiduelle ne représentant que 9 % de Co total. À Boisse-Penhot et à Cajarc, $\sim 1/3$ de Co est associé aux oxyhydroxydes (fraction II) et plus particulièrement au Mn, comme le suggère la bonne corrélation entre Mn et Co (Figure 6-9a) ; et $\sim 1/3$ est associé à la fractions III (Figure 6-7) et préférentiellement à la matière organique, comme le montre la corrélation entre COP et Co (Figure 6-9b) ; le tiers restant est partagé entre la fraction résiduelle et acétate. Le Célé montre une spéciation différente avec des contributions des fractions ascorbate et H_2O_2 (13 et 14 %, respectivement) très inférieures à celles du Lot ; la diminution de la fraction H_2O_2 entre Cajarc et Albas, qui passe de 34 à 22 %, est probablement due aux apports en Co du Célé moins associés à la fraction oxydable.

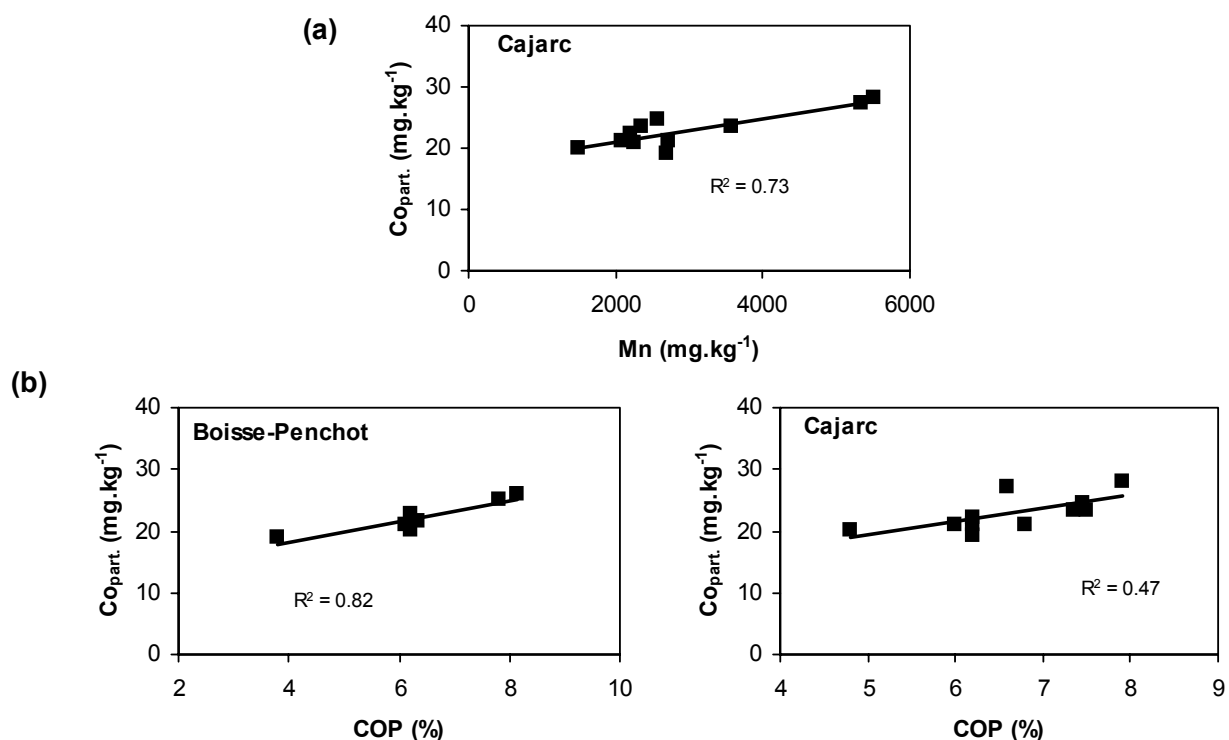


Figure 6-9 : Relations entre (a) Co et Mn particulaires à Cajarc et (b) entre Co et carbone organique particulaires à Boisse-Penhot et Cajarc.

Enfin, un net recul de la contribution de la fraction ascorbate est observé entre Albas et Temple (-15 %), qui correspond à une diminution de moitié de la concentration en Co_{ASC} (i.e. de 6,86 à 3,37 mg.kg⁻¹). Cette diminution de Co_{ASC} ne peut pas être expliquée par une soustraction par sédimentation de particules entre les deux sites, ni par une remobilisation du Co vers la phase dissoute puisque la concentration totale en Co particulaire reste constante (20 ± 2 mg.kg⁻¹). On peut donc attribuer cette diminution à un changement de spéciation

solide. Si l'on considère que la concentration de Co dans la fraction résiduelle ne change pas entre Albas et Temple, puisqu'aucun tributaire susceptible de faire varier cette fraction n'existe entre ces deux sites, il est possible d'estimer la contribution de la fraction I à Albas. Le résultat de ce calcul donne une contribution de 8 % de la fraction I à la teneur totale en Co, impliquant une contribution de la fraction résiduelle seule de 39 %. Cette dernière valeur est inférieure à celle de Temple (56 %) suggérant l'absorption de Co, entre Albas et Temple, dans une phase oxydée non extractible à l'ascorbate et capable d'incorporer Co dans sa structure, e.g. goethite (Cornell, 1991). Ainsi, ces résultats suggèrent une maturation des oxyhydroxydes de Fe, et plausiblement Mn, d'amont en aval.

- Nickel

En Garonne, Ni est majoritairement associé à la phase résiduelle, qui contribue pour ~80 % de Ni total (Figure 6-7). Les 20 % restant sont répartis de façon homogène entre les fractions I, II et III. Dans le système fluvial du Lot, nous retrouvons une spéciation similaire pour le Célé. Dans le Lot, la contribution de la phase résiduelle est légèrement inférieure à celle de la Garonne (77 % à Temple). Les oxyhydroxydes de Fe et Mn contribuent pour 13 % du transport de Ni tout au long du Lot mais chutent à 8 % à Temple, suggérant comme pour Co une absorption lors de la maturation des oxyhydroxydes de Fe. En effet, si l'on suit les conclusions de Kinniburgh et al. (1976), il semblerait que pour un pH > 5,6, les oxydes de Fe(III) soient les phases oxydées ayant le plus d'affinité pour Ni. Les résultats obtenus par Cornell (1991), qui a montré que Ni pouvait être structurellement incorporé dans la goethite, vont dans le même sens.

La contribution de la fraction H₂O₂ est également assez homogène sur toute la rivière, variant de 6 à 15 % de la teneur totale et dont les variations sont à mettre en relation avec les apports des tributaires (Célé et Riou-Mort). La spéciation de Ni dans le Riou-Mort apparaît différente du Lot, avec une moindre contribution de la fraction résiduelle (53 %). Les fractions I, II et III représentent respectivement 18, 13 et 16 % de la teneur totale.

Les résultats que nous avons obtenus sur la spéciation de Ni, dans le système Lot-Garonne, sont en accord avec ceux de Galán et al. (2003), qui ont rapporté une spéciation de Ni (ainsi que Cr) principalement associée à la phase résiduelle pour un système fluvial sévèrement pollué par le drainage de terrils miniers (Rivière Tinto).

• Cuivre

En Garonne, la répartition de Cu dans les différentes phases est assez proche de celle de Ni (Figure 6-7), avec toutefois une contribution légèrement supérieure de la fraction H₂O₂ (8 %) au détriment de la fraction ascorbate (3 %). Dans le Lot, la contribution des oxyhydroxydes reste toujours inférieure à 10 %. La fraction H₂O₂ contribue pour 20 et 23 % dans le Lot amont (Boisse-Penhot et Cajarc, respectivement) et diminue vers une valeur de 15 % à Temple. Dans le Riou-Mort, la fraction non-résiduelle contribuant le plus au transport de Cu est la fraction oxydable (23 %). Le cuivre extrait par ascorbate et acétate ne représente que 4 % de la teneur totale. La chalcopryrite (CuFeS₂) est le minéral le plus susceptible, par son oxydation, d'être responsable de l'introduction de Cu dans ce type d'environnement (Johnson et al., 2000). Pour différents sites soumis à l'influence de l'altération de terrils miniers, il a été montré par des études minéralogiques (Blowes et Jambor, 1990) que la précipitation secondaire de covellite (CuS) était le principal processus de contrôle des concentrations de Cu particulaire. Ainsi, l'apport de covellite dans les MES du Riou-Mort, par altération des terrils, pourrait rendre compte à la fois d'une partie de Cu retrouvé dans la fraction H₂O₂ et de la corrélation linéaire existant entre Cu_{H₂O₂} et S_{tot} (Figure 6-10). Cependant, cette figure montre que S_{tot} ne peut expliquer que 71 % des variations des concentrations de Cu extrait par H₂O₂. D'autres phases, comme la matière organique, pouvant participer au transport de Cu, comme l'ont montré Zhang (1995) et Fernandes (1997), respectivement pour des rivières chinoises et brésiliennes.

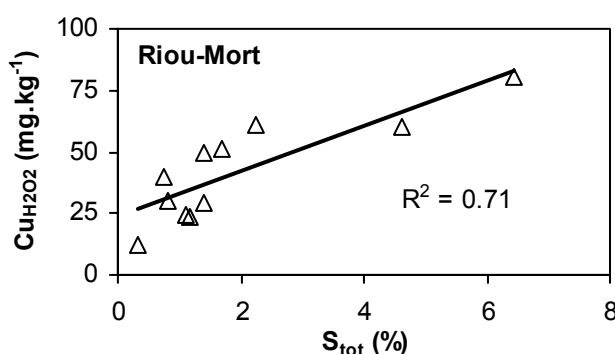


Figure 6-10 : Relations entre les concentrations de Cu extraites par la solution de H₂O₂ et le pourcentage de soufre dans les particules en suspension du Riou-Mort.

Ainsi, nos résultats sur la spéciation solide de Cu suggèrent que ce métal est transporté principalement (>75 %) dans la fraction résiduelle et plus particulièrement associé au Mn

détritique ($R^2 = 0,65$ à Temple). Toutefois, il doit être souligné que Cu montre une affinité pour la fraction oxydable (jusqu'à 23 %), et en particulier pour les phases sulfurées.

- Plomb

La spéciation solide de Pb apparaît assez homogène entre les sites et entre le Lot et la Garonne (Figure 6-7). Une portion importante de Pb est liée à la fraction résiduelle, i.e., 73 % pour le Riou-Mort et le Lot (Temple) et 64-68 % pour la Garonne (La Réole et Port-Ste-Marie, respectivement). En Garonne et dans le Lot aval (Temple), une contribution de 15 et 20 %, respectivement, de la fraction acétate suggère un transport de Pb associé à la phase carbonatée. La contribution cumulée des deux fractions restantes (H_2O_2 et ascorbate) ne dépasse pas 14 %, suggérant un faible contrôle des oxyhydroxydes, et de la fraction organique et/ou sulfurée dans le transport fluvial de Pb. À Boisse-Penhot, Pb particulaire et S total sont positivement corrélés (Figure 6-11), indiquant que le transport de Pb est principalement assuré par une (des) phase(s) sulfurée(s) insolubles (i.e. non extractible(s) par H_2O_2). Bien que les autres sites ne montrent pas une telle corrélation, principalement à cause des faibles variations des teneurs en soufre total, il est raisonnable de penser que cette hypothèse reste valable pour tout le Lot. Les phases sulfurées insolubles contenant Pb pourrait provenir d'un site minier (wolfram et arsenopyrite) abandonné, situé en amont de Boisse-Penhot (Gisement d'Engualès ; Courtin-Nomade et al., 2003). En effet, ces auteurs ont rapporté des concentrations en Pb dans les résidus d'exploitation pouvant atteindre 208 mg.kg^{-1} .

La spéciation de Pb dans le Riou-Mort indique une contribution importante de la fraction résiduelle (74 %). Cette forte contribution peut être due (1) à la persistance de galène (PbS) dans les MES, composé à la cinétique d'oxydation lente qui a été identifié dans les terrils drainés par le Riou-Mort (Bertin et Bourg, 1995) et courant dans ce type de contexte minier (e.g. Dang et al., 2002 ; Néel et al., 2003 ; Lacal et al., 2003) et/ou (2) de Pb précipité dans des composés sulfatés telle l'anglesite ($PbSO_4$) (Lin et Herbert, 1997), qui pourrait expliquer la corrélation nette entre Pb particulaire et S total (Figure 6-11). Les fractions I et II représentent respectivement 10 et 15 % de Pb total. La présence de Pb dans la phase carbonatée est en accord avec les travaux de Fornasiero et al. (1994) qui, à partir d'une étude expérimentale de dissolution de galène, ont suggéré la formation de carbonate (cerussite) et d'hydroxycarbonate de plomb. Cependant, pour des $pH > 7$, O'Day et al. (1998) et Carroll et al. (1998) ont suggéré une compétition entre la sorption de Pb sur les oxyhydroxydes de Fe et la co-précipitation de Pb avec de phases carbonatées en fonction de la quantité de Fe dans le système. Il est donc possible que la répartition de Pb entre les fractions I et II dans le Riou-

Mort soit ainsi le reflet de cette compétition. D'autre part, pour ce qui concerne la fraction ascorbate seule, l'absence de corrélation entre les concentrations de Mn_{ASC} ou Fe_{ASC} avec Pb_{ASC} suggère un contrôle conjoint de FeO_x et MnO_x dans le transport de Pb sous forme d'oxyhydroxydes. Enfin, les contributions de la fraction organique sont faibles dans le Riou-Mort (et dans les autres sites) ; cependant, cette contribution peut être indirecte, avec un effet significatif sur l'adsorption de Pb à la surface des particules à travers leur interaction avec les oxydes métalliques (Nelson et al., 1999b).

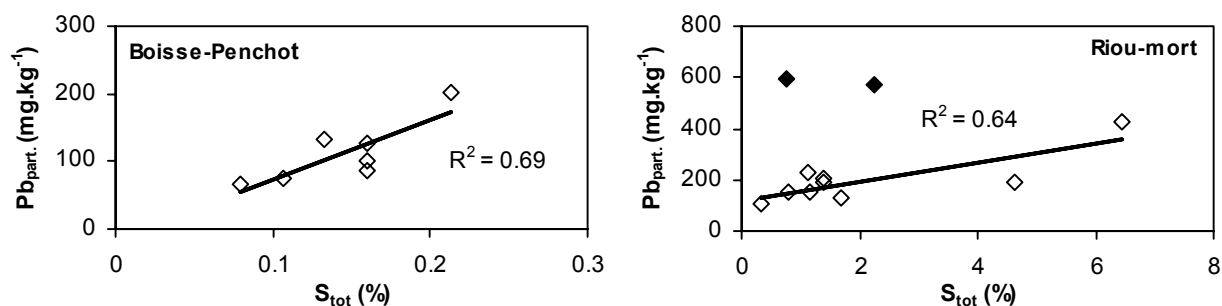


Figure 6-11 : Corrélations linéaires entre le soufre particulaire total et le plomb particulaire pour le Lot amont (Boisse-Penchat) et le Riou-Mort. Dans ce dernier cas, ont été exclus de la corrélation les échantillons aux fortes concentrations en Pb ($\sim 600 mg.kg^{-1}$; losanges pleins), car représentant probablement une source ponctuelle non identifiée de Pb particulaire non représentative du fonctionnement général du Riou-Mort.

- Zinc et cadmium

En raison des similitudes de leurs comportements, nous allons comparer la spéciation solide de Zn et Cd tout d'abord dans le Riou-Mort et ensuite dans le Lot et la Garonne.

⇒ Riou-Mort

La spéciation de Zn, comme celle de Mn (voir plus haut), montre une somme des fractions I, II et III supérieure à 100 % de la teneur totale. La contribution de chaque fraction est la suivante : 83 % pour la fraction I (Figure 6-7), 46 % pour Zn_{ASC} et 32 % pour $Zn_{H_2O_2}$. La contribution de cette dernière fraction est identique à celle de $Mn_{H_2O_2}$; toutefois, ces deux métaux ne montrent aucune corrélation, ni dans la fraction H_2O_2 , ni dans les autres fractions. Ainsi, de même que pour Mn, les phases porteuses de Zn apparaissent multiples et ne peuvent être sélectivement extraites par les réactifs utilisés. Ceci indique des phases minérales porteuses de Zn très réactives et un potentiel de remobilisation de Zn extrêmement élevé, sensible aux variations des conditions physicochimiques de la rivière (e.g. pH, Eh, O_2). À la

différence de Zn, la spéciation du Cd ne montre pas de recoupement des attaques sélectives. Le cadmium dans les différentes fractions des MES du Riou-Mort est distribué comme suit : 63, 31, 4 et 2 % pour les fractions I, III, II et R, respectivement. Cette distribution indique, comme pour Zn, une prédominance de la fraction acétate ; le manque de corrélation entre les concentrations de Zn et Cd dans cette dernière fraction et les concentrations en carbone inorganique ($R^2 = 0,1$ et $0,3$ pour Zn et Cd, respectivement), suggère que ces deux métaux ne sont pas liés aux carbonates mais plutôt à la fraction échangeable, confirmant ainsi la forte réactivité des phases porteuses. Bien que les contributions de $Zn_{H_2O_2}$ et $Cd_{H_2O_2}$ soient comparables ($\sim 30\%$), seuls $Cd_{H_2O_2}$ et Cd total montrent une corrélation avec le soufre total (Figure 6-12). Ainsi, le transport de Cd apparaît contrôlé par des phases sulfurées, alors que celui de Zn semble partagé entre ces phases sulfurées ($Zn_{H_2O_2}$), des oxydes peu cristallisés (Zn_{ASC}) et d'autres phases réactives, possiblement carbonatées ($Zn_{acétate}$; e.g. smithsonite) que nous n'avons pas pu spécifiquement extraire avec nos différentes attaques sélectives.

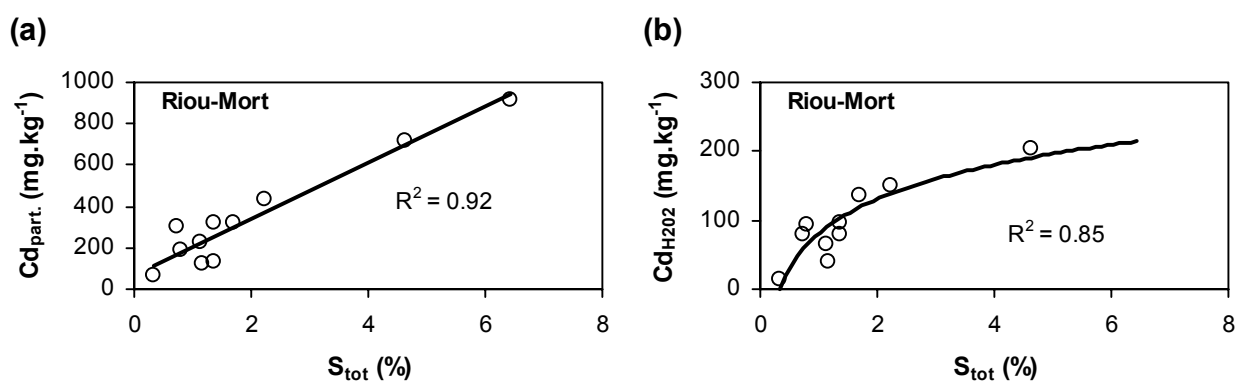


Figure 6-12 : Relations entre les concentrations en Cd total (a) et Cd extrait par H_2O_2 (b) et les concentrations en soufre total dans les MES du Riou-Mort.

Toujours en ce qui concerne le Riou-Mort, un dernier point reste à éclaircir : la différence flagrante entre les contributions de la fraction ascorbate pour Zn (46 %) et Cd (4 %), suggérant une adsorption préférentielle de Zn sur les oxyhydroxydes de Fe et/ou Mn au dépend de Cd. Cette distribution est en accord avec les travaux de O'Day et al. (1998) sur des sédiments de surface d'une rivière affectée par le drainage d'un district minier : ces auteurs montrent que Cd n'est pas associé à des oxyhydroxydes même pour des échantillons dans lesquels $\sim 50-75\%$ de Zn est lié à des oxyhydroxydes. Cette différence de comportement entre Zn et Cd peut être expliquée en terme de compétition d'adsorption, d'une part entre Zn et Cd et d'autre part entre Cd et les cations alcalino-terreux (e.g. Ca et Ba). Dans des expériences

d'adsorption binaire entre des métaux de transition et Cd, Benjamin et Leckie (1981) trouvent que le taux de compétition dépend de la combinaison spécifique des cations métalliques, et montrent en particulier que la présence de Zn (mais aussi Pb) en solution réduit significativement l'adsorption de Cd sur les oxydes par adsorption sur des sites mutuellement compatibles. D'autre part, Cowan et al. (1991), au moyen du même genre d'étude expérimentale, montrent une sensible réduction (jusqu'à 40 % à pH 7,2) de l'adsorption de Cd sur des oxydes de Fe amorphes en présence de Ca en solution, par rapport à une solution contenant du Cd seul. La présence de Ba peut également influencer l'adsorption de Cd à la surface des oxydes de Fe (-15 % à pH~8 ; Cowan et al., 1991) ; le moindre effet de Ba par rapport à Ca étant expliqué par une plus faible solubilité de Ba, l'empêchant d'atteindre des concentrations suffisamment élevées pour entrer en compétition avec Cd. Toutefois, les MES du Riou-Mort sont caractérisées par des concentrations en Ba élevées (jusqu'à 13000 mg.kg⁻¹ ; cf. Chap. 4). Ainsi, la combinaison (1) de concentrations dissoutes en Zn en moyenne 65 fois supérieures à celle de Cd (i.e. 1193 et 19 µg.L⁻¹, respectivement), (2) de concentrations particulières en Ba fortes, signifiant une occupation importante des sites d'adsorption à la surfaces des oxydes et (3) de concentrations en Ca non négligeables (i.e. 2 mg.kg⁻¹ ; Annexe 1), peut expliquer la faible contribution de la fraction ascorbate dans la transport de Cd dans le Riou-Mort.

⇒ Lot et Garonne

Si l'on compare la spéciation solide de Zn et Cd dans le Lot (Figure 6-7), il apparaît que Zn est plus associé aux oxyhydroxydes [entre 9 % (Temple) et 16 % (Cajarc)] que Cd [entre 1 % (Temple) et 6 % (Cajarc)]. Par contre, les contributions de la fraction H₂O₂ pour Boisse-Penchat, Cajarc et Albas sont sensiblement équivalentes, correspondant en moyenne à 23 % du Zn et Cd total. Dans le Lot amont (Boisse-Penchat), Zn et Cd sont à la fois corrélés au Mn particulaire et au soufre total (Figure 6-13) suggérant un transport conjointement associé à ces deux éléments.

La spéciation de Zn dans la Garonne apparaît différente de celle du Lot à Temple, avec une contribution de la fraction résiduelle plus importante [73 % (Port-Ste-Marie) et 63 % (La Réole) contre 39 %]. À Temple, cette moindre importance de la fraction résiduelle se fait au profit des fractions I et III, représentant 30 et 20 % de la concentration totale, respectivement. En Garonne, ces fractions représentent 15-20 % et 10-13 %, respectivement. Les oxyhydroxydes réactifs ne participent que minoritairement (Zn_{ASC} = 9 % de la teneur totale) au transport de Zn à Temple ; cette tendance étant encore plus marquée en Garonne (Zn_{ASC} < 5%

de la teneur totale). Il est possible que Zn soit associé à des oxydes de Fe peu réactifs (e.g. goethite, hématite ou magnétite) non extraits par la solution ascorbate. Cependant, l'importance de la fraction résiduelle peut également être interprétée comme la conséquence de la contribution importante des argiles dans la spéciation de Zn.

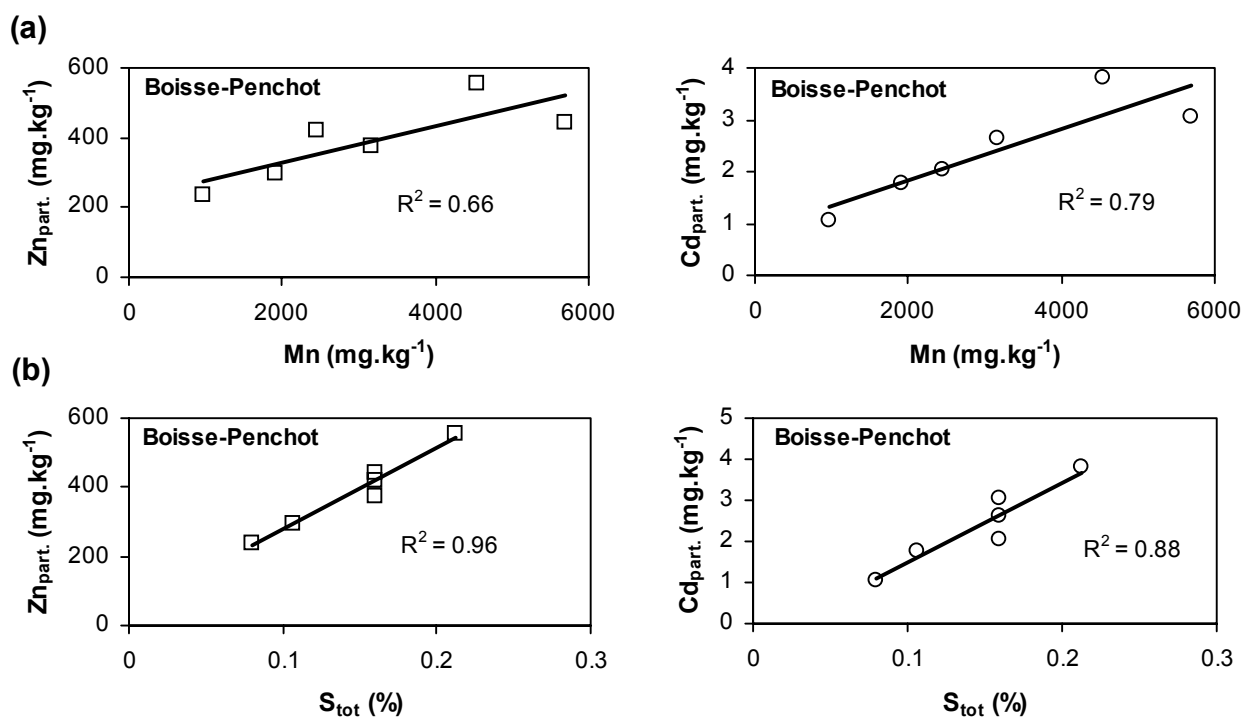


Figure 6-13 : Relations linéaires entre les concentrations en Zn et Cd particulaires et les concentrations en Mn particulaire (a) et soufre total (b) à Boisse-Penchat.

La spéciation de Cd à Temple et en Garonne apparaît, d'une part très différente de celle de Zn et, d'autre part, homogène sur les trois sites. Elle est caractérisée par une fraction résiduelle très faible (2-6 %). La fraction acétate est la fraction la plus largement représentée avec des contributions ~ 55 %. L'absence de corrélation entre les concentrations en carbone inorganique et Cd extrait par acétate suggère un Cd « échangeable », adsorbé à la surface des particules par des liaisons électrostatiques, plutôt qu'associé à des phases carbonatées. Le fait que 95 % de Cd soit désorbé dans l'estuaire sous l'action de la salinité (Robert et al., 2003) renforce cette hypothèse.

Le cadmium est lié à 40 % à des phases extraites par H_2O_2 ; cependant l'absence de corrélation nette entre $Cd_{H_2O_2}$ et le carbone organique particulaire ou le soufre total ne permet

pas de distinguer entre les contributions de la matière organique et d'éventuelles phases sulfurées. Enfin, les oxyhydroxydes de Fe et/ou Mn, avec des contributions quasi nulles (1-2 %), n'interviennent que de manière anecdotique dans le transport de Cd.

6.2.3. Conclusions

Notre étude de spéciation solide a permis d'identifier les phases porteuses des ETM dans les MES du système Lot-Garonne. Le Tableau 6-2 présente un résumé des principaux résultats. Dans ce tableau, sont reportés pour chaque ETM d'une part la contribution de la fraction résiduelle à la teneur totale, et d'autre part la contribution de la fraction réactive la plus représentée.

	Fraction résiduelle (%)			Fraction réactive dominante (%)		
	Riou-Mort	Lot	Garonne	Riou-Mort	Lot	Garonne
Fe	70	90		oxyhydroxy-sulfates	oxydes (<10)	
Mn	<1	5	20	échangeable (73)	oxydes (70)	carbonates (40)
Cr, V		90		Cr(OH) ₃ ou Cr-Fe-(OH) ₃	oxydes (10)	
U	45	30-60	60	oxydes (30)	Mn-O _x (20-50)	Fe-O _x (30)
Co	9	30-60	75	oxydes = carbonates = MO/sulfures		
Ni	50	80		oxydes = carbonates = MO/sulfures	oxydes = carbonates = MO/sulfures	
Cu	70	80		MO/sulfures (25)	oxydes = carbonates = MO/sulfures	
Pb		70		oxydes (15)	carbonates (20)	
Zn	<1	40	70	échangeable (80)	MO/sulfures (20-30)	carbonates (15-20)
Cd	2	6	5	échangeable (60)	MO/sulfures (30-40)	carbonates/échangeable (55)

Tableau 6-2 : Résumé de la spéciation métallique particulière des MES du Lot, du Riou-Mort et de la Garonne et contribution (%) à la teneur métallique totale (chiffres entre parenthèses).

Dans le Riou-Mort, Mn, Zn et Cd sont les métaux qui montrent les plus faibles contributions de la fraction résiduelle (1-2 %) ; leur transport particulaire se fait sous forme « échangeable », c'est à dire liés aux particules par des forces d'attractions faibles et très sensibles aux changements des conditions physico-chimiques de la rivière (e.g. pH, force ionique, chlorinité). Dans le Lot et la Garonne, la spéciation des ETM est dominée par la fraction résiduelle, exception faite de Cd et Mn qui montrent des fractions résiduelles généralement faibles (entre 5 et 20 % de la teneur totale). Le cadmium apparaît principalement associé à la matière organique et/ou aux phases sulfurées dans le Lot et sous forme carbonate/échangeable dans la Garonne.

Parmi les phases porteuses que nous avons identifiées, les oxyhydroxydes de Fe et Mn sont souvent décrits dans la littérature comme des solides exerçant un contrôle majeur sur les concentrations et le transport des ETM dans les eaux de surface (e.g. Cowan et al., 1991 ; Hochella et al., 1999 ; Dong et al., 2002). Cependant, cette capacité de contrôle va dépendre de l'affinité de chaque ion métallique pour les oxyhydroxydes de Fe et Mn. Plusieurs études expérimentales et de modélisation ont montré que cette affinité (pour les oxyhydroxydes de Fe) suit l'ordre : Pb>Cu>Zn>Cd>Co (Benjamin et Leckie, 1981 ; Martínez et McBride, 1999 ; Trivedi et Axe, 2000). Dans le système Lot-Garonne, parmi les 5 métaux indiqués ci-dessus, celui qui apparaît le plus associé à la fraction réactive réductible est Co (26 % dans le Lot) et le moins associé est Cd (3,5 %) ; les 3 autres métaux montrant globalement des contributions des oxyhydroxydes semblables (~15 %)

L'apparente contradiction entre nos résultats de spéciation et les données expérimentales rapportées dans la littérature peut trouver plusieurs explications : (1) les expérimentations sont, pour la plupart, réalisées sur des oxydes purs artificiellement précipités, de type hématite ou goethite (e.g. Cowan et al., 1991 ; Tamura et al., 1996 ; Christl et Kretzschmar, 1999), alors que les oxyhydroxydes naturels incluent des proportions variables d'impuretés inorganiques et organiques structurales ou adsorbées (Webster et al., 1998) susceptibles de modifier leur capacité d'adsorption ; (2) l'extraction ascorbate utilisée dans notre étude ne solubilise que les oxydes réactifs de Fe et Mn (cf. Chap. 1), laissant dans la phase résiduelle les oxydes plus cristallisés de type hématite, magnétite ou goethite, par exemple ; enfin, (3) rares sont les études expérimentales prenant en compte les oxyhydroxydes de Mn (Tamura et al., 1996 ; Trivendi et Axe, 2000), alors que nous avons montré que les oxyhydroxydes de Mn pouvaient exercer un contrôle supérieur aux oxyhydroxydes de Fe sur certains métaux (Co, U et Th).

Ce dernier point est particulièrement important dans des contextes de drainage de terrils miniers. Dans ce type d'environnement, généralement caractérisé par des eaux de surface à $\text{pH} < 4,5$ (e.g. Monterroso et Macías, 1998 ; Dinelli et Tateo, 2002), les métaux sont transportés préférentiellement par les oxyhydroxydes de Fe, qui se forment typiquement à $\text{pH} < 7$; les oxyhydroxydes de Mn ne jouant qu'un rôle mineur (Lee et al., 2002). Bien que drainant des terrils miniers, les eaux du Riou-Mort montrent des pH compris entre 6,8 et 8,1 (Annexe 4), grâce aux traitements des eaux de nappes et de ruissellement. Ces conditions sont plus favorables à la précipitation des oxydes de Mn¹ qui intervient dès $\text{pH} \geq 7$ (Lee et al., 2002). De plus, des études ont montré que les oxydes de Mn ont une affinité d'adsorption plus forte pour les ETM, tels que Zn et Cd, que les oxydes de Fe grâce à une électronégativité plus importante (Tamura et al., 1996) et une enthalpie d'adsorption² plus grande (Trivedi et Axe, 2000).

6.3. RELATIONS ENTRE PHASES DISSOUTES ET PARTICULAIRES

Le but de cette partie est de caractériser et quantifier les échanges métalliques entre phases dissoutes et particulaires. Pour ce faire, nous avons utilisé les concentrations des ETM dissous discutées dans le Chapitre 5 et les concentrations des ETM particulaires que nous venons de discuter dans la première partie de ce chapitre. En plus de ces données, recueillies pendant les campagnes mensuelles de novembre 2000 à novembre 2001, nous présentons dans ce chapitre une banque de données additionnelles acquises en 2003 au cours d'un événement de crue dans le Lot (Temple) et en Garonne (Port-Ste-Marie et La Réole). Ces données additionnelles concernent les concentrations dissoutes d'ETM obtenues par filtrations à 0,2 et 0,02 μm .

6.3.1. Le concept du K_d

La répartition entre phases dissoutes et particulaires joue un rôle critique dans la distribution, le transport, le comportement et le sort des métaux dans les environnements aquatiques (e.g Honeyman et Santschi, 1988 ; Benoit, 1995). Cette répartition entre les

¹ Dzomback et Morel (1990) ont montré que la sorption ou la précipitation des ions métalliques hydrolysables intervenaient généralement à des pH proches de leur première constante d'hydrolyse (i.e. $\text{p}K_1 = 2,2$ et $10,9$ pour le fer et le manganèse, respectivement).

² L'enthalpie d'adsorption (ΔH°) représente l'énergie de liaison entre l'ion adsorbé et le sorbant ; c'est en premier lieu une fonction des forces intermoléculaires d'attraction (de Boer, 1968 ; Israelachvili, 1997) ; quand les forces électrostatiques dominent, l'enthalpie d'adsorption s'écrit : $\Delta H^\circ = f(Z^2 / R_H)$, où Z est la valence de l'ion métallique et R_H son rayon d'hydratation.

différentes phases peut être décrite en terme de modèles de complexation de surface seulement lorsque des données spécifiques des propriétés de surface des particules sont disponibles. Une approche plus simple consiste à utiliser un coefficient de répartition (K_d) défini comme suit :

$$K_d = [Me]_{part} / [Me]_{dis} \quad (3)$$

avec K_d exprimé en $L.kg^{-1}$, $[Me]_{part}$ la concentration du métal considéré dans la phase particulaire et $[Me]_{dis}$ la concentration du même métal dans la phase dissoute. L'utilisation d'un coefficient de répartition simple est sans doute l'approche la plus appropriée lorsque l'on s'intéresse à des solides hétérogènes, telle que les MES fluviales. Bien que le K_d ne soit pas une réelle constante thermodynamique d'équilibre mais un paramètre opérationnel, il devrait pouvoir y être assimilé si la concentration des sites réactifs est proportionnelle à la masse de particules. Or, plusieurs études ont montré que, au lieu de rester constant, le K_d diminuait avec l'augmentation de la concentration en MES aussi bien dans les environnement marins que fluviaux (Honeyman et Santschi, 1988 ; Benoit, 1995 ; Benoit et Rozan, 1999). Cette « anomalie » est appelée l'effet de la concentration en particules (PCE : Particle Concentration Effect ; O'Connor et Connolly, 1980). Plusieurs causes peuvent expliquer le PCE, incluant les cinétiques de sorption (Hering et Morel, 1990), adsorption irréversible ou désorption incomplète (Di Toro et Horzempa, 1982), variations qualitatives de la chimie de surface des particules (Hamilton-Taylor et al., 1993), ou encore des artéfacts de filtration (Horowitz et al., 1992). Toutefois, Benoit et Rozan (1999) ont montré que le PCE pouvait être attribué à deux causes principales:

- La contribution des métaux liés aux colloïdes inclus dans la fraction dissoute par la filtration conventionnelle à $0,45 \mu m$.
- La contribution, par exemple lors d'événements de crue, de grosses particules caractérisées par des surfaces pauvres en site de complexation.

6.3.2. Valeurs moyennes du K_d

Dans le Lot amont (Boisse-Penchat), la fraction particulaire représente de 22,9 à 90,5 % de la charge totale en métaux et augmente dans l'ordre suivant :



La Garonne montre une séquence semblable, mais avec une fraction particulière pour U ne représentant que 8,3 % :



Cette séquence générale d'affinité inter-élémentaire pour la phase particulaire est en accord avec les études de Windom et al. (1991), Benoit et al. (1994), Shafer et al. (1999) qui montrent des séquences similaires. Ainsi, nos résultats supportent la généralisation affirmant que la complexation de phase en solution domine pour Cu et que la géochimie de Pb est fortement contrôlée par la complexation de surface (Shafer et al., 1999).

Cette séquence est bien visible à travers les valeurs moyennes du K_d , présentées dans la Figure 6-14. Les valeurs des K_d pour les différents ETM sont reportées dans l'Annexe 13 où Pb et Th montrent pour tous les sites les K_d les plus élevés, alors que les K_d les plus faibles sont trouvés pour U et Mo. Ainsi, sur tous les sites, les K_d les plus élevés sont logiquement trouvés pour les éléments les plus lithophiles (V, Cr, Pb et Th ; Négrel et Roy, 2002). L'uranium bien que considéré comme un élément peu mobile, donc attaché à la fraction particulaire non labile (Négrel et al., 2000), montre dans notre système fluvial les K_d les plus faibles. Cette apparente contradiction entre affinité pour la phase minérale et faibles concentrations dans les particules peut être expliquée par le fait que U est principalement trouvé dans les rivières associé à la phase carbonatée (Palmer et Edmond, 1993) ; or, les eaux du Lot et de la Garonne sont caractérisées par de faibles concentrations en calcite, favorisant la conservation de U dans la phase dissoute sous forme des complexes carbonatés solubles de type $UO_2(CO_3)_x^n$ (Vesely et al., 2001).

Le Riou-Mort se démarque du Lot amont et de la Garonne par des K_d faibles par rapport aux autres sites pour Co, Ni, Zn, Cd et U qui indiquent une forte contribution des métaux dissous à la concentration totale. Ces faibles K_d correspondent à des contributions de 12,2, 16,5, 18,7, 15,6 et 6,9 % de la phase particulaire à la concentration totale alors que ces mêmes contributions atteignent 70,7, 63,0, 54,9, 52,9 et 22,9 % pour le Lot amont (Boisse-Pencho). Cette forte différence est rencontrée pour les métaux provenant de la déstabilisation des composés sulfurés dans le Riou-Mort, responsable de l'introduction dans la phase aqueuse de fortes concentrations métalliques dissoutes (cf. Chap. 5), faisant baisser la contribution de la phase particulaire.

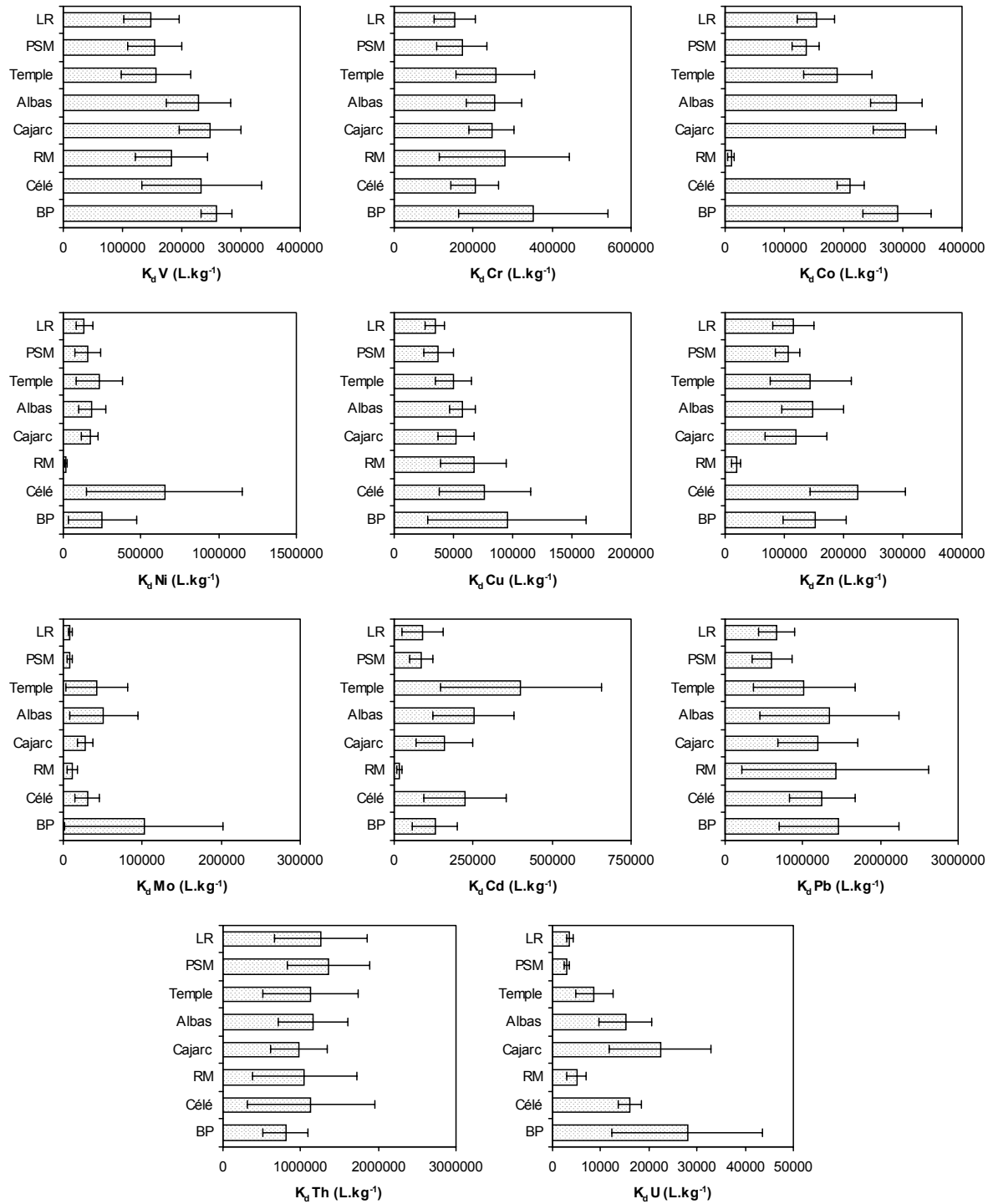


Figure 6-14 : Valeurs moyennes et écart type du coefficient de repartition (K_d) pour tous les sites de prélèvements.

6.3.3. Paramètres contrôlant le K_d

i. Influence du pH

Typiquement, l'augmentation du pH, par l'accroissement net des charges négatives de surface (Naidu et al., 1998), augmente la sorption des cations métalliques. A cause des changements de l'équilibre acide-base tout au long de la rivière, le pH est généralement un paramètre clef contrôlant la répartition des éléments dans les eaux fluviales. Ceci est particulièrement vrai dans les contextes de pollutions fluviales liées au drainage de terrils miniers où le pH des eaux de rivières peut chuter jusqu'à des valeurs < 2 . Cependant, dans le cas du Riou-Mort, le traitement de eaux de nappe augmente le pH autour de 7-8.

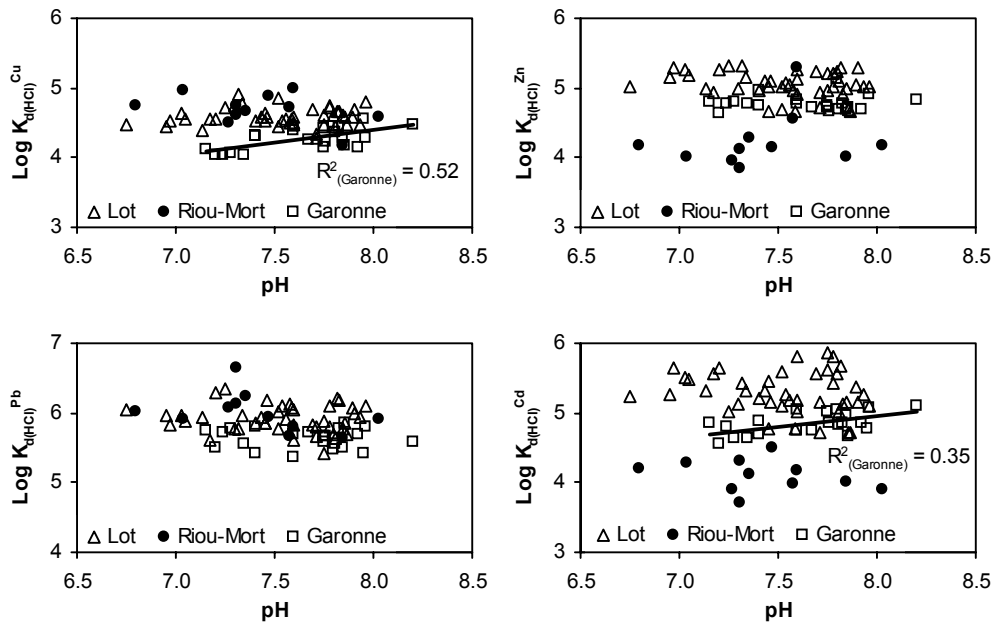


Figure 6-15 : Variations de $\text{Log } K_{d(\text{HCl})}$ en fonction du pH pour Cu, Pb, Zn et Cd.

Le concept du K_d , qui est dérivé du concept des isothermes d'adsorption-désorption (Guéguen et Dominik, 2003), rend compte d'un équilibre dynamique entre phases dissoute et particulaire (Tang et al., 2002). Typiquement, les métaux emprisonnés dans la matrice cristalline des particules ne sont pas impliqués dans les réactions d'adsorption-désorption dans les conditions physico-chimiques fluviales. La fraction métallique susceptible d'intervenir dans ce type de réactions d'échanges est typiquement la fraction des métaux solubilisés par l'attaque HCl (1N). Un nouveau coefficient de distribution, noté $K_{d(\text{HCl})}$, est calculé comme suit :

$$K_{d(\text{HCl})} = [\text{Me}]_{\text{part}}^{\text{HCl}} / [\text{Me}]_{\text{dis}} \quad (4)$$

avec $[\text{Me}]_{\text{part}}^{\text{HCl}}$ la concentration du métal considéré solubilisé par attaque HCl (1N) des MES.

La Figure 6-15 montre les variations de $K_{d(\text{HCl})}$ en fonction du pH pour Cu, Pb, Zn et Cd. Dans le Lot, aucune relation entre pH et $K_{d(\text{HCl})}$ n'est observée. En Garonne, seul Cd et Cu montrent une augmentation du $K_{d(\text{HCl})}$ avec le pH, indiquant une augmentation de la sorption des cations métalliques sur les particules même pour des faibles variations de pH. Toutefois, ces résultats suggèrent que, dans le système Lot-Garonne, la variabilité du pH est trop faible (i.e. $6,75 < \text{pH} < 8,2$) pour influencer de manière prépondérante la répartition des métaux entre phase dissoute et particulaire.

ii. Effet de la charge totale en métaux

Pour un métal donné, le K_d varie typiquement d'un ordre de grandeur (Figure 6-14), indiquant la forte influence des conditions environnementales. Il est attendu que la sorption des éléments traces par les particules en suspension ne soit pas linéaire et donc que la répartition doit dépendre de la concentration de l'élément concerné dans le système (Vesely et al., 2001). La Figure 6-16 montre la dépendance du K_d à la concentration métallique totale (i.e. somme de la concentration dissoute et particulaire). Pour U, Co et Ni, le K_d décroît avec l'augmentation de la charge métallique totale, ce qui signifie une augmentation plus importante de la concentration du métal considéré dans la fraction dissoute que dans la fraction particulaire. Pour ces métaux, la fonction décrivant le mieux l'évolution du K_d en fonction de leur concentration totale est une fonction exponentielle, exprimant une décroissance rapide pour des faibles concentrations métalliques et légèrement plus lente à mesure que la concentration augmente. Ceci peut être expliqué par une sorption sélective d'une quantité limitée d'éléments en trace sur la fraction solide. Le caractère exponentiel de cette relation est le plus marqué pour U (-0,30) et est presque linéaire pour Ni (-0,02). Une cause fréquente de cette relative augmentation de la fraction dissoute par rapport au particulaire est le transfert de l'élément considéré de la fraction « macroparticules » (i.e. $>0,45 \mu\text{m}$) vers la fraction des particules à faible poids moléculaire (i.e. colloïdes ; Vesely et al., 2001). En ce qui concerne les autres métaux (i.e. Cu, Zn, Cd et Pb), aucune dépendance statistiquement significative entre le K_d et la charge totale en métaux n'a pu être mise en évidence (Figure 6-16).

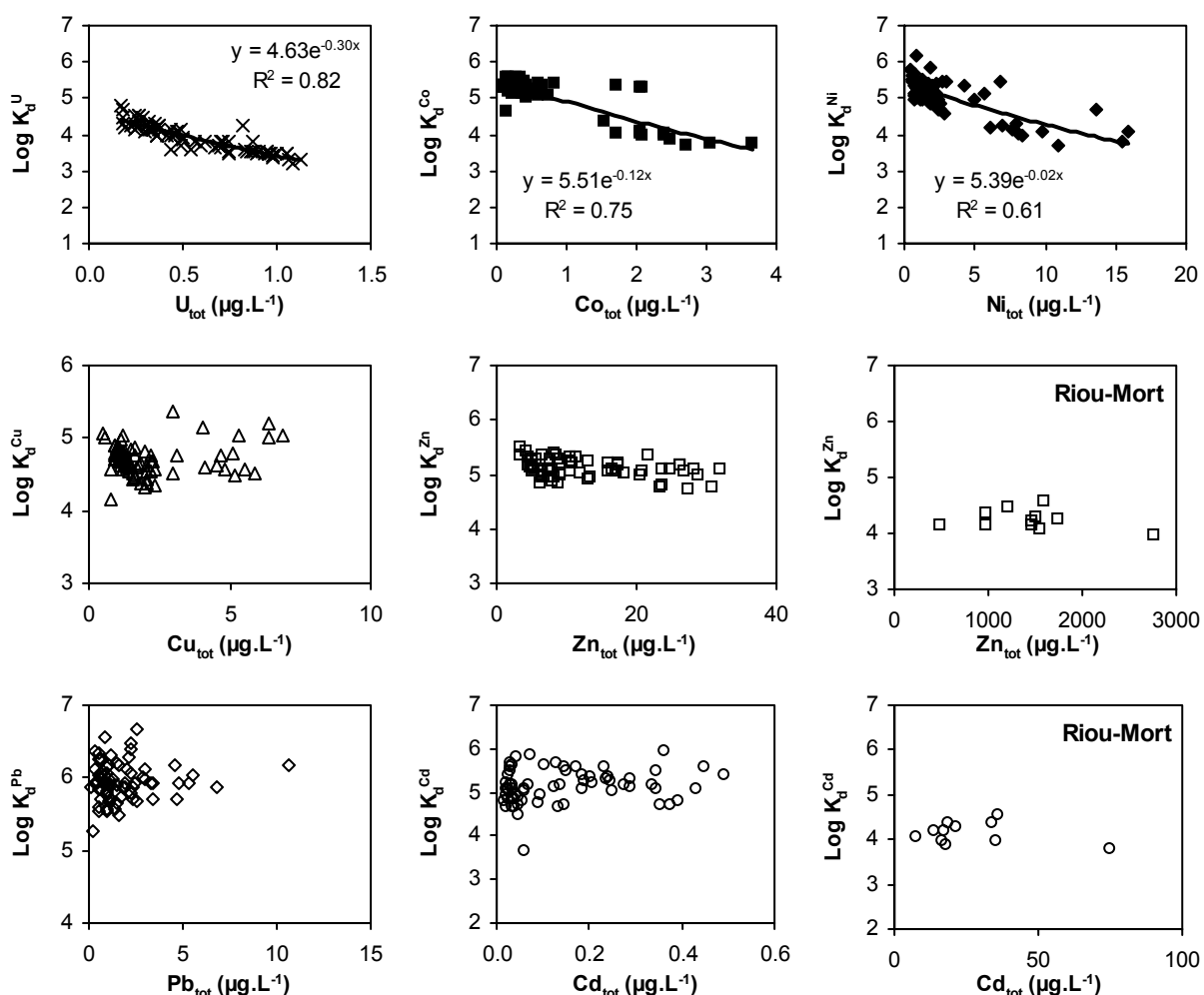


Figure 6-16 : Relation entre Log K_d et la concentration métallique totale (i.e. la somme des concentrations dissoute et particulaire pour un métal donné et exprimée en $\mu\text{g.L}^{-1}$) pour tous les sites cumulés. Dans le cas de Zn et Cd, le Riou-Mort est présenté à part en raison de fortes concentrations métalliques totales comparées aux autres sites. Une décroissance significative du K_d avec la concentration totale est observée pour U, Co et Ni.

iii. Effet de la matière organique

Nombre d'études ont montré que la répartition métallique entre phases dissoute et particulaire était fortement influencée par la matière organique dissoute (e.g. Shafer et al., 1999 ; Benoit et Rozan, 1999).

Dans le système Lot-Garonne, cette influence potentielle n'apparaît pas clairement si l'on regarde la rivière dans son ensemble. A titre d'exemple, la Figure 6-17 présente les variations du K_d en fonction de la concentration en COD pour Cu, Pb, Zn et Cd. Cependant, l'analyse détaillée site par site permet de mettre en évidence un effet net du COD sur la répartition de

Cu entre phase dissoute et particulaire, pour le Lot amont (Boisse-Penchat) notamment (Figure 6-18). K_d^{Cu} décroît avec l'augmentation de la teneur des eaux en COD. Cette corrélation inverse ($R^2 = 0,55$) suggère une compétition entre le COD, i.e. des ligands organiques qui sont connus pour complexer très efficacement Cu (Xue et al., 1995 ; Achterberg et al., 1997), et les sites d'adsorption à la surface des particules (Shafer et al., 1999) ; ces résultats sont en accord avec l'affinité reconnue de Cu pour le COD (e.g. Cabaniss et Shuman, 1988). Ainsi, si la quasi totalité de Cu dissous est très vite complexé par les ligands organiques dissous (représentés par la concentration en COD), alors peu de Cu dissous reste disponible pour être complexé à de nouveaux ligands organiques. De ce fait, une augmentation de la quantité de COD ne devrait mener qu'à des faibles variations de K_d^{Cu} (Shafer et al., 1999). Ceci pourrait expliquer les faibles corrélations observées entre COD et $\text{Log } K_d^{Cu}$ (Figure 6-17).

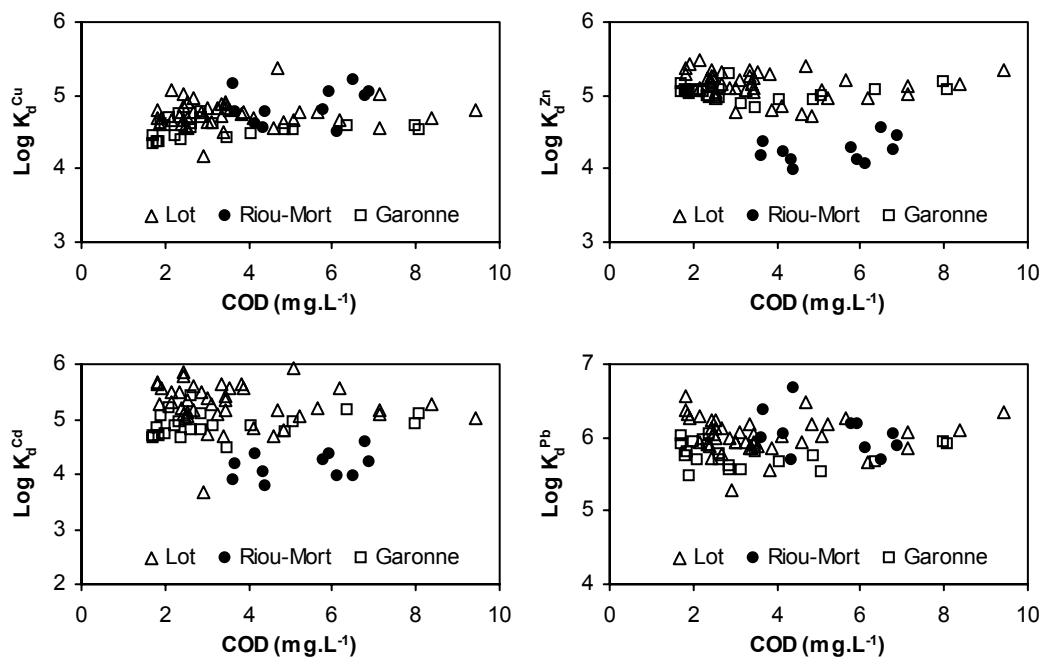


Figure 6-17 : Relations entre les concentrations en carbone organique dissous (COD) et le $\text{Log } K_d$ pour Cu, Pb, Zn et Cd.

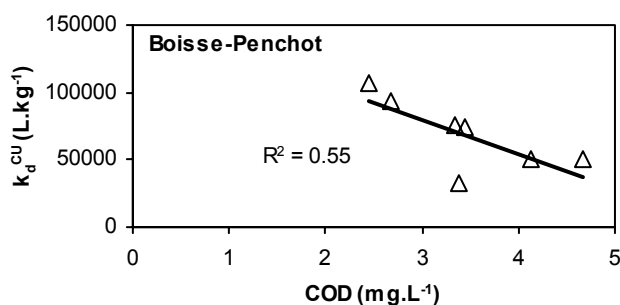


Figure 6-18 : Corrélation linéaire entre K_d^{Cu} et le COD dans le Lot amont.

D'une manière générale, le carbone organique particulaire (COP) ne montre pas de corrélation statistiquement significative avec les différents K_d élémentaires. Toutefois, de la confrontation de ces deux paramètres, des tendances peuvent être dégagées. Principalement, deux types de comportements : (1) une augmentation conjointe de COP et K_d pour Cu et Pb, et (2) une diminution des K_d (K_d^{Zn} et K_d^{Cd}) avec l'augmentation du COP (Figure 6-19).

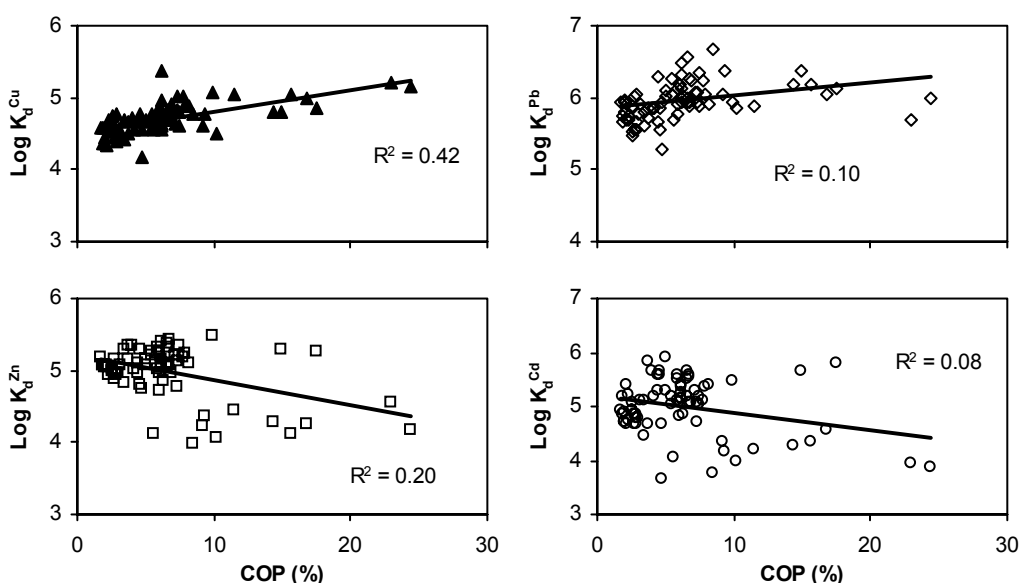


Figure 6-19 : Variations de $\text{Log } K_d$ de Cu, Pb, Zn et Cd en fonctions des concentrations en carbone organique particulaire (COP).

Ainsi, 42 % de la variabilité de la répartition de Cu entre phase dissoute et particulaire peut être décrite par les variations des concentrations du COP. Ce résultat suggère que le carbone organique particulaire est une phase importante pour la dynamique de Cu, et confirme ainsi les conclusions obtenues à partir de l'extraction sélective H_2O_2 , qui montre en moyenne une contribution de 20 % de la concentration particulaire totale de Cu dans le Lot (Figure 6-7).

Bien qu'indiquant la même tendance, la relation entre COP et K_d^{Pb} apparaît beaucoup plus bruitée, indiquant une moindre affinité du Pb pour les groupes organiques de surface. Dans le cas de Zn et Cd, cette affinité pour la matière organique particulaire est encore plus faible, puisque l'on observe globalement une diminution de leur K_d avec l'augmentation du COP. Cette tendance suggère typiquement une dilution de Cd et Zn particulaires par des particules organiques faiblement chargées en ces deux métaux. Cet effet de dilution est particulièrement visible dans la Garonne amont, où K_d^{Zn} montre une corrélation négative nette avec le COP (Figure 6-20).

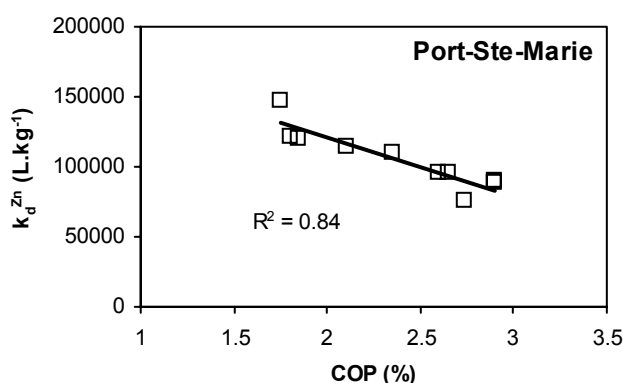


Figure 6-20 : Corrélation linéaire négative entre K_d^{Zn} et les teneurs en carbone organique particulaire (COP) des MES de Port-Ste-Marie.

iv. Effet de la concentration en particules (Particle Concentration Effect : PCE)

Dans le Lot, lorsque les $\text{Log } K_{d(HCl)}$ sont confrontés aux concentrations en MES (Figure 6-21), un PCE est clairement mis en évidence pour Zn, Cd et Cu, et, dans une moindre mesure, pour Pb et Ni. En Garonne, la situation apparaît moins homogène entre les métaux : (1) $K_{d(HCl)}^{Zn}$ et $K_{d(HCl)}^{Cu}$ montrent toujours un PCE net ; (2) $K_{d(HCl)}^{Cd}$, $K_{d(HCl)}^{Co}$ et $K_{d(HCl)}^{Ni}$ apparaissent constant quelque soit la concentration en MES ; et (3) $K_{d(HCl)}^{Pb}$ augmente avec l'augmentation de la concentration en particules.

Si la présence de colloïdes dans la fraction dissoute est la cause principale du PCE (Santschi et al., 1997 ; Benoit et Rozan, 1999), alors les résultats de la Figure 6-21 suggèrent que la fraction colloïdale de Zn, Cd, Cu et Pb (et dans une moindre mesure Ni) est importante et modifie leur équilibre dynamique d'échange dans le Lot, et dans la Garonne pour Cu et Zn. Seul le K_d^{Pb} montre une corrélation positive avec les MES, signifiant un transport privilégié de Pb dans la phase particulaire (ce qui était déjà montré avec les valeurs élevées de son K_d ; Figure 6-14) ; ceci est en accord avec sa grande affinité pour les argiles, les oxydes métalliques et les sulfures (Morse et al., 1993) et sa faible affinité pour la matière organique

(cf. Figure 6-7; Shafer et al., 1997).

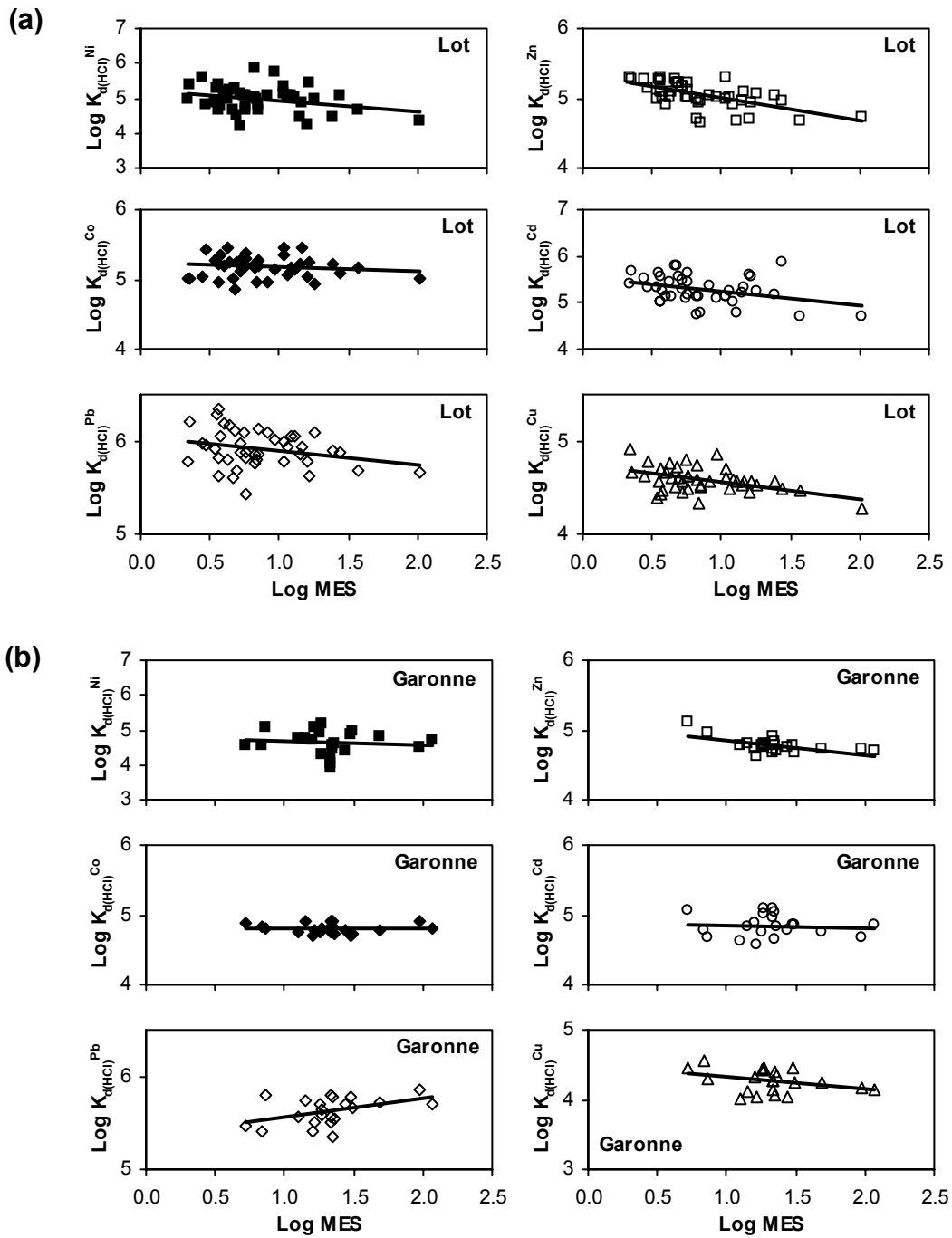


Figure 6-21 : Coefficient de repartition [$K_{d(HCl)}$] en fonction de la concentration en particules en suspension pour différents métaux : (a) Lot ; (b) Garonne. L'effet de la concentration en particules (PCE) est évident pour Zn, Cd, Cu et Pb dans le Lot, et Zn et Cu en Garonne.

Nous avons réalisé des filtrations additionnelles à $0,02 \mu\text{m}^1$ sur des échantillons d'eau du Lot (Temple) et de la Garonne (Port-Ste-Marie) au cours du prélèvement mensuel de novembre 2001. Un prélèvement additionnel d'échantillons d'eau sur ces mêmes sites au cours d'une crue en février 2003 a également été réalisé ; sur ces nouveaux échantillons, en plus des filtrations à $0,2 \mu\text{m}$, des filtrations à $0,02 \mu\text{m}$ ont été effectuées. Les ETM ont été dosés dans ces deux fractions. Les concentrations des ETM dans chacune des fractions sont présentées dans le Tableau 6-3. Le rapport $0,02\mu\text{m}/0,2\mu\text{m}$ moyen est également reporté dans ce tableau. Ce rapport montre la contribution de la fraction $0,02 \mu\text{m}$ à la phase « dissoute ». Plus ce rapport est faible, plus la part de la fraction $<0,02 \mu\text{m}$ est importante ; inversement, plus ce rapport est grand plus la part de la fraction $>0,02 \mu\text{m}$ est importante.

Les concentrations métalliques contenues dans la fraction $<0,02 \mu\text{m}$ sont, pour certains métaux, sensiblement plus faibles que dans les mêmes échantillons mais filtrés à $0,2 \mu\text{m}$. Typiquement, cette différence est plus importante dans le Lot que dans la Garonne, avec des concentrations dans la fraction $<0,02 \mu\text{m}$ qui ne représentent en moyenne que 52 et 58 % des concentrations métalliques filtrées à $0,2 \mu\text{m}$; cette contribution descendant à moins de 10 % dans le cas de Pb. Ces résultats indiquent que les colloïdes (i.e. des particules dont la taille est comprise entre $0,2$ et $0,02 \mu\text{m}$ dans notre étude) jouent un rôle significatif dans le comportement des ETM « dissous » (i.e. mobilité, transport, distribution), tels Zn, Pb, Cu et Cd dans le Lot. Dupré et al. (1999), à partir d'ultrafiltrations d'eaux de rivières (Cameroun), ont également montré une complexation significative de certains ETM « dissous » à la phase colloïdale (95 % pour Fe et Al ; 50 % pour Cr et V ; 25 % pour Cu). Le rôle de la fraction $<0,02 \mu\text{m}$ semble moins important en Garonne, qui montre, d'une part, un PCE moins marqué voire absent pour Cd et Pb (Figure 6-21) et, d'autre part, des contributions de la fraction $<0,02 \mu\text{m}$ plus importantes que dans le Lot. Il est probable que les particules colloïdales comprises entre $0,2$ et $0,02 \mu\text{m}$ soient principalement des composés organiques. En effet, dans une étude sur la fraction colloïdale ($1-0,015 \mu\text{m}$) des particules en suspension en Australie (Magela Creek), Hart et al. (1993) ont montré que cette fraction était principalement constituée de matière organique. Généralement, cette matière organique « dissoute » est constituée principalement (40-60 %) de substances humiques (e.g. Parlanti, 2003). D'autre part, dans plusieurs rivières, 24-27 % du COD a été identifié comme étant de la matière colloïdale (Whitehouse et al., 1989 ; Martin et Dai, 1995 ; Wen et al., 1997). Cependant, des phases colloïdales inorganiques peuvent également participer au transport

¹ Filtrations réalisées sur filtres ANOTOP 25 mm, porosité $0,02 \mu\text{m}$ (Whatman)

métallique. En effet, Shafer et al. (1999) ont suggéré que des phases colloïdales inorganiques (e.g. Al et Fe), en complément du COD colloïdal, pouvaient jouer un rôle important dans le contrôle de la mobilité et du transport de Pb et Zn. De plus, ces mêmes auteurs ont montré que dans des rivières américaines, une fraction significative de Al « dissous » était sous forme colloïdale, et que cette fraction pouvait agir comme phase de sorption et comme vecteur pour les ETM.

Site	date	filtration	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Temple	20/11/01	0,2µm	0,082	0,635	0,820	4,13	0,029	0,321
		0,02µm	0,064	0,520	0,591	2,55	0,024	0,041
	06/02/03	0,2µm	0,107	0,708	1,07	1,84	0,041	1,021
		0,02µm	0,104	0,536	0,560	1,42	0,023	0,021
	07/02/03	0,2µm	0,116	0,719	0,723	2,41	0,052	0,102
		0,02µm	0,096	0,516	0,633	0,415	0,018	0,013
			0,02µm / 0,2µm	86%	76%	71%	52%	58%
Port-Ste-Marie	20/11/01	0,2µm	0,121	0,451	0,687	2,28	0,012	0,171
		0,02µm	0,090	0,451	0,530	2,00	0,012	0,078
	06/02/03	0,2µm	0,168	0,717	0,813	0,766	0,009	0,097
		0,02µm	0,152	0,662	0,649	0,765	0,007	0,025
	07/02/03	0,2µm	0,143	0,565	0,744	0,554	0,014	0,061
		0,02µm	0,142	0,58	0,695	0,261	0,010	0,010
			0,02µm / 0,2µm	88%	98%	83%	78%	82%
La Réole	21/11/01	0,2µm	0,118	0,434	0,755	2,32	0,022	0,169
		0,02µm	0,112	0,365	0,522	1,58	0,02	0,040
	05/02/03	0,2µm	0,106	0,855	1,12	1,03	0,017	0,080
		0,02µm	0,101	0,876	1,02	0,458	0,01	0,034
	06/02/03	0,2µm	0,121	0,741	0,77	2,27	0,012	0,040
		0,02µm	0,126	0,702	0,78	0,712	0,012	0,038
	07/02/03	0,2µm	0,203	0,837	1,03	2,11	0,026	0,644
		0,02µm	0,128	0,582	0,716	0,226	0,011	0,008
			0,02µm / 0,2µm	89%	88%	83%	39%	73%

Tableau 6-3 : Concentrations métalliques dissoutes (Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb) après filtrations à 0,2 et 0,02 µm dans le Lot (Temple) et la Garonne. Les contributions de la fraction métallique < 0,02 µm à la fraction « dissoute » totale (i.e. < 0,2 µm) sont également présentées.

Dans le cas du **Riou-Mort**, les relations entre la distribution dissous/particulaire et la concentration en MES sont mieux décrites si l'on utilise le K_d plutôt que le $K_{d(HCl)}$. Ces relations, pour les mêmes métaux que dans le Lot et la Garonne, sont présentées dans la Figure 6-22. Seul Pb montre un PCE. Au contraire, Ni, Co, Cu et Zn montrent une

augmentation du K_d avec la concentration en MES. D'autre part, la répartition de Cd entre phase dissoute et particulaire ne semble pas dépendre de la concentration en MES. Une filtration à 0,02 μm a également été réalisée pour le Riou-Mort (Tableau 6-4) ; bien que cette filtration ne concerne qu'un seul échantillon, elle donne cependant des indications sur la distribution des métaux dans la phase « dissoute ». Comme dans le Lot, la contribution de la fraction $<0,02 \mu\text{m}$ la plus faible (26 %) concerne Pb. Les contributions les plus élevées, 91 et 94 % de la fraction « dissoute » filtrée à 0,2 μm , intéressent Ni et Co, les deux métaux montrant les corrélations positives les plus nettes ($R^2 = 0,54$ et $0,80$, respectivement) avec la quantité de MES. Enfin, les contributions de la fraction $<0,02 \mu\text{m}$ pour Cu, Zn et Cd représentent entre 73 et 81 % de la fraction dissoute totale. Ces résultats indiquent une forte contribution des colloïdes dans le transport de Pb « dissous ». Au contraire, les faibles concentrations de Ni et Co dans la fraction colloïdale, ainsi que l'augmentation de leur K_d avec la concentration en particules, suggèrent une distribution entre phase dissoute et particulaire contrôlée principalement par la concentration particulaire. Dans le cas de Cu, Zn et Cd, il semblerait que l'effet de la fraction colloïdale sur le coefficient de répartition soit masqué (i.e. absence de PCE) par les apports métalliques d'ETM particulaires important issus de l'altération des terrils miniers.

L'absence de corrélation entre les concentrations des ETM et le COD dans le Riou-Mort (cf. Chap. 5, § 5.2.2), suggère que les colloïdes participant au transport des métaux dans cet affluent du Lot sont principalement de nature inorganique. En effet, dans des contextes de drainage de terrils miniers, Schemel et al. (2000) ont montré que les colloïdes de Fe et Al étaient des transporteurs privilégiés des ETM tels que Zn, Cu, Pb et Cd. Lorsque des eaux acides (typiquement $\text{pH} < 2-3$) de drainage de terrils miniers contenant de métaux dissous rencontrent des eaux de rivières au pH plus élevé, où, comme dans le cas du Riou-mort, qu'une neutralisation artificielle est réalisé, les solubilités de certains ions métalliques, tels que Fe^{3+} , Mn^{2+} et Al^{3+} , sont fortement réduites et des précipités métalliques se forment (Stumm et Morgan, 1996). Dans ce type de réactions, des oxyhydroxydes de Fe, Al (et plausiblement Mn) peuvent former des colloïdes amorphes dans la colonne d'eau en incorporant, par coprécipitation ou adsorption, des ETM présents dans la phase dissoute (Schemel et al., 2000). A ce propos, une étude de Karthikeyan et al. (1997) a montré l'importance de la coprécipitation et l'adsorption dans la soustraction de Cu à la phase dissoute par les oxyhydroxydes de Al et Fe.

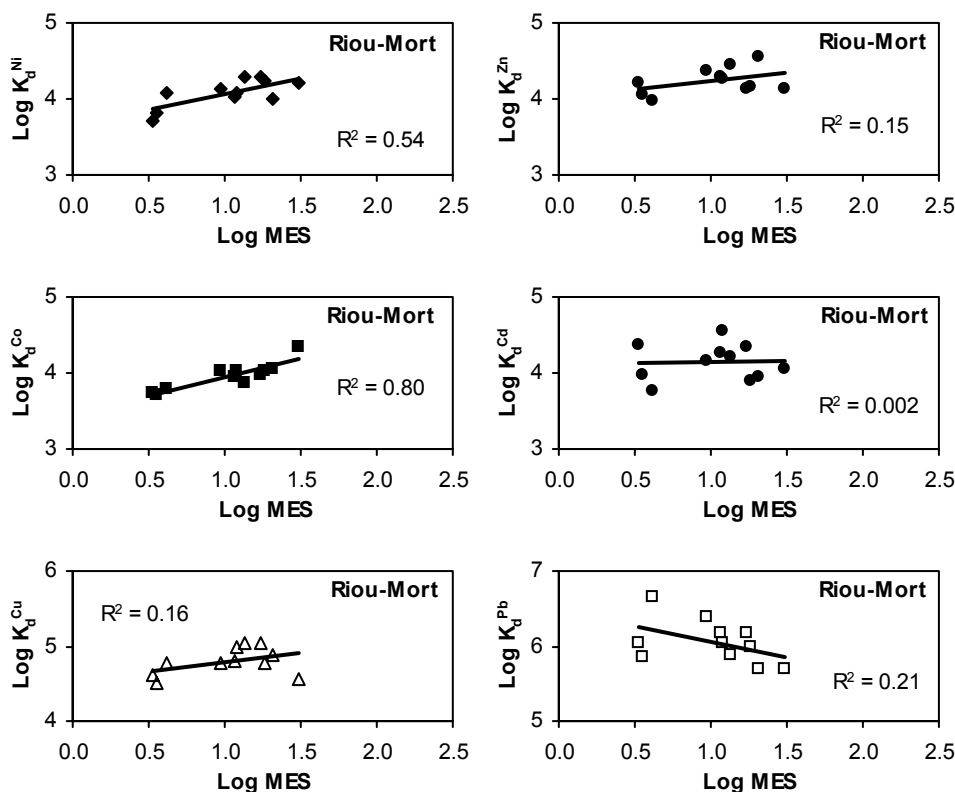


Figure 6-22 : Coefficient de répartition (K_d) en fonction de la concentration en particules en suspension dans le Riou-Mort, pour Ni, Co, Cu, Zn, Cd et Pb. Seul Pb montre un PCE.

Site	date	filtration	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Riou-Mort	19/11/01	0,2 μ m	1,79	7,56	1,84	1199	13,3	0,395
		0,02 μ m	1,69	6,85	1,42	873	10,7	0,102
		0,02μm / 0,2μm	94%	90%	77%	73%	80%	26%

Tableau 6-4 : Concentrations métalliques dissoutes (Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb) après filtrations à 0,2 et 0,02 μ m dans le Riou-Mort. Les contributions de la fraction métallique <0,02 μ m à la fraction « dissoute » totale (i.e. <0,2 μ m) sont également présentées.

Schemel et al. (2000) ont également montré dans un contexte semblable à celui du Riou-Mort, que la moitié du transport de Fe se faisait sous forme colloïdale. Les pH relativement élevés caractérisant le Riou-Mort devraient favoriser une oxydation abiotique rapide de Fe(II). D'autre part, les colloïdes formés dans des contextes de drainage de terrils miniers peuvent être des composés plus efficaces dans la sorption des ETM (e.g. Cu, Pb, Zn et Cd) que des phases minérales pures (e.g. ferrihydrite), à cause de (1) l'influence de SO₄²⁻ dissous en forte concentration qui favorise la formation de complexes ternaires entre la surface du colloïde

(oxydes), le SO_4 adsorbé et l'ion métallique ; (2) la médiation bactérienne de la précipitation des colloïdes (Webster et al., 1998)

Enfin, il est également possible, en plus des colloïdes de Fe et Mn, que des colloïdes de Al jouent un rôle dans le transport des métaux « dissous » dans le Riou-Mort, qui réuni les conditions physico-chimiques nécessaires pour leur formation. En effet, la précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ colloïdal durant la neutralisation de solutions acides a été décrite dans des études de terrain et expérimentales (e.g. Nordstrom and Ball, 1986). Dans un tel contexte, l'hydrolyse de Al est un processus rapide qui produit majoritairement des colloïdes amorphes qui s'organisent lentement en agrégats pour éventuellement former de la gibbsite microcristalline (Lydersen et al., 1991) et ainsi piéger des ETM. D'autre part, la coexistence de Fe et Al colloïdaux peut augmenter la sorption des ETM : Anderson et Benjamin (1990) ont suggéré que Zn serait adsorbé préférentiellement par des hydroxydes de Fe mais que la présence d'hydroxydes de Al augmenterait cette sorption.

Le fait d'intégrer, par artéfact de filtration, ces colloïdes dans la phase « dissoute » entraîne une sur-estimation des concentrations métalliques dissoutes. Sur la base des rapports $0,02\mu\text{m}/0,2\mu\text{m}$ présentés dans le Tableau 6-4, cette sur-estimation serait de l'ordre de $\sim 75\%$ (Pb) et $20-30\%$ (Cu, Cd et Zn) dans le Riou-Mort. De la même manière, dans le Lot (Tableau 6-3) cette sur-estimation atteindrait $15, 25, 30, 40, 50$ et 90% respectivement pour Co, Ni, Cu, Cd, Zn et Pb. En Garonne (Tableau 6-3) la sur-estimation des concentrations « dissoutes » atteindrait $\sim 10\%$ (Co, Ni), 17% (Cu), 25% (Cd) et 60% (Zn et Pb). Les valeurs que nous donnons ici sont des valeurs minimales. En effet, la fraction colloïdale est typiquement définie pour des « particules » dont la taille est comprise entre 1nm et $0,45\mu\text{m}$ (e.g. Filella et al., 1995). Ainsi, notre estimation ne tient pas compte des « macromolécules » comprises entre 1nm et $0,02\mu\text{m}$ que nous intégrons par artéfact dans la fraction « dissoute ».

6.3.4. Conclusions

L'étude de la répartition entre phases dissoute et particulaire a permis de montrer :

- Dans le système fluvial Lot-Garonne, les K_d varient typiquement de 2 ordres de grandeur entre les métaux. U, avec les K_d les plus faibles, apparaît comme le métal dont l'équilibre dynamique est le plus déplacé vers la phase dissoute ; à l'opposé, Pb (ou Th suivant les sites), avec les K_d les plus forts, est principalement transporté dans la phase particulaire.

- Le pH, à cause de variations trop faibles autour d'une valeur moyenne légèrement basique (~7,5), ne semble pas être dans notre système un paramètre influençant de manière prépondérante la répartition entre phases dissoute et particulaire (i.e. les processus de sorption/désorption).

Cette étude a également révélé un effet de la concentration en particules (PCE) sur les coefficients de partage, principalement pour Pb, Cu, Zn et Cd dans le Lot et la Garonne ; ceci mettant en évidence le rôle des particules colloïdales dans le transport des ETM. De plus, le fait d'intégrer, par artéfact de filtration, ces colloïdes dans la phase dissoute entraîne : (1) une sur-estimation des concentrations métalliques dissoutes, pouvant aller par exemple jusqu'à 90 % pour Pb dans le Lot, et conséquemment, (2) une sous-estimation de la phase particulaire. Notre étude suggère que les oxyhydroxydes de Fe et Mn pourraient avoir une importance supérieure à celle indiquée par nos résultats de spéciation solide, qui ne prend pas en compte les oxyhydroxydes de Fe et Mn colloïdaux. Cela a des conséquences non-négligeables sur l'estimation du transport des ETM en système aquatique, dans la mesure où les colloïdes intégrés à tort dans la fraction dissoute se comportent comme des particules. En effet, ils peuvent former des agrégats (Schemel et al., 2000), flocculer ou coaguler en particules plus grosses sous l'effet des collisions (Wen et al., 1999) lorsque leur concentration augmente. Ces processus vont avoir des répercussions opposées sur le transport des métaux : (1) ils favorisent la sédimentation des colloïdes et donc la soustraction au système aquatique des métaux coprécipités ou adsorbés ; (2) ils diminuent la surface spécifique totale de l'adsorbant et donc du nombre de sites d'adsorption, favorisant la mobilisation des ETM qui pourront ainsi être transporté loin de la source de contamination.

Il faut cependant garder à l'esprit que dans le système Lot-Garonne, le transport des ETM s'effectue à plus de 70 % dans la phase particulaire, i.e. $>0,2 \mu\text{m}$ (cf. flux annuels de Cd, Zn, Cu et Pb dans le Chap. 3, Article #2). Ainsi, bien que notre étude suggère un rôle non négligeable des colloïdes dans le transport des ETM, ce rôle reste minoritaire d'un point de vue transport global.

CHAPITRE 7

Diagenèse précoce dans des sédiments de barrages

7.1. INTRODUCTION.....	267
7.2. DISTRIBUTION DES ESPÈCES MAJEURES RÉACTIVES	267
7.2.1. Carbone et soufre particulaires.....	267
7.2.2. Composition des eaux interstitielles	269
7.2.3. Fraction solide réactive.....	275
7.2.4. Processus de diagenèse précoce	276
<i>i. Dans les 5 premiers centimètres</i>	<i>276</i>
<i>ii. Au delà de 5 cm de profondeur.....</i>	<i>282</i>
7.3. DISTRIBUTION DES ETM.....	283
7.3.1. Description des profils	283
7.3.2. Comportements diagénétiques des ETM	285
<i>i. Cadmium, zinc, cuivre, plomb et thorium.....</i>	<i>286</i>
<i>ii. Cobalt et nickel</i>	<i>288</i>
<i>iii. Chrome et vanadium.....</i>	<i>288</i>
<i>iv. Uranium</i>	<i>289</i>
7.3.3. Spéciation et mobilité des métaux.....	293
7.4. CONCLUSIONS.....	299

CHAPITRE 7 . Diagenèse précoce dans des sédiments de barrages.

7.1. INTRODUCTION

Les sédiments de barrages des systèmes fluviaux contaminés sont un sujet de forte préoccupation, dans la mesure où les métaux piégés dans ces sédiments sont susceptibles d'être mobilisés. Cette mobilisation peut intervenir par diffusion des métaux dissous à l'interface eau-sédiment (e.g. Van Den Berg et al., 1999) ; par de la remise en suspension, soit naturelle lors des fortes crues, soit anthropique lors de dragages (Laforce et al., 1999) ; par les activités biologiques, telle que la bioturbation (e.g. Zoumis et al., 2001). Ainsi, dans les systèmes aquatiques subissant ou ayant subi des pollutions métalliques, il est important d'inventorier la concentration et la distribution spatiale de chaque métal pour évaluer le potentiel de remobilisation, de transport et de contamination du biota. Cette évaluation nécessite à la fois la connaissance des formes chimiques sous lesquelles sont présent les métaux (i.e. spéciation) et la détermination des processus susceptibles de modifier ces formes chimiques (i.e. diagenèse précoce).

Les objectifs de ce chapitre sont : (1) l'étude des marqueurs de la diagenèse précoce dans les sédiments de trois retenues de barrages (cf. Chap. 2, Figure 1-5) ; (2) l'évaluation de l'impact de la diagenèse précoce sur l'enregistrement sédimentaire de la pollution polymétallique ; et (3) l'étude de la spéciation des ETM particulaires pour déterminer leur potentiel de remobilisation.

7.2. DISTRIBUTION DES ESPÈCES MAJEURES RÉACTIVES

7.2.1. Carbone et soufre particuliers

Les concentrations en COP des sédiments des trois retenues reflètent un milieu particulièrement riche en MO (Figure 7-1 ; Annexes 14 à 16). En effet, en surface le COP

montre des valeurs respectivement de 6,5-8 %, 6,7-7,7 % et 5,5-6,3 % pour Marcenac, Cajarc et Temple. Ces valeurs, comparables à celles trouvées dans les sédiments de la Meuse (3-5,6 % ; Van Den Berg et al., 1999), sont élevées comparées aux sédiments pollués du Rio Tinto et du Rio Odiel (carbone organique total < 2,6 % ; Nelson et Lamothe, 1993) mais inférieures aux 8,2 % de COP du barrage Malter (Allemagne), un lac artificiel eutrophisé (Müller et al., 2000). Les colonnes sédimentaires de Marcenac et Cajarc montrent une diminution de 30 et 60 % de leurs teneurs en COP dans les 10 premiers centimètres. Typiquement, cette diminution est principalement attribuée à la minéralisation de la MO par voie microbienne (e.g. Rullkötter, 2000). En profondeur, à Marcenac, les variations importantes des teneurs en COP semblent être contrôlées par la granulométrie (cf. Chap. 8, Figure 8-1), avec des teneurs en COP qui augmentent globalement avec la diminution de la taille du grain médian. Pour Cajarc, on observe une augmentation des teneurs en COP qui atteint ~10 % à 95 cm de profondeur. La sédimentation importante de particules riches en MO réfractaire pourrait expliquer cette augmentation en profondeur ; l'origine de ces particules étant probablement des résidus de charbon utilisé par l'usine Vieille Montagne pour l'extraction du minerais de Zn et stockés dans les terrils miniers. En ce qui concerne Temple, la diminution des teneurs en COP de la surface vers la profondeur est moins rapide que pour les deux autres sites (diminution de 36 % en 35 cm ; Figure 7-1), ce qui semblerait indiquer une MO moins labile, i.e. plus résistante à la dégradation bactérienne. La chute drastique du COP à 45 cm de profondeur est à mettre en relation avec une passée sableuse (cf. Chap. 8, Figure 8-1).

Quelque soit le site, les concentrations du carbone inorganique sont très inférieures aux concentrations du COP et varient peu en fonction de la profondeur. Les valeurs moyennes du carbone organique sont pour Marcenac, Cajarc et Temple, respectivement de $0,95 \pm 0,66$, $1,1 \pm 0,49$ et $0,74 \pm 0,24$ %.

Les concentrations du soufre à Cajarc sont 2 fois supérieures en surface (0,16 %) par rapport aux deux autres sites et deviennent 4 fois supérieures en moyenne (0,36 %) en profondeur comparées à Marcenac. Des concentrations proches de 0,5 % en moyenne pour S ont également été rapportées par Müller et al. (2000), pour des sédiments de barrage dans un contexte de drainage de zones minières et industrielles. À Marcenac, les concentrations en soufre du carottier tube (M_T) sont positivement corrélées ($R^2 = 0,80$) avec les teneurs en COP ; ces résultats sont en accord avec le fait que le soufre est généralement associé à la MO dans les sédiments (Müller et al., 2000). À Temple, le profil de soufre du carottier interface (T_i) montre une augmentation avec la profondeur, passant de 0,1 (surface) à 0,4 % (50 cm) ; la

diminution des teneurs en S dans l'intervalle 40-45 cm correspond à une passée de granulométrie plus grossière (cf. Chap. 8, Figure 8-1). Le profil obtenu à partir du carottier tube (T_T) apparaît similaire à celui de T_i pour les 40 premiers cm. En dessous de cette profondeur et jusqu'au fond de la colonne sédimentaire, les teneurs en S sont très nettement corrélées au COP ($R^2 = 0,80$).

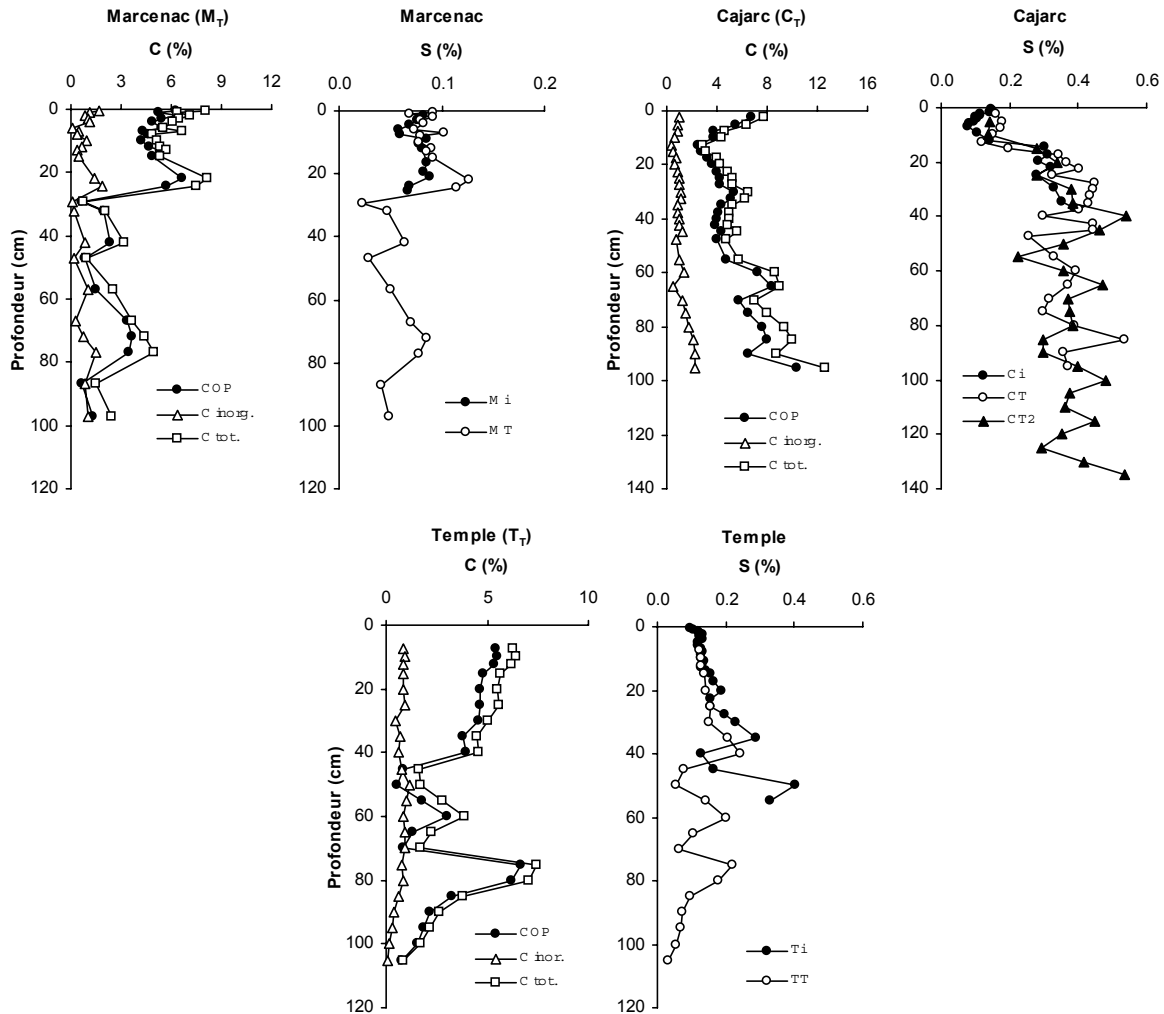


Figure 7-1 : Profils de carbone organique particulaire, inorganique et total, et soufre total pour Marcenac, Cajarc et Temple. M_i , C_i , T_i : carottier interface ; M_T , C_T , C_{T2} , T_T : carottier tube.

7.2.2. Composition des eaux interstitielles

La composition des eaux interstitielles en espèces majeures a été déterminée de deux manières complémentaires : (1) *in situ*, par microélectrodes polarographiques, pour les premiers 4 cm de sédiments (Figure 7-2) ; (2) après centrifugation (NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Fe^{2+} ,

Mn²⁺) pour toute la colonne sédimentaire (Figure 7-3 à 7-5). Les microélectrodes polarographiques permettent de détecter à la fois la présence d'espèces dissoutes [O₂, Mn²⁺, Fe²⁺, FeS_(aq) et ΣS²⁻ (H₂S, HS⁻, S_x²⁻; Luther III et al., 2001)] et des espèces colloïdales de Fe(III). Ces dernières espèces sont des complexes formés par association de ligands organiques et Fe (III); elles sont notées Fe(III)-org. Cette technique étant « semi-quantitative », les résultats sont présentés en terme d'intensité de courant (nA) et non de concentration. Dans un premier temps, pour faciliter la discussion sur les effets de la diagenèse précoce sur la distribution des ETM dans les sédiments, seuls les 20 premiers centimètres des carottes sédimentaires sont présentés (Figure 7-3 à 7-5).

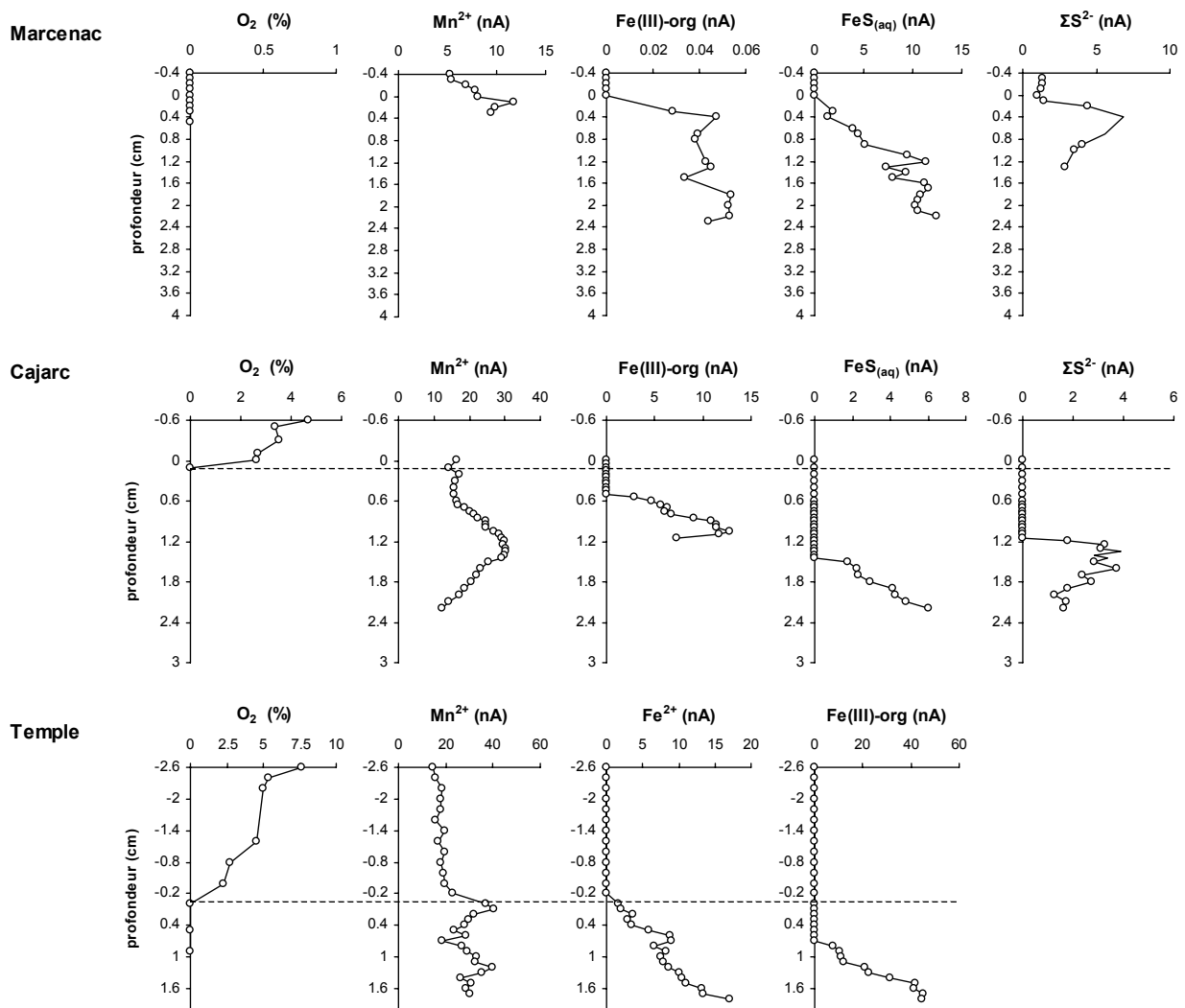


Figure 7-2 : Concentrations en fonction de la profondeur des espèces majeures dissoutes sensibles aux conditions redox, mesurées par microélectrodes polarographiques. La ligne pointillée horizontale représente la profondeur de pénétration de O₂. La profondeur zéro marque l'interface eau (valeurs négatives)-sédiment.

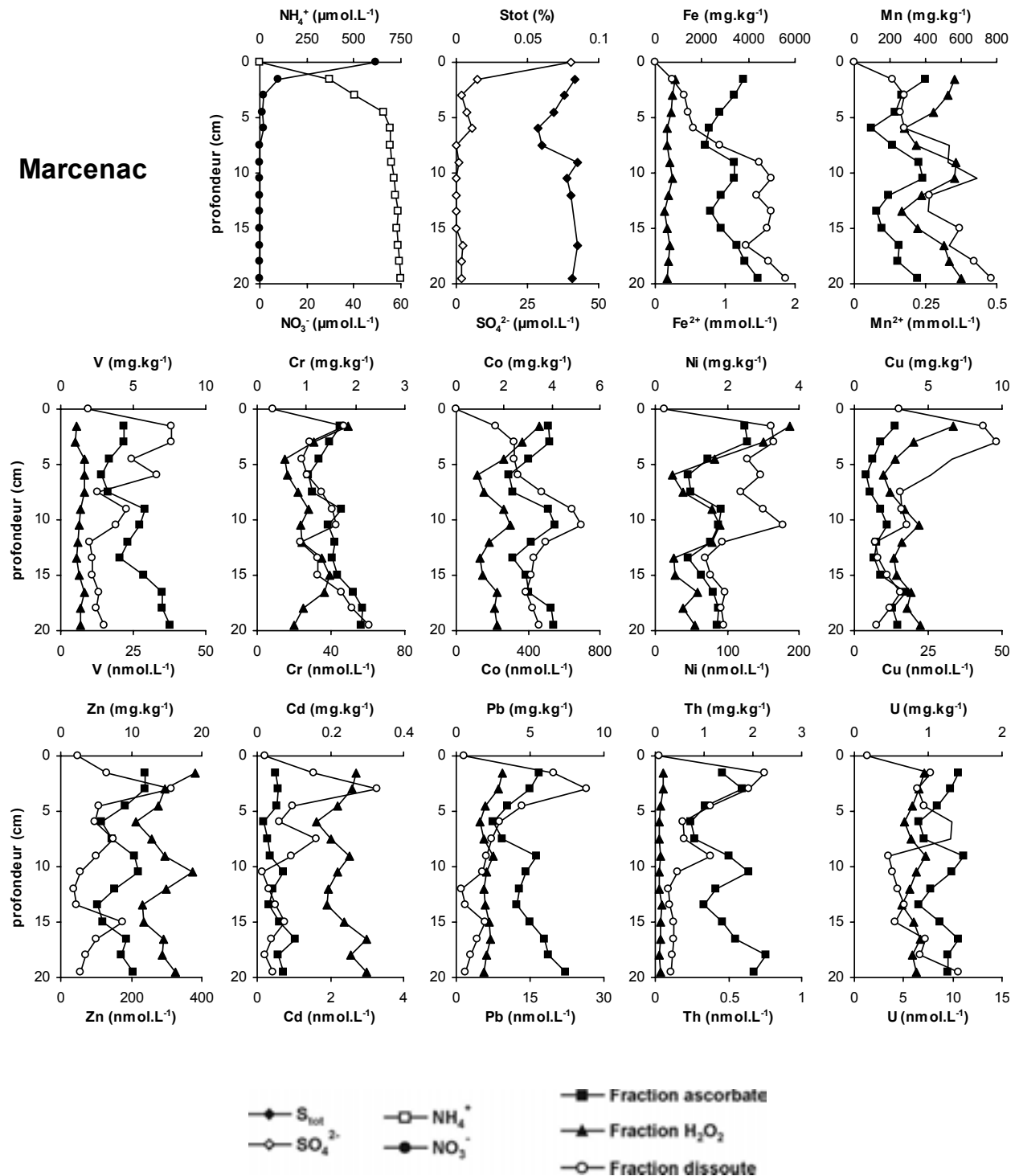


Figure 7-3 : Distribution verticale des espèces majeures sensibles aux conditions redox et des ETM, dans les 20 premiers centimètres des sédiments de la retenue de Marcenac.

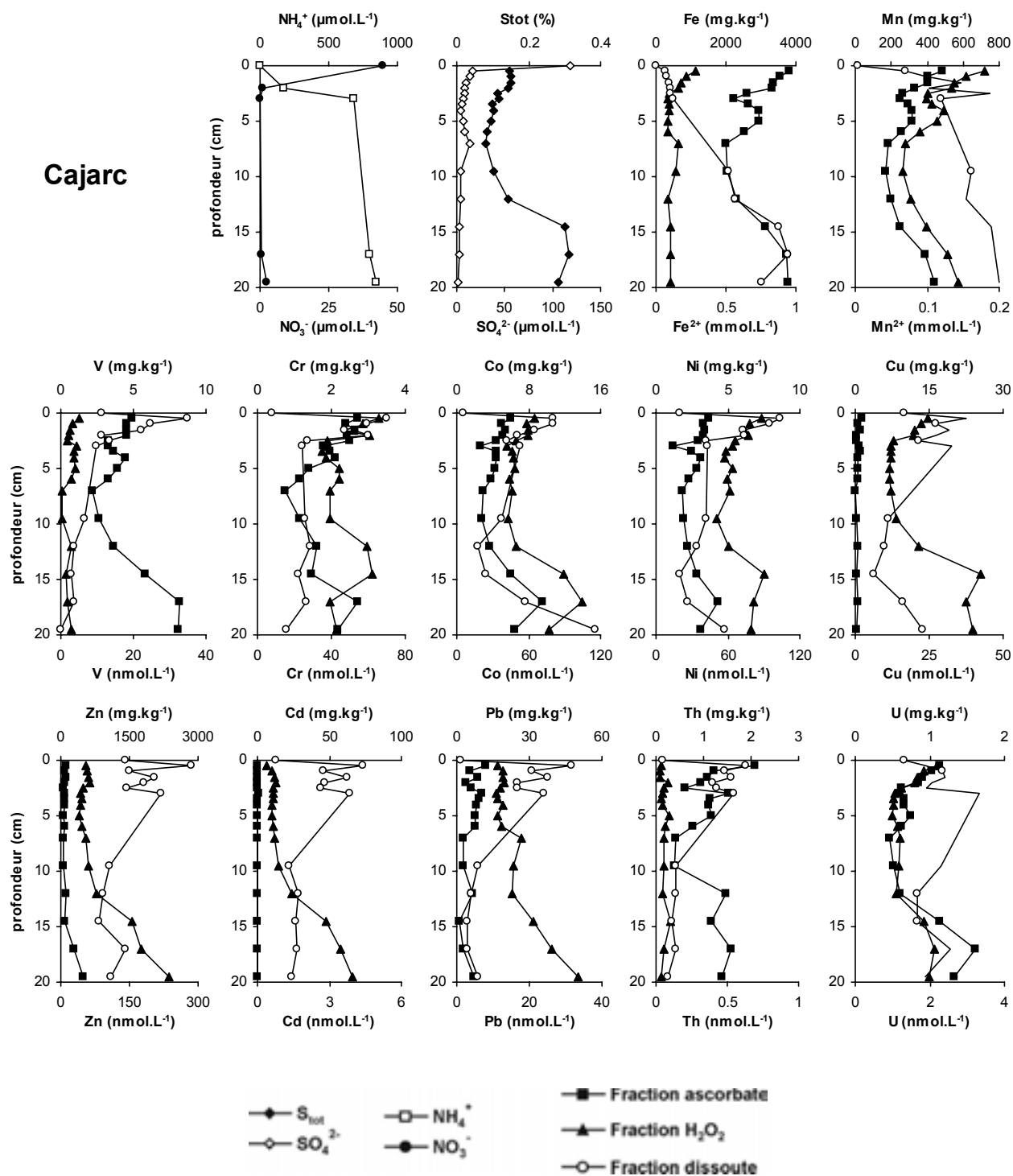


Figure 7-4 : Distribution verticale des espèces majeures sensibles aux conditions redox et des ETM dans les 20 premiers centimètres des sédiments de la retenue de Cajarc.

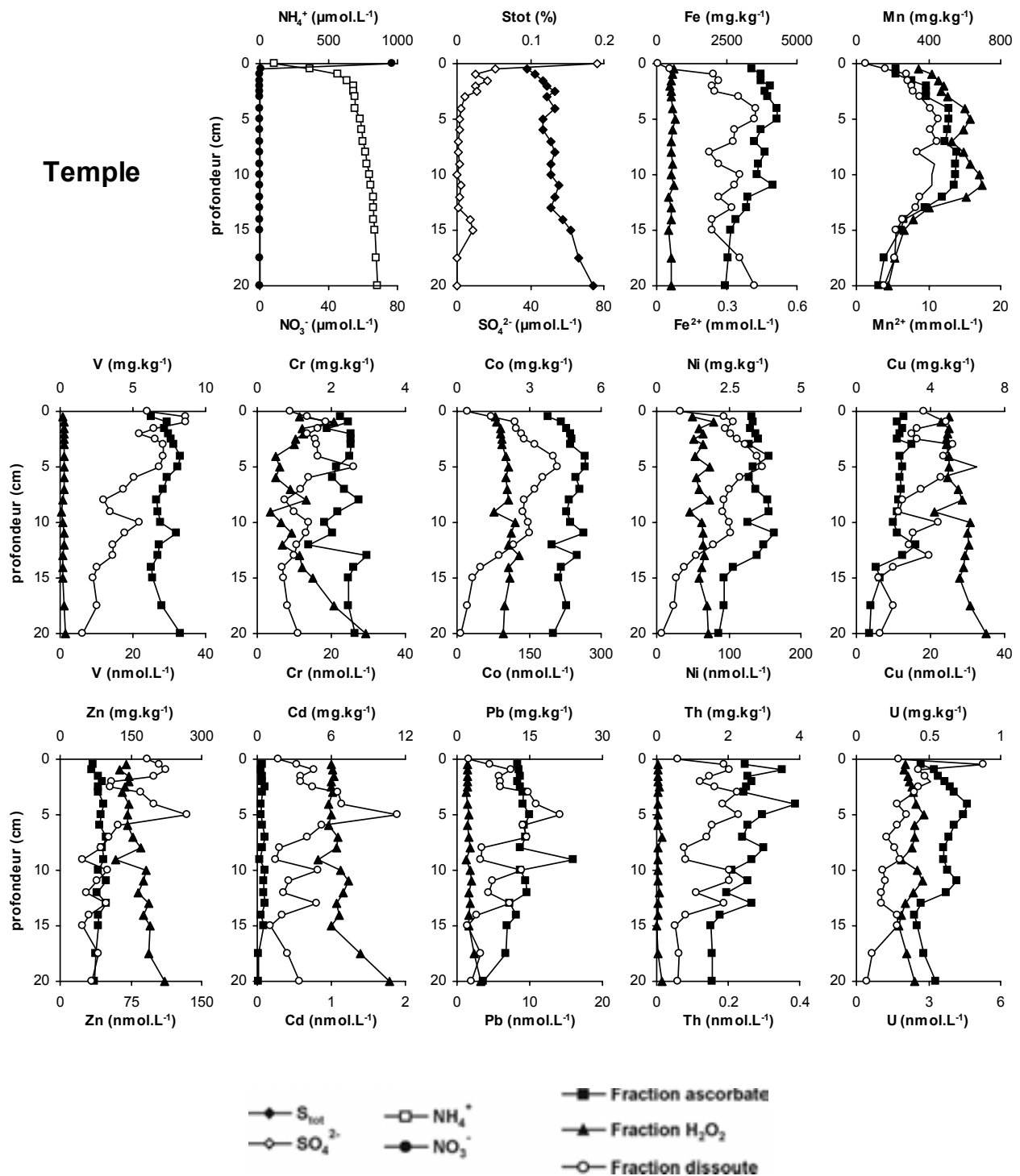


Figure 7-5 : Distribution verticale des espèces majeures sensibles aux conditions redox et des ETM, dans les 20 premiers centimètres des sédiments de la retenue de Temple.

L'eau de fond de la retenue de Marcenac apparaît anoxique, avec des concentrations en O₂ dissous inférieures à la limite de détection (Figure 7-2). À Cajarc et à Temple, les eaux de fond sont caractérisées par des teneurs en O₂ faibles (5 et 7 % de saturation, respectivement) qui diminuent rapidement à l'approche de l'interface eau-sédiment. Dans ces deux sites, la profondeur de pénétration de O₂ dissous ne dépasse pas 1 mm.

La concentration en nitrates des eaux de fond est respectivement de 49,5, 44,9 et 77,1 µmol.L⁻¹ pour Marcenac, Cajarc et Temple (Figure 7-3 à 7-5). Dans les trois sites ces concentrations chutent rapidement pour atteindre une concentration inférieure à la limite de détection à 7,5, 3 et 1 cm de profondeur, respectivement à Marcenac, Cajarc et Temple. Toutefois, NO₃⁻ est sporadiquement présent dans la partie anoxique des sédiments de Cajarc.

Les concentrations de NH₄⁺ dissous sont inférieures à la limite de détection dans les eaux de fond de la retenue de Marcenac et montrent des concentrations de 4,1 et 110 µmol.L⁻¹, respectivement pour Cajarc et Temple (Figure 7-3 à 7-5). Ces concentrations augmentent rapidement dans les premiers centimètres en dessous de l'interface eau-sédiment, et de manière plus lente et régulière plus en profondeur.

Les concentrations de SO₄²⁻ (Figure 7-3 à 7-5) des eaux de fond sont comprises entre 40 et 119 µmol.L⁻¹, avec la plus forte valeur rencontrée à Cajarc. Cette forte valeur est à mettre en relation avec les forts apports en sulfates provenant des eaux du Riou-Mort (cf. Chap. 5) ; la concentration des eaux de fond de Temple (76 µmol.L⁻¹) est plus faible qu'à Cajarc ce qui semble être le résultat de la dilution des apports en sulfates du Riou-Mort par les eaux du Célé. En dessous de l'interface eau-sédiment, les profils de concentration de SO₄²⁻ ont une évolution similaire à celle des nitrates, avec une chute rapide dans les premiers centimètres pour atteindre des concentrations proches de la limite de détection à Marcenac et à Temple, et légèrement supérieures jusqu'à 20 cm de profondeur à Cajarc.

Dans les trois sites, le manganèse dissous est détectable dans la colonne d'eau (Figure 7-2) avec des intensités de 5 à 17 nA. Ces intensités restent à peu près constantes dans le cas de Cajarc, mais augmentent sensiblement pour Marcenac et Temple. Pour ces deux sites, les concentrations de Mn²⁺ augmentent brusquement à l'interface eau-sédiment, et à 6 mm de profondeur dans le cas de Cajarc. Après cette augmentation, les concentrations diminuent nettement. Toutefois, plus en profondeur, les concentrations de Mn²⁺ augmentent globalement (Figure 7-3 à 7-5) pour tous les sites. Dans le cas de Temple, cette augmentation s'interrompt à 10 cm de profondeur où la concentration de Mn²⁺ amorce une décroissance plus ou moins régulière.

Le fer dissous est détectable à l'interface eau-sédiment à Temple (1,6 nA ; Figure 7-2) et

probablement dans les deux autres sites (voir plus loin), bien que des profils d'électrodes « bruités » n'aient pas permis une telle mise en évidence. Les concentrations de Fe^{2+} en dessous de l'interface eau-sédiment augmentent plus ou moins régulièrement (Marcenac et Cajarc ; Figure 7-3 et 7-4) ; dans le cas de Temple, l'augmentation de Fe^{2+} persiste jusqu'à 5 cm de profondeur pour former un pic de concentration ($0,42 \text{ mmol.L}^{-1}$), pour ensuite diminuer jusqu'à 8 cm de profondeur ; au-delà, les concentrations varient autour d'une valeur moyenne de $0,3 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour augmenter de nouveau à partir de 15 cm.

Les profils obtenus à partir des microélectrodes polarographiques (Figure 7-2) montrent l'apparition de complexes solubles de Fe^{3+} associés à des ligands organiques [notés Fe(III)-org] entre 2 et 4 mm en dessous de l'interface eau-sédiment. Les concentrations (exprimées en intensité électrique) atteignent 44,5 et 12,8 nA à 1,8 et 1,05 cm de profondeur à Marcenac et Cajarc, respectivement. À Marcenac, les concentrations sont nettement plus faibles, avec des intensités ne dépassant pas 0,05 nA. À Cajarc, en dessous de 1,05 cm, les concentrations de Fe(III)-org chutent fortement. La chute de Fe(III)-org est accompagnée par l'apparition des composés solubles du soufre (ΣS^{2-}) qui atteignent 4 nA (1,2 cm) pour ensuite diminuer plus ou moins régulièrement ; l'amorce de cette diminution coïncide avec la détection (1,45 cm) de $\text{FeS}_{(\text{aq})}$ qui augmente régulièrement ensuite.

7.2.3. Fraction solide réactive

Dans le Tableau 7-1 sont reportées les contributions à la teneur totale des fractions de Fe et Mn extraites par ascorbate dans les 20 premiers centimètres de sédiments. Les concentrations moyennes de Mn_{HCl} dans les 20 premiers centimètres des colonnes sédimentaires représentent entre 67 et 74 % de Mn total (Tableau 7-1). Les concentrations de $\text{Mn}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ et Mn_{ASC} sont inférieures, avec des valeurs entre 43 et 58 % pour $\text{Mn}_{\text{H}_2\text{O}_2}$, et 29 et 39 % pour Mn_{ASC} . Les contributions de Fe_{HCl} , Fe_{ASC} et $\text{Fe}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ à la teneur totale en fer sont faibles, avec respectivement ~25-30, ~9-10 et ~1,4-2 %. Les profils de Mn_{ASC} et $\text{Mn}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ sont parallèles, quelque soit le site (Figure 7-3 à 7-5). À Marcenac et à Cajarc, ces profils sont assez semblables avec, respectivement dans les 3 et 5 premiers centimètres une diminution d'environ 50 % de leur concentration ; ces concentrations augmentent ensuite avec la profondeur. À Temple, Mn_{ASC} et $\text{Mn}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ présentent une allure concave avec d'abord une augmentation jusqu'à ~550-600 mg.kg^{-1} (5 cm) puis une diminution plus en profondeur. En ce qui concerne Fe, la distribution verticale de Fe_{ASC} est identique à celle de Mn, mais avec des quantités extraites 1000 fois supérieures. Pour les trois sites, la distribution et les

concentrations de Fe_{H2O2} sont globalement similaires à celles de Mn_{H2O2}.

(%)	Ascorbate			HCl			H ₂ O ₂		
	Marcenac	Cajarc	Temple	Marcenac	Cajarc	Temple	Marcenac	Cajarc	Temple
Fe	10 ± 0,8	9,5 ± 1,2	9,1 ± 0,7	25 ± 1,6	29 ± 1,8	28 ± 0,8	2,0 ± 0,4	1,7 ± 0,7	1,4 ± 0,02
Mn	29 ± 7,0	39 ± 5,0	35 ± 8,1	72 ± 2,3	67 ± 5,4	74 ± 4,2	53 ± 4,8	58 ± 6,1	43 ± 6,7

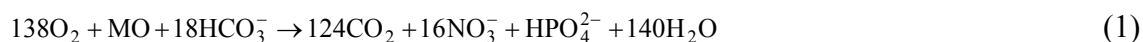
Tableau 7-1 : Contributions (exprimées en % de la teneur totale) des fractions de Fe et Mn extraites par ascorbate, HCl (1N) et H₂O₂ dans les 20 premiers centimètres de sédiment.

7.2.4. Processus de diagenèse précoce

i. Dans les 5 premiers centimètres

Les résultats décrits dans la section précédente ont montré que : (1) les concentrations d'oxygène sont faibles dans la colonne d'eau et que les sédiments sont anoxiques 1 mm en dessous de l'interface eau-sédiment ; (2) les concentrations en nitrates et en sulfates décroissent rapidement avec la profondeur ; (3) la disparition de O₂, NO₃⁻ et SO₄²⁻ est accompagnée de la diminution des oxydes de Fe et Mn (Temple excepté) et d'une augmentation des concentrations de Mn et Fe dissous. Nous avons interprété les variations de concentrations des espèces majeures décrites ci-dessus par les réactions¹ de la dégradation de la MO².

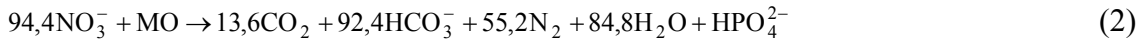
La sous-oxygénation de la colonne d'eau (anoxie dans le cas de Marcenac) et la consommation de l'oxygène à l'interface eau-sédiment sont attribuées à la dégradation aérobie de la MO suivant la réaction (Froelich et al., 1979) :



La consommation de nitrate en dessous de la zone oxiq est due à la dénitrification bactérienne suivant la réaction (de Lange, 1986) :

¹ En milieu fluvial, les réactions d'oxydo-réduction sont intenses et les conditions anoxiques fréquentes. Or la plupart des processus bactériens s'accompagnent d'une production ou d'une consommation de protons, ce qui a une incidence sur la spéciation du carbone inorganique dissous (CID). La respiration aérobie produit du CO₂ sans échange de proton. Les processus hétérotrophes anaérobies produisent du CO₂ en consommant simultanément des protons. Enfin, l'ammonification consomme des protons et la nitrification en produit. Dans la majorité des conditions physico-chimiques, l'équilibre acide-base est contrôlé par l'équilibre calco-carbonique. Ainsi, au lieu d'écrire les réactions chimiques en faisant intervenir les protons, nous avons choisi de faire intervenir CO₂ et HCO₃⁻.

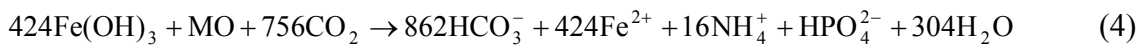
² MO = C₁₀₆H₂₆₃O₁₁₀N₁₆P



La production de Mn^{2+} et Fe^{2+} dissous sous l'interface est attribuée à la réduction des oxydes de Mn et Fe par voie bactérienne lors de la dégradation anaérobie de la MO (e.g. Wang et Van Cappellen, 1996):

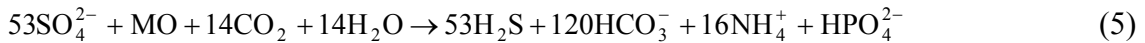


et



Cette explication est soutenue par la diminution conjointe des fractions ascorbate et H_2O_2 de Fe et Mn en dessous de l'interface à Marcenac et à Cajarc (Figure 7-3 et 7-4). Au contraire, à Temple, les fractions ascorbate et H_2O_2 de Fe et Mn augmentent en dépit d'une augmentation de Fe et Mn dissous (Figure 7-5) ; cette apparente contradiction peut trouver une explication dans des apports anthropiques venant de l'amont, riches en oxydes de Mn et Fe et phases sulfurées, masquant ainsi l'effet de la diagenèse précoce sur la phase solide, dont seules les eaux interstitielles garderaient l'empreinte dans les premiers millimètres. Les profils obtenus à l'aide des microélectrodes polarographiques (Figure 7-2) montrent une augmentation de Mn^{2+} dissous de l'eau de fond vers l'interface eau-sédiment (Marcenac et Temple). Ce résultat suggère d'une part, que la réduction des oxydes de Mn commence au-dessus de l'interface (les eaux de fond sont anoxiques) et, d'autre part, que le Mn^{2+} produit dans la colonne sédimentaire diffuse vers la colonne d'eau, indiquant un faible recyclage oxydant de Mn. La présence, juste en dessous de l'interface, de concentrations non négligeables de Fe^{2+} dissous indique également une faible oxydation (recyclage faible) pour Fe. En effet, dans des environnements sédimentaires caractérisés par une zone oxique bien développée sous l'interface eau-sédiment, les réactions de réduction des oxydes de Mn et Fe (Eqns 3 et 4) entraînent généralement des gradients de concentrations des formes réduites dans les eaux interstitielles ; la diffusion résultante vers l'interface de ces ions conduit alors à leur réoxydation et à la formation de nouveaux oxydes (Burdige, 1993). Le recyclage réduit de Fe et Mn, tous deux pièges d'ETM peut favoriser leur diffusion des sédiments vers la colonne d'eau sus-jacente et modifier de manière non-négligeable les budgets métalliques du Lot (cf. Chap. 3, Article #2, Chap. 3)

La diminution brutale des concentrations de SO_4^{2-} sous l'interface eau-sédiment dans les trois sites est attribuée à la dégradation de la MO par sulfatoréduction suivant :



Ainsi, l'augmentation des concentrations en NH_4^+ observée conjointement à l'augmentation de Fe^{2+} dissous et à la diminution de SO_4^{2-} est le résultat de la minéralisation anaérobie de l'azote organique (Eqns 4 et 5). Pendant la réalisation des carottages, nous avons observé la montée en surface d'abondantes bulles de gaz ; il est probable que, plus en profondeur, il y ait production de CH_4 et NH_4^+ par méthanogenèse (Furrer et Wehrli, 1996 ; Eqn 6). Cette libération de NH_4^+ s'ajoute probablement à la production issue de la réduction des oxydes de Fe.



La réaction 5 produit des formes sulfurées solubles, qui montrent une augmentation directement sous l'interface à Marcenac et deviennent détectables à 1,2 cm de profondeur à Cajarc (ΣS^{2-} ; Figure 7-2). ΣS^{2-} est ensuite progressivement soustraite des eaux interstitielles ; cette remobilisation intervient parallèlement à l'augmentation de $\text{FeS}_{(\text{aq})}$ (Figure 7-2) indiquant l'utilisation de ΣS^{2-} pour former $\text{FeS}_{(\text{aq})}$. $\text{FeS}_{(\text{aq})}$ peut ensuite éventuellement former des sulfures de Fe solides amorphes (Taillefert et al., 2002) qui peuvent être ensuite convertis en pyrite (Berner, 1970 ; Pedersen, 1985). Une autre possibilité est la formation de pyrite directement à partir des sulfures de Fe solubles (Rickard, 1997 ; Rickard et Luther III, 1997) :



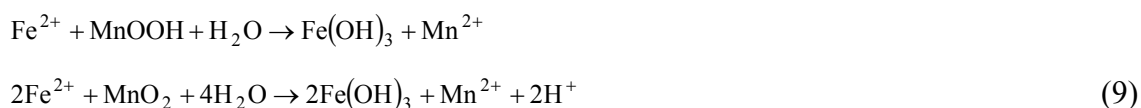
À Cajarc, le pic de Mn(II) est trouvé à la même profondeur que le pic de ΣS^{2-} (1,2 cm ; Figure 7-2) indiquant que Mn(II) pourrait être produit en partie par réduction des oxydes de Mn sous l'influence des espèces sulfurées dissoutes (Yao et Millero, 1993) :



D'autre part, la diminution de Mn(II) conjointement à l'augmentation de $\text{FeS}_{(\text{aq})}$ et la diminution de ΣS^{2-} (Cajarc ; Figure 7-2) est interprétée comme la co-précipitation de Mn dans une solution solide avec les sulfures de Fe plutôt que par précipitation authigénique de MnS , qui est un composé très soluble (Jacobs et Emerson, 1982) et est donc rarement

rencontré en tant que phase authigénique dans les sédiments (Pedersen, 1985).

La présence de Fe(III) colloïdal complexé par des ligands organiques est détectée respectivement à 3, 5 et 8 mm de profondeur dans les sédiments de Marcenac, Cajarc et Temple (Figure 7-2). La formation de ce type de composés peut intervenir par oxydation de Fe(II) en présence d'oxygène et de ligands organiques dissous (Taillefert et al., 2000) ; toutefois, cela est peu probable dans ces sédiments où l'anoxie est atteinte dès l'interface ou dans le premier millimètre en dessous. Les oxydes de Mn peuvent également oxyder Fe(II) (Myers et Nealson, 1988) :



et ainsi permettre la formation de Fe(III) soluble en présence de ligands organiques. Cette réaction, qui produit du Mn(II), semble intervenir dans nos sédiments, qui montrent une augmentation couplée de Fe(III)-org et Mn(II), particulièrement dans les sédiments de Cajarc (Figure 7-2). Cependant, à Temple, les variations des concentrations de Mn(II) en dessous de l'interface apparaissent déconnectées de l'évolution de Fe(III)-org, indiquant que la réduction des oxydes de Mn n'est pas le seul processus susceptible de produire du Fe(III) soluble. Il a été montré que la dissolution non-réductrice d'hydroxydes de Fe amorphes (typiquement solubilisés par la solution ascorbate) par des ligands organiques pouvait intervenir à des pH proches de la neutralité (Luther III et al., 1992 ; Nowack et Sigg, 1996) et que, dans de telles conditions, la réduction microbienne en Fe(II) pouvait être plus rapide (L=ligand organique ; Lovley et Woodward, 1996) :



Les ligands organiques peuvent également jouer un rôle dans la complexation de Mn. Le produit final de la réduction des oxydes de Mn n'est pas forcément Mn²⁺ ; en effet, Ehrlich (1987) a montré que Mn(III) était également produit lors de la réduction des oxydes de Mn. D'autre part, Luther III et al. (1993) ont indiqué que des complexes solubles organiques de Mn(III) seraient stables ou métastables dans des conditions anoxiques et de forte décomposition de MO. Ces complexes Mn(III)-org sont susceptibles d'être détectés par les microélectrodes voltamétriques, bien que ne pouvant pas être séparés du signal de Mn²⁺ (Luther III et al., 1993). Ainsi, les profils de Mn(II) obtenus avec les microélectrodes (Figure

7-2) incluent probablement des complexes Mn(III)-org. Ces complexes, au même titre que Fe(III)-org, sont susceptibles de jouer un rôle important dans la chimie de Mn et conséquemment dans les processus d'oxydo-réduction intervenant lors de la diagenèse précoce.

Les réactions anaérobies de dégradation de la MO produisent de l'alcalinité, par libération d'ions HCO_3^- (Eqns 2 à 6). Cette augmentation d'alcalinité est susceptible de provoquer la précipitation de Fe(II), qui est peu soluble, sous la forme FeCO_3 (sidérite). Toutefois, le domaine de stabilité de la sidérite nécessite des concentrations fortes en HCO_3^- et faibles en ΣS^{2-} (Whiteley et Pearce, 2003). Les conditions redox régnant dans nos sédiments de barrages, i.e. milieux réducteurs producteurs de S dissous (Eqns 5 et 8), semblent peu favorables à une précipitation abondante de sidérite, ce qui n'exclut pas une précipitation discrète de ce minéral à la faveur de microenvironnements riches en HCO_3^- . En ce qui concerne Mn, il a été montré plus haut qu'il co-précipitait avec FeS dans les premiers centimètres de sédiment ; l'augmentation de l'alcalinité avec la profondeur pourrait toutefois favoriser une compétition entre cette co-précipitation et la précipitation de carbonate authigénique incorporant du Mn.

Les processus de diagenèse précoce discutés ci-dessus ont mis en évidence un possible contrôle de la précipitation de phases sulfurées solides par le taux de réduction des sulfates, contrôle qui a déjà été suggéré dans une étude récente comparant différents environnements marins sulfurés (Hurtgen et al., 1999). En effet, l'extrême réactivité des composés organiques solubles de Fe(III) en présence de sulfures dissous (produits par réduction des sulfates) indique que le facteur limitant à la précipitation de la pyrite pourrait être la formation de $\text{FeS}_{(\text{aq})}$. Notre étude confirme les travaux de Taillefert et al. (2000), réalisés sur des solutions synthétiques, qui montrèrent que des complexes organiques solubles de Fe(III) sont réduits très rapidement par les espèces sulfurées dissoutes. Toutefois, notre étude a montré que la coexistence dans les eaux interstitielles entre Fe(III)-org (à l'état de trace) et les espèces sulfurées dissoutes était possible (Marcenac, Figure 7-2), ce qui va à l'encontre des conclusions des travaux de Taillefert et al. (2000). Il est également apparu que les complexes organiques de Fe(III) peuvent jouer un rôle important dans les processus de diagenèse précoce. Il est possible d'envisager que dans certains environnements où peu d'oxydes seraient présents, grâce à sa forte réactivité et sa mobilité, Fe(III)-org peut fournir un accepteur d'électron à des endroits dans le sédiment où les oxydes métalliques sont déjà consommés et ainsi potentiellement modifier le zonage de l'activité microbienne.

D'autre part, la distribution des réactions diagénétiques décrites ci-dessus se démarque de la séquence bien établie des réactions diagénétiques gouvernées par l'utilisation préférentielle de l'accepteur d'électron qui fournit la plus grande quantité d'énergie libre pour la dégradation bactérienne de la matière organique : réduction de l'oxygène à l'interface eau-sédiment, suivie par la réduction des nitrates et des oxydes de manganèse (Mn_{ASC}), puis les oxydes de fer réactifs (Fe_{ASC}) et enfin les sulfates (cf. Chap. 1). En milieu marin, cette séquence s'étend typiquement sur quelques décimètres de profondeur en fonction de la teneur en MO (e.g., Shaw et al., 1990 ; Hyacinthe et al., 2001). Toutefois, dans nos sédiments fluviaux de barrages, avec des teneurs en MO importantes, provoquant une anoxie complète des sédiments à l'interface eau-sédiment, cette séquence apparaît compressée sur les 5 premiers centimètres de sédiments et même débiter dans la colonne d'eau. De plus, les profils de concentrations des composés dissous dans les eaux interstitielles suggèrent une superposition de la réduction des nitrates, des oxydes de Fe et Mn et des sulfates (Figure 7-2 à 7-5). La superposition de la dénitrification et de la réduction des oxydes de Mn peut être expliquée par la similarité des ΔG° de ces deux réactions (-3030 et -3090 à -2920 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement ; Burdige, 1993) ; une telle superposition a été rapportée pour plusieurs environnements pélagiques (e.g. Lyle, 1983 ; Salwan et Murray, 1983). Les oxyhydroxydes de Mn sont connus pour oxyder Fe(II) (Eqn 9); Fe(II) peut également réduire les nitrates (Sørensen et al., 1987 ; Luther III et al., 1997) :



Ces deux réactions peuvent contribuer à une séparation plus nette de la frontière entre la zone de réduction des oxydes de Fe et les autres réactions diagénétiques. Ainsi, la superposition des zones de réduction des oxydes de Fe ($\Delta G^\circ = -1410$ à -1330 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; Burdige, 1993) et Mn suggère que dans nos sédiments, la réduction des oxydes de Mn par l'oxydation de Fe^{2+} soit un mécanisme important du recyclage de ces deux métaux.

Enfin, nos résultats suggèrent que les réactions de la diagenèse précoce impliquant les oxydants secondaires (i.e. nitrates, manganèse, fer et sulfates) interviennent probablement de manière majoritaire dans la minéralisation de la MO dans les colonnes sédimentaires des trois barrages étudiés, comparées à la minéralisation aérobie qui n'intervient que dans le premier millimètre. Une telle situation contraste avec les résultats obtenus, par exemple, par Bender et Heggie (1984) qui calculèrent, pour des sédiments marins pélagiques, une contribution de 90 % de la respiration aérobie dans la minéralisation de la MO et une contribution de 10 %

seulement pour les réactions secondaires. Cependant, nos résultats semblent en accord avec les travaux de Sayles et Curry (1988) qui calculèrent que pour des sédiments possédant une zone oxiqne réduite (i.e. ~2-3 cm), la dénitrification et la réduction des oxydes de Mn contribuèrent pour ~40 % de l'oxydation totale du carbone. Il est probable que dans nos sédiments, caractérisés par une zone oxiqne ne dépassant pas 1 mm, cette contribution soit nettement supérieure.

ii. Au delà de 5 cm de profondeur

Plus en profondeur (i.e. > 3-5cm), la distribution des espèces réactives semble contrôlée par les variations des apports fluviaux, qui tendent à masquer les processus diagenétiques. À Marcenac (Figure 7-3) et à Temple (Figure 7-5), les profils de Fe^{2+} et Mn^{2+} suivent les variations des concentrations des fractions solides extraites par ascorbate et H_2O_2 , suggérant que l'étendue de la libération des composés en solution est contrôlée par la variabilité verticale de la quantité et de la surface réactive spécifique des phases solides réductibles. À Cajarc (Figure 7-4), les profils de Fe et Mn dissous montrent une augmentation régulière avec la profondeur, suggérant la dissolution d'une phase particulaire, probablement des oxydes (Fe_{ASC} et Mn_{ASC}) présent dans les sédiments, et la libération de produits réduits dans les eaux interstitielles. La forte augmentation de S_{tot} , à 12 cm de profondeur, accompagnée par une augmentation similaire des concentrations en Fe_{ASC} est interprétée en terme d'apports anthropiques provenant du Riou-Mort. En effet, il est peu probable que les concentrations de H_2S soient suffisantes pour supporter une telle précipitation authigénique de sulfures. L'extraction possible de FeS par la solution ascorbate (Hyacinthe et al., 2001) pourrait expliquer l'augmentation de Fe_{ASC} , cependant, dans le même intervalle, $\text{Fe}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ reste constant, excluant toute augmentation des concentrations des sulfures de Fe. Pour expliquer l'augmentation conjointe de S_{tot} et Fe_{ASC} , le scénario suivant est proposé : dans un premier temps, dépôt de particules d'origine anthropique riches en soufre et oxydes métalliques ; puis réduction des oxydes dans un milieu sédimentaire réducteur avec libération de Fe^{2+} et Mn^{2+} en solution ; les concentrations de Mn^{2+} sont seulement 2 fois inférieures aux concentrations de Fe^{2+} , bien que Fe_{ASC} soit un ordre de grandeur supérieur à Mn_{ASC} , suggérant un taux de réduction de Mn supérieure à celui de Fe. La réduction des oxydes de Mn est susceptible de réoxyder Fe(II) produit par réduction des oxydes de Fe (Eqn 9) et ainsi d'alimenter le pic de Fe_{ASC} ; cette réaction permettrait d'expliquer à la fois, les concentrations inférieures de Fe dissous par rapport à Mn dissous et la réapparition à 12 cm de profondeur de NO_3^- .

7.3. DISTRIBUTION DES ETM

7.3.1. Description des profils

Du fait qu'une toute petite quantité des ETM est présente en tant qu'espèces dissoutes dans les eaux interstitielles (< 0,1 % de la teneur métallique totale ; Van Den Berg et al., 1999), les concentrations métalliques dans ces eaux interstitielles sont les paramètres les plus sensibles aux changements environnementaux, et sont d'utiles indicateurs du contrôle des phases minérales sur le sort des ETM dans les sédiments.

Le Tableau 7-2 présente les concentrations minimales et maximales des ETM dans les eaux interstitielles des 20 premiers centimètres. Les plus fortes concentrations dissoutes concernent Co (696 nmol.L⁻¹) à Marcenac, Zn (280 nmol.L⁻¹) à Cajarc et Ni (146 nmol.L⁻¹) à Temple ; les concentrations dissoutes les plus faibles, comprises entre 0,09 et 0,75 nmol.L⁻¹, concernent Th dans les trois sites.

	Marcenac	Cajarc	Temple
	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)
V	9,9 – 98,4	<l.d. – 35,1	6,3 – 34,4
Cr	23,4 – 60,6	15,9 – 69,8	6,8 – 26,0
Co	220 – 696	41,4 – 115	9,1 – 210
Ni	70,4 – 177	19,6 – 104	7,8 – 146
Cu	7,3 – 48,2	6,1 – 37,6	6,2 – 32,3
Zn	36,2 – 313	80 – 280	24,3 – 134
Cd	0,14 – 3,3	1,3 – 4,4	0,18 – 1,9
Pb	1,1 – 26,5	2,9 – 31,4	1,5 – 14,1
Th	0,09 – 0,75	0,08 – 0,63	0,05 – 0,22
U	3,5 – 10,6	1,6 – 3,3	0,41 – 5,3

l.d. = limite de détection

Tableau 7-2 : Concentrations métalliques minimales et maximales (nmol.L⁻¹) des eaux interstitielles dans les 20 premiers centimètres des sédiments des retenues de Marcenac, Cajarc et Temple.

Nous allons décrire la distribution verticale des ETM dans les eaux interstitielles des 20 premiers centimètres de sédiment site par site, en commençant par la retenue de Marcenac, puis Cajarc et enfin Temple.

À **Marcenac** (Figure 7-3), des pics indiquant une libération de métaux dans la phase

dissoute interviennent principalement juste en dessous de l'interface. Toutefois, dans le cas de Co et U, ces pics apparaissent plus en profondeur (10 et 7 cm, respectivement). Ces zones d'enrichissement sont suivies par une diminution nette des concentrations dissoutes, indiquant une incorporation des métaux à la phase particulaire. Deux métaux ont un comportement singulier comparés aux autres : Cr et U, qui montrent une augmentation de leur phase dissoute avec la profondeur.

À **Cajarc** (Figure 7-4), globalement, nous retrouvons le même type de profil qu'à Marcenac, avec une libération des métaux près de l'interface et une soustraction à la phase dissoute en profondeur. Il est possible de rassembler des métaux en fonction de l'allure générale des profils. Ainsi, Cu, Zn, Cd, Pb, Th et U montrent, en dessous de la libération à l'interface, une diminution relativement rapide de concentration dissoute : 50-65 % entre 3 et 10 cm de profondeur. Dans ce même intervalle, V, Cr, Co et Ni, présentent des concentrations dissoutes pratiquement constantes (25 et 41 nmol.L⁻¹ pour Cr et Ni) ou qui diminuent légèrement (25-30 % pour V et Co). Plus en profondeur, exceptés, Co, Ni et Cu, dont les concentrations dissoutes augmentent, les profils présentent une allure plus ou moins verticale.

À **Temple** (Figure 7-5), les profils de métaux dissous présentent, comme à Marcenac et à Cajarc, un enrichissement proche de l'interface ; toutefois, ces pics sont moins bien développés. À l'exception de V et U, les eaux interstitielles montrent un enrichissement, centré autour de 5 cm de profondeur, supérieur à celui présent juste en dessous de l'interface. V et U ont des profils dissous similaires, avec un enrichissement superficiel et une décroissance en profondeur. Co et Ni sont presque totalement soustraits à la fraction dissoute à 20 centimètres de profondeur.

Les contributions moyennes des métaux particuliers extraits par ascorbate et H₂O₂, pour les 20 premiers centimètres de sédiment, sont présentées dans le Tableau 7-3. Quel que soit le site, Co et U sont les métaux dont la fraction ascorbate montre les plus fortes contributions à la teneur totale (~25 et 17-27 %, respectivement). D'autre part, seuls Cu_{ASC}, Cd_{ASC} et Pb_{ASC} montrent des différences significatives de contribution entre les sites, avec des contributions à Cajarc (0,7, 5,0 et 1,6 %, respectivement) nettement inférieures à celles de Temple (3,2, 14,2 et 5,5, respectivement). La fraction H₂O₂ apparaît plus variable que la fraction ascorbate, à la fois entre les métaux et entre les sites. Quel que soit le métal, les contributions de la fraction H₂O₂ sont largement supérieures à Cajarc, comparées aux deux autres sites. D'autre part, Co, Cu, Zn et Cd sont les métaux dont les fractions H₂O₂ sont les plus importantes, respectivement 44, 31, 61 et 80 % de la teneur totale. Ceci est également vrai pour Temple,

mais avec des contributions inférieures : 11, 14, 22 et 48 %. Ces résultats indiquent une forte association de ces quatre métaux avec des phases sulfurées.

Les distributions, en fonction de la profondeur, des concentrations métalliques associées aux fractions solides extraites par ascorbate et H₂O₂ sont présentées sur les mêmes figures que les eaux interstitielles (Figure 7-3 à 7-5). D'une manière générale et quelque soit le site, les profils des ETM associés aux fractions ascorbate et H₂O₂ suivent une évolution similaire à celle des fractions ascorbate et H₂O₂ de Fe et Mn, suggérant un contrôle de ces deux derniers métaux dans la distribution de certains ETM.

(%)	Ascorbate			H ₂ O ₂		
	Marcenac	Cajarc	Temple	Marcenac	Cajarc	Temple
V	6,9 ± 1,0	6,1 ± 1,5	7,7 ± 0,6	2,2 ± 0,7	1,1 ± 0,5	0,2 ± 0,04
Cr	2,4 ± 0,3	2,7 ± 0,6	2,7 ± 0,5	1,6 ± 0,5	3,4 ± 0,7	1,3 ± 0,7
Co	24,3 ± 2,8	27,1 ± 4,7	25,5 ± 2,3	12,9 ± 4,0	43,9 ± 4,8	11,4 ± 1,6
Ni	5,9 ± 1,3	7,7 ± 2,8	7,3 ± 1,3	5,2 ± 3,1	16,1 ± 4,6	3,5 ± 0,5
Cu	6,6 ± 1,8	1,6 ± 1,1	5,5 ± 1,6	12,1 ± 2,2	30,6 ± 10,9	14,2 ± 2,0
Zn	6,1 ± 1,1	9,6 ± 2,8	11,7 ± 1,6	10,1 ± 1,4	60,9 ± 8,5	22,1 ± 3,0
Cd	6,5 ± 2,0	0,7 ± 1,1	3,2 ± 1,2	29,1 ± 3,4	80,4 ± 15,7	48,5 ± 4,5
Pb	10,0 ± 1,6	5,0 ± 2,8	14,2 ± 3,3	4,6 ± 0,6	16,7 ± 3,3	2,8 ± 0,7
Th	10,3 ± 2,4	8,0 ± 3,2	15,6 ± 4,0	0,8 ± 0,2	1,2 ± 0,5	0,3 ± 0,2
U	27,5 ± 2,1	22,9 ± 5,0	17,3 ± 2,1	18,9 ± 1,5	20,0 ± 3,0	11,1 ± 1,1

Tableau 7-3 : Contributions (exprimées en % de la teneur totale) des fractions métalliques extraites par ascorbate et H₂O₂ dans les 20 premiers centimètres de sédiment.

7.3.2. Comportements diagénétiques des ETM

Comme il a été montré pour Fe et Mn à Cajarc et à Temple, les interprétations diagénétiques des profils métalliques sont compliquées par les apports anthropiques subis par ces sédiments. De plus, la présence d'enrichissements de la phase dissoute en profondeur non reliés à la phase particulaire suggère que, dans les 20 premiers centimètres, les colonnes sédimentaires n'ont pas atteint l'état stationnaire par rapport à la production et à la diffusion des espèces dissoutes.

L'enrichissement des métaux dissous à l'interface eau-sédiment, nettement visible sur tous les sites et pour tous les métaux (Figure 7-3 à 7-5), est attribué à : (1) la dégradation de la MO labile et la solubilisation subséquente des métaux dans les eaux interstitielles (e.g.

Klinkhammer, 1980 ; Pedersen, 1985 ; Shaw et al., 1990) ; (2) la destruction des sites d'adsorption lors de la réduction des oxyhydroxydes de Mn et Fe en condition anoxique (e.g. Sawlan et Murray, 1983 ; Shaw et al., 1990). Dans les sédiments caractérisés par une zone oxiqne bien développée (2-3 cm), les deux processus de libération de métaux produisent deux enrichissements distincts : un à l'interface eau-sédiment pour la dégradation de la MO et un dans la zone anoxique pour la réduction des oxydes métalliques (Shaw et al., 1990). Toutefois, dans nos sédiments, à cause de la faible pénétration de O₂ (< 1 mm), il est difficile de distinguer ces deux processus l'un de l'autre.

i. Cadmium, zinc, cuivre, plomb et thorium

Globalement, pour chaque site, ces métaux montrent des profils de concentrations dissoutes similaires. La soustraction de ces métaux de la phase dissoute, faisant suite à leur libération par dégradation de la MO et la déstabilisation des oxydes de Fe et Mn, semble être à mettre en relation avec leur forte tendance à former des sulfures insolubles (Calvert et Pedersen, 1993 ; Rosenthal et al., 1995). De plus, les profils de concentrations dissoutes suggèrent la diffusion vers le bas de ces cinq métaux le long d'un gradient de concentration généré par leur soustraction à la phase dissoute. Nous avons montré (Figure 7-2) que nos sédiments étaient le siège d'une production de sulfures dissous en milieu anoxique. Ces conditions sont donc favorables à la précipitation authigénique de Cd, Zn, Cu et Pb libérés dans la phase dissoute. Cette possibilité est en accord d'une part avec les travaux de Davies-Colley et al. (1985) qui ont montré que CdS précipitait dans des situations où la concentration de sulfures solubles était contrôlée par la coexistence de FeS et d'oxydes de Fe, ce qui est le cas dans nos sédiments (Figure 7-2) ; et d'autre part, avec les conclusions de Rosenthal et al. (1995), qui ont montré la précipitation de CdS dans des sédiments anoxiques caractérisés par des concentrations de H₂S inférieures à la limite de détection (i.e. quelques μmol.kg⁻¹).

À Marcenac et à Cajarc, les profils de Cd, Cu, Zn et Pb apparaissent différents de celui de Fe dissous (Figure 7-3 et 7-4) ; au contraire, à Temple, les concentrations dissoutes des quatre métaux sont similaires à celles de Fe (Figure 7-5). Ceci suggère qu'à Marcenac et Cajarc, le principal mécanisme de soustraction de Cd, Cu, Zn et Pb est la précipitation authigéniques de sulfures métalliques et que la co-précipitation des métaux avec FeS ou FeS₂ soit un processus minoritaire ; cette situation semble inversée dans les sédiments de Temple.

À Marcenac, et dans une moindre mesure à Temple, les comportements de Cu et Pb dissous, bien que globalement similaire à celui de Cd et Zn montrent des pics d'enrichissement plus larges et une chute des concentrations dissoutes plus faible, suggérant

une forte rétention de Cu et Pb dans la phase dissoute comparés à Cd et Zn. Or, les données thermodynamiques de solubilité (Emerson et al., 1983 ; Stumm et Morgan, 1996) prédisent une précipitation dans l'ordre suivant : CuS ($\log K_{sp} = -36,1$), PbS ($\log K_{sp} = -27,5$), CdS ($\log K_{sp} = -27$) et ZnS ($\log K_{sp} = -24,7$). La complexation des ETM par la MO dissoute peut significativement augmenter leur concentration dans les eaux interstitielles (e.g. Santschi et al., 1997 ; Skrabal et al., 1997). De plus, Cu est connu pour sa forte affinité pour les ligands organiques (e.g. Tipping, 1994) ; ainsi, la complexation de Cu à ce type de ligands pourrait contribuer à sa rétention dans les eaux interstitielles. Cette rétention peut également intervenir par l'intermédiaire de ligands inorganiques, tels que les bisulfures (Huerta-Dias et al., 1998). Ces auteurs ont montré, pour des sédiments anoxiques de lacs, que, pour des concentrations de $\Sigma H_2S > 10^{-6,5}$ M, la spéciation de Cu dissous était dominée par la formation de complexes solubles Cu-bisulfures. Ces mêmes auteurs ont également montré que Pb pouvait être significativement retenu dans la phase dissoute par complexation avec des bisulfures et/ou des ligands organiques de type thiols. Ainsi, nous proposons qu'une complexation plus importante de Cu et Pb avec des ligands organiques et/ou inorganiques par rapport à Cd et Zn, soit responsable de la rétention de ces métaux dans la phase dissoute. De plus, les changements de composition de la MO dissoute avec la profondeur (i.e. augmentation de la concentration absolue de la MO dissoute de faible poids moléculaire Burdige et Gardner, 1998) sont également susceptibles de modifier la stabilité de complexes organo-métalliques.

L'étude de la spéciation des ETM dans les MES arrivant à Cajarc et à Temple (cf. Chap. 6, Figure 6-7) a montré des contributions moyennes de la fraction $Cd_{H_2O_2}$ et $Zn_{H_2O_2}$ à la teneur totale de l'ordre de 25 et 30 % à Cajarc et 38 et 22 % à Temple, respectivement. Ces mêmes contributions dans les 20 premiers centimètres de sédiments sont respectivement de 80 et 48 % pour Cd, et 61 et 22 % pour Zn (Tableau 7-3). Ainsi, dans les sédiments de Cajarc, l'augmentation sensible de la fraction H_2O_2 entre MES et sédiments semble confirmer la précipitation authigénique de ZnS et CdS; ceci est également vrai pour Pb et Cu. Dans les sédiments de Temple, la différence entre la contribution de la fraction H_2O_2 entre MES et sédiments est moins flagrante pour Cd et Zn et pratiquement inexistante pour Cu et Pb. Ceci suggère une moindre incorporation de Cu et Pb dans des phases authigènes sulfurées. Il est possible que ces métaux soient associés aux phases carbonatées authigéniques. En effet, Mucci et Morse (1990) ont montré que les métaux pouvaient dans un premier temps s'adsorber à la surface de $CaCO_3$ pour ensuite être absorbés à l'intérieur de la phase minérale en expansion pour soit produire une solution solide et/ou générer une phase séparée.

ii. Cobalt et nickel

Le cobalt et le nickel ont une forte affinité pour les oxydes de Fe et Mn (e.g. Heggie et Lewis, 1983 ; Gendron et al., 1986 ; Shaw et al., 1990). À Marcenac et à Temple (Figure 7-3 et 7-5), les profils de Co et Ni dissous et de la fraction solide extraite par ascorbate indiquent clairement une telle affinité et un comportement contrôlé par les concentrations et la réduction de ces phases porteuses. À Cajarc (Figure 7-4), dans les 3 premiers centimètres, Co et Ni montrent le même comportement que les autres métaux de transition : solubilisation par dégradation de la MO puis soustraction à la phase dissoute par précipitation sous forme de sulfures. Toutefois, les concentrations de ces métaux dans la phase dissoute diminuent plus rapidement que dans le cas des autres métaux, suggérant une incorporation plus rapide des métaux réduits à la phase particulaire. Huerta-Diaz et al. (1998) ont montré pour Ni et Co une complexation avec des ligands organiques négligeable et une faible complexation en présence d'espèces sulfurées dissoutes ; ceci pourrait expliquer la soustraction plus rapide de la phase dissoute de ces deux métaux comparée à des métaux possédant une plus forte affinité pour de tels ligands.

iii. Chrome et vanadium

Le chrome existe dans les eaux naturelles sous deux principaux états d'oxydation, Cr(VI) et Cr(III) (Elderfield, 1970), qui sont caractérisés par des comportements chimiques différents : Cr(VI) est présent dans les eaux oxygénées sous forme CrO_4^{2-} (Abu-Saba et al., 2000) tandis que Cr(III) a une très faible solubilité et une forte tendance à l'adsorption à la surface des particules (Sass et Rai, 1987).

Les sédiments des trois retenues de barrages montrent une nette libération de Cr en dessous de l'interface puis une soustraction à la phase dissoute. La solubilisation de Cr peut intervenir par l'intermédiaire de deux processus différents. D'une part, par réduction des oxydes de Mn en milieu anoxique. En effet, Cr peut être adsorbé sur MnO_x sous sa forme réduite +III (Nakayama et al., 1981) ; ce processus libère Cr sous son état d'oxydation +III. Une fois libéré dans la phase dissoute, Cr(III) peut être rapidement adsorbé sur des macromolécules insolubles de substances humiques (Guo et Santschi, 1997 ; Sedlak et Chan, 1997) et à la surface des particules (e.g. argiles). La co-précipitation de Cr(III) avec des composés sulfurés ne devrait contribuer que marginalement à soustraire Cr de la phase dissoute car, il a été suggéré par Morse et Luther III (1999) que Cr(III) ne réagit pas facilement avec les sulfures à cause de sa configuration électronique et sa faible capacité à participer à des réactions de

substitutions.

D'autre part, la solubilisation de Cr peut également intervenir par dégradation aérobie de la MO (Shaw et al., 1990) ; ce processus libère Cr sous son état d'oxydation +VI (e.g. CrO_4^{2-}). Ces chromates possèdent des affinités spécifiques d'adsorption pour certaines phases minérales ; cependant, dans les systèmes aqueux naturels, leur adsorption est inhibée par la présence compétitive d'anions tels les sulfates (Zachara et al., 1987). Ainsi, l'adsorption de Cr libéré par oxydation de la MO passe par une phase intermédiaire de réduction en Cr(III). Cette réduction peut intervenir par H_2S (Pettine et al., 1994). Fe(II), qui est abondamment produit dans nos sédiments de barrages par réduction de FeO_x , est également un réducteur efficace de Cr(VI) (Pettine et al., 1998 ; Eary et Rai, 1989). Ainsi, dans les sédiments de Marcenac, caractérisés par l'absence de zone aérobie sous l'interface (Figure 7-2), la dégradation de la MO participe exclusivement de processus anaérobies ne permettant pas la production de Cr(VI). La libération de Cr dans la phase dissoute ne semble donc pouvoir trouver son origine que dans la réduction des MnO_x directement sous la valence +III. Au contraire, dans les sédiments de Cajarc et Temple, caractérisés par une zone (sub-)oxique de 1 mm (Figure 7-2), la libération de Cr dans la phase dissoute participe des deux processus cités ci-dessus : (1) libération de Cr (VI) par oxydation aérobie de la MO et réduction subséquente par Fe(II) ; (2) libération de Cr(III) par réduction des FeO_x .

Le vanadium, comme Cr, peut prendre deux états de valence : (1) V(IV), sous la forme VO^{2+} , est stable sous conditions réductrices et à une forte tendance à s'adsorber sur les particules et former des complexes stables avec les acides humiques (Wehrli and Stumm, 1989); (2) V(V) prédomine en conditions aérobies (Jeandel et al., 1987) principalement sous les formes H_2VO_4^- et HVO_4^{2-} (Wehrli and Stumm, 1989). Ainsi, le comportement diagénétique de ce métal est dicté par des relations complexes d'oxydo-réduction plutôt que par de simples réactions de substitutions. Shaw et al. (1990) ont montré qu'au cours de la diagenèse précoce de sédiments sub-oxiques et anoxiques, V avait un comportement similaire à celui de Cr. Nos sédiments de barrages montrent des profils de V et Cr dissous globalement similaires, ce qui va dans le sens des conclusions de ces auteurs.

iv. Uranium

L'uranium peut prendre deux états de valence : en conditions oxiques, U est présent sous la valence +VI alors qu'en conditions anoxiques, U(VI) est réduit en U(IV) (Cochran et al., 1986 ; Klinkhammer et Palmer, 1991 ; Calvert et Pedersen, 1993). Sous la valence +IV, U est insoluble et acquiert une forte affinité pour les sites de liaisons présents à la surface des

particules (Klinkhammer et Palmer, 1991).

Dans les sédiments des trois retenues de barrages, les concentrations totales de U sont plus ou moins linéairement corrélées aux concentrations de COP (Figure 7-6), indiquant la MO particulaire comme la source principale de U pour les sédiments. Une telle association entre MO et U a également été observée dans des sédiments côtiers (Saanich Inlet, Vancouver ; Anderson et al., 1989) et marins (Klinkhammer et Palmer, 1991). La relation entre COP et U est moins nette pour les sédiments de Cajarc, possiblement à cause de l'influence de la source anthropique (Riou-Mort) qui apporte des particules riches en U associé aux oxydes (U_{ASC}) et pauvre en U associé à la phase organique ($U_{H_2O_2}$) (cf. Chap. 6, Figure 6-7).

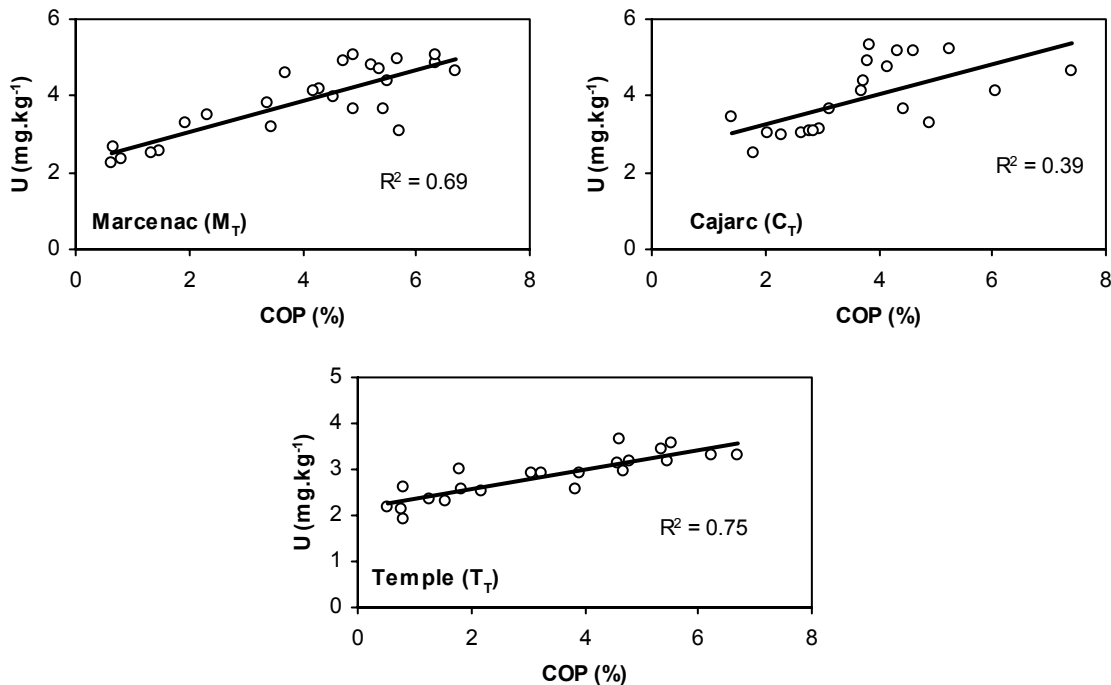
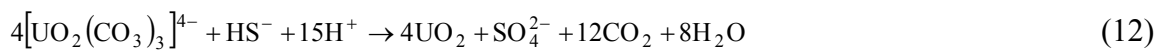


Figure 7-6 : Concentrations de U particulaire en fonction des teneurs en carbone organique particulaire des sédiments de Marcenac, Cajarc et Temple.

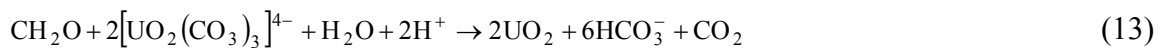
Les profils de U dissous montrent, comme pour les autres métaux, un enrichissement en dessous de l'interface suivi, plus ou moins profondément suivant le site, par une soustraction (Figure 7-3 à 7-5). L'enrichissement de U dissous en dessous de l'interface eau-sédiment est interprété comme la libération de U(VI) sous forme de complexe carbonaté soluble [$UO_2(CO_3)_3^{4-}$], principalement par dégradation de la MO et, dans une moindre mesure, au cours de la réduction des oxydes de Fe et Mn auxquels U est associé (Barnes et Cochran, 1993). L'intervention de ces deux processus est confirmée par la diminution conjointe de

U_{ASC} et $U_{H_2O_2}$ à Marcenac et à Cajarc en dessous de l'interface (Figure 7-3 et 7-4) ; une telle diminution n'est pas visible à Temple (Figure 7-4) car masquée par les apports fluviaux (voir précédemment).

Les profils de U dissous des trois sites montrent tous une diminution juste en dessous de l'interface à Temple et à partir de 1,5 cm de profondeur à Marcenac et à Cajarc (Figure 7-3 à 7-5). Cette soustraction signifie la réduction de U(VI) en U(IV) suivie de son adsorption à la surface des particules. Cette réduction est initiée dans la zone de la réduction maximale de SO_4^{2-} . Langmuir (1978) a suggéré que HS^- libéré par sulfatoréduction bactérienne pourrait être un agent réducteur pour U(VI) suivant la réaction :



La réduction de U(VI) peut intervenir directement par réduction enzymatique bactérienne (Cochran et al., 1986) ; ces auteurs ont suggéré que la réduction de U pourrait être couplée à l'oxydation de la MO avec U agissant comme accepteur d'électron suivant la réaction :



Des expérimentations de cultures bactériennes, réalisées par Lovley et al. (1991), indiquent que des microorganismes réducteurs de Fe(III) peuvent réduire U(VI) en U(IV). De plus, Lovley et Phillips (1992) ont montré que des microorganismes sulfatoréducteurs (*Desulfovibrio desulfuricans*) pouvaient réduire U(VI), ce qui est en accord avec la soustraction à la phase dissoute de U dans la zone de sulfatoréduction. Ainsi, interprétés par rapport aux travaux de Lovley et Phillips (1992), les profils de U dissous des sédiments des trois retenues de barrages impliquent que les organismes sulfatoréducteurs contrôlent l'adsorption de U à travers la réduction de U(VI), du moins dans les premiers centimètres de sédiments.

Les concentrations de U dissous augmentent à Cajarc, autour de 4 cm et, à Marcenac, autour de 7 cm et au-delà de 10 cm alors que dans ces conditions réductrices U est supposé devenir insoluble. La présence de fortes concentrations de U dissous dans des sédiments anoxiques a également été rapportée dans plusieurs autres études (e.g. Anderson et al., 1989 ; Chaillou et al., 2002). Ces auteurs interprètent ces concentrations comme la conséquence d'une réoxygénation du sédiment pendant le conditionnement des échantillons et la conversion partielle de U(IV) en U(VI). Nous ne pouvons pas exclure cette hypothèse comme

explication de nos profils, parce que U particulaire dans des environnements réducteurs est rapidement oxydé et solubilisé par une contamination par l'air durant l'extraction des eaux interstitielles (Thomson et al., 1990). Il est également possible que U mesuré dans les eaux interstitielles provienne en réalité d'une fraction colloïdale authigénique non retenue par les filtres de porosité 0,2 μm utilisés pour définir la fraction « dissoute » (Chaillou et al., 2002). Enfin, dans l'hypothèse d'un contrôle de la réduction de U(VI) par les microorganismes sulfatoréducteurs, il est également possible que, dans nos sédiments riches en oxydes de Fe et Mn et caractérisés par une fraction U_{ASC} importante (22 % de la teneur totale en moyenne ; Tableau 7-3), le taux de libération de U dans la phase dissoute, par réduction des FeO_x et MnO_x , surpasse le taux de réduction de U(VI).

Nous venons de voir, à partir de la distribution des métaux dans les phases dissoutes et particulaires, quels étaient les processus diagénétiques affectant les sédiments des retenues de Marcenac, Cajarc et Temple. La séquence de diagenèse précoce apparaît comprimée dans les 5 premiers centimètres de sédiment à cause d'apports de MO importants. Un autre paramètre important dans l'extension verticale des processus diagénétiques est le taux de sédimentation. Nous avons estimé pour Cajarc et Temple, des taux de sédimentation de l'ordre de 2,4-2,8 $\text{cm}\cdot\text{an}^{-1}$; il est probable que dans la retenue de Marcenac le taux de sédimentation soit du même ordre de grandeur. Ces taux de sédimentation sont importants, comparés à ceux des lacs naturels et peuvent contribuer à isoler les particules récemment déposées de la colonne d'eau sus-jacente et ainsi minimiser l'action de la dégradation de la MO par la voie bactérienne (Callender, 2000).

Une fois ces sédiments isolés, ils subissent les réactions de la diagenèse, bien que cette dernière puisse être limitée par la qualité de la MO et la disponibilité d'accepteurs terminaux d'électrons (e.g. SO_4^{2-}). Ainsi, il est possible que le taux de diagenèse dans ce type d'environnement fluvial soit trop lent par rapport au taux d'enfouissement des sédiments pour significativement altérer l'enregistrement métallique sédimentaire. Pour tester cette hypothèse, un calcul simple est proposé, en prenant Fe comme exemple. Si l'on considère un volume donné de sédiment (100 cm^3), avec une porosité de 90 %, et la phase solide (10 cm^3) dans ce volume possédant une concentration moyenne de Fe de 3 % ($30\,000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), qui sont des conditions typiquement rencontrées dans nos colonnes sédimentaires, alors la solubilisation de $1/10^{\text{ième}}$ de ce Fe sédimentaire conduirait à l'augmentation de Fe dans les eaux interstitielles de $16 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Une telle concentration n'est jamais atteinte dans nos

sédiments (cf. plus loin Figure 7-7 à 7-9), probablement en raison de la sursaturation par rapport aux phases sulfurées et carbonatées. D'autre part, si l'on précipite $1,27 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Fe, qui est la concentration dissoute maximale atteinte par Fe à 35 cm de profondeur dans la retenue de Cajarc, alors seulement $\sim 0,004 \%$ de Fe seront ajoutés à la concentration totale de Fe. Par conséquent, la solubilisation de faibles concentrations de métaux peut ajouter de grandes quantités de métaux dans la phase dissoute (si l'on fait abstraction de tout autre processus géochimique), alors que de la précipitation de concentrations modérées à fortes de métaux dissous résulte seulement une augmentation négligeable dans la phase solide. En d'autres termes, la diagenèse précoce, dans les conditions environnementales présidant à l'accumulation des sédiments dans les retenues de Cajarc et Temple, ne semble pas affecter significativement l'enregistrement de la pollution polymétallique provenant du Riou-Mort.

7.3.3. Spéciation et mobilité des métaux

Les Figures 7-7 à 7-9 présentent la distribution des ETM dans les fractions extraites par ascorbate, H_2O_2 , HCl, ainsi que la fraction dissoute et la teneur totale pour l'intégralité de la profondeur des carottes sédimentaires (cf. Annexe 17 à 31). La soustraction de Mn à la phase dissoute intervient plus en profondeur à Marcenac et à Cajarc (i.e. 27 et 35 cm, respectivement) comparée à Temple qui voit diminuer Mn dissous dès 9 cm de profondeur. Les profils de Fe dissous présentent, des allures similaires aux profils de Mn.

Le profil de Fe_{ASC} à Temple montre une allure classique pour des sédiments anoxiques : une diminution avec la profondeur, correspondant à la réduction de FeO_x (Figure 7-9). À Marcenac (Figure 7-7) et à Cajarc (Figure 7-8), la distribution en fonction de la profondeur de Fe_{ASC} est toute autre, avec une variabilité importante et des teneurs qui restent élevées. Nous avons montré dans le Chapitre 6 que les MES transportées par le Riou-Mort, provenant du drainage des terrils miniers, étaient enrichies en oxydes de Fe par rapport aux MES du Lot, avec une contribution de Fe_{ASC} à la teneur totale de 26 % (cf. Chap. 6, Figure 6-7). L'apport de telles particules aux sédiments de Cajarc, couplé à un taux de sédimentation élevé ($2,4\text{-}2,8 \text{ cm.an}^{-1}$; cf. Chap. 8), est susceptible de favoriser l'enfouissement et l'accumulation de FeO_x .

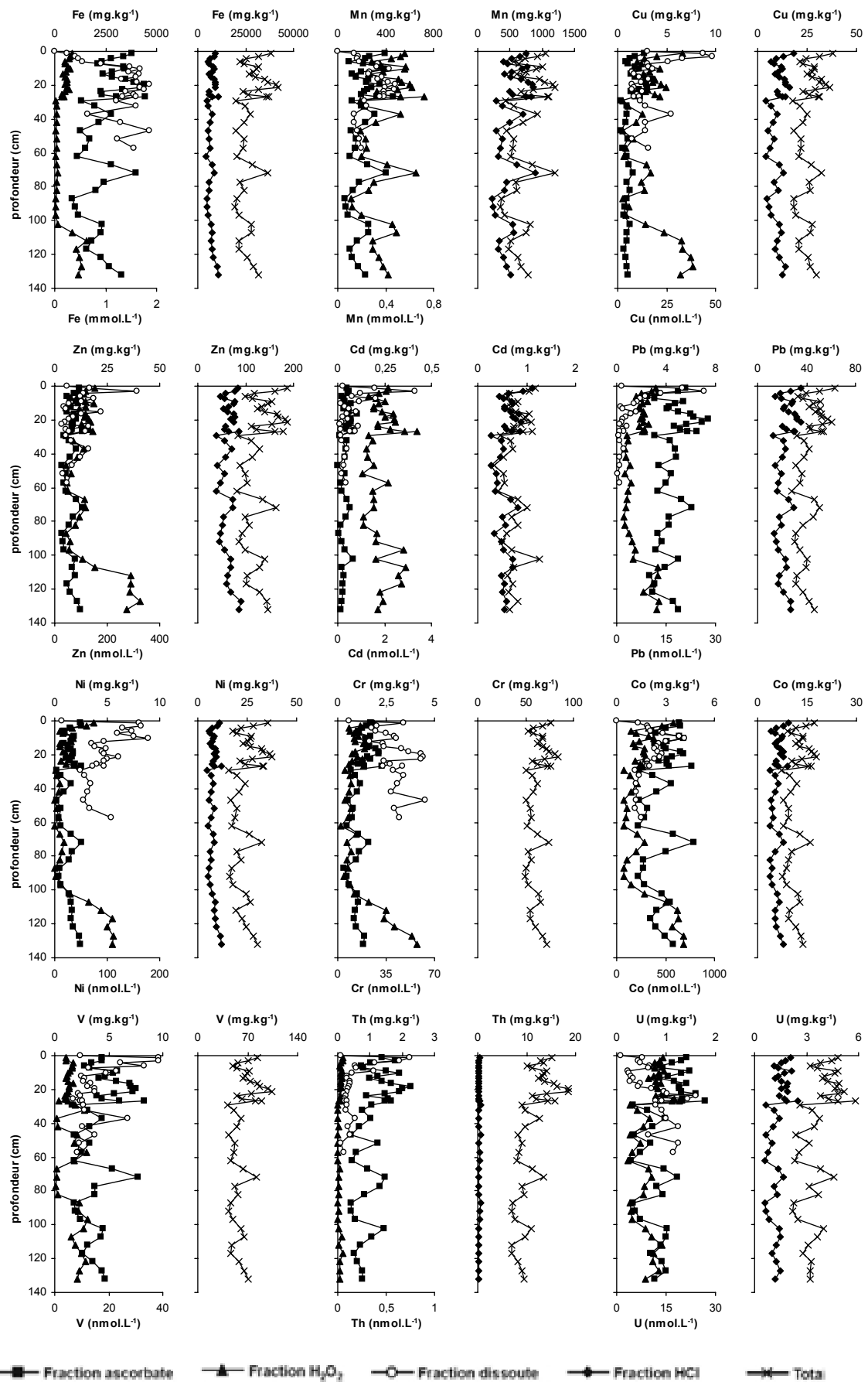


Figure 7-7 : Distribution des ETM dans les sédiments de la retenue de Marcenac.

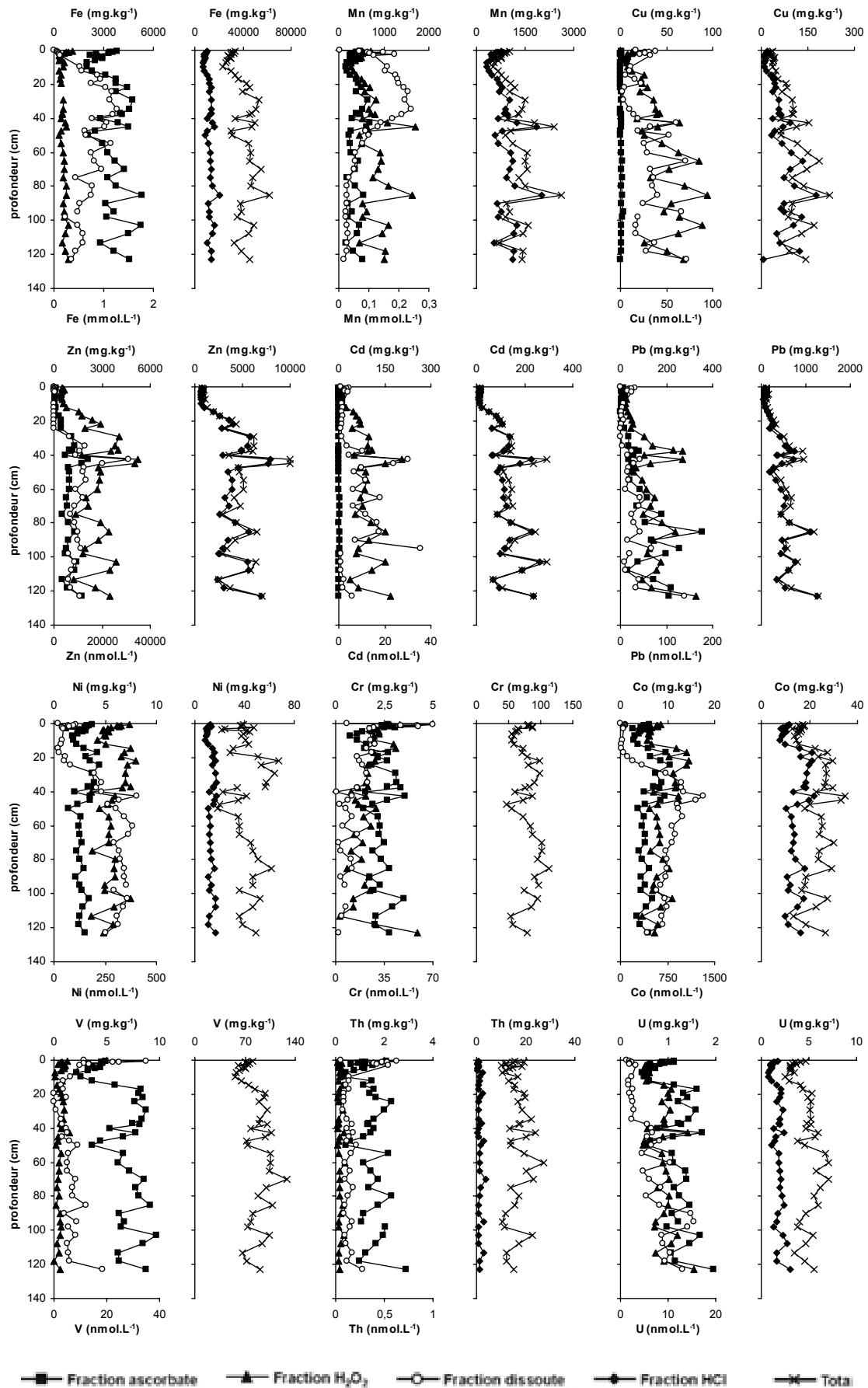


Figure 7-8 : Distribution des ETM dans les sédiments de la retenue de Cajarc.

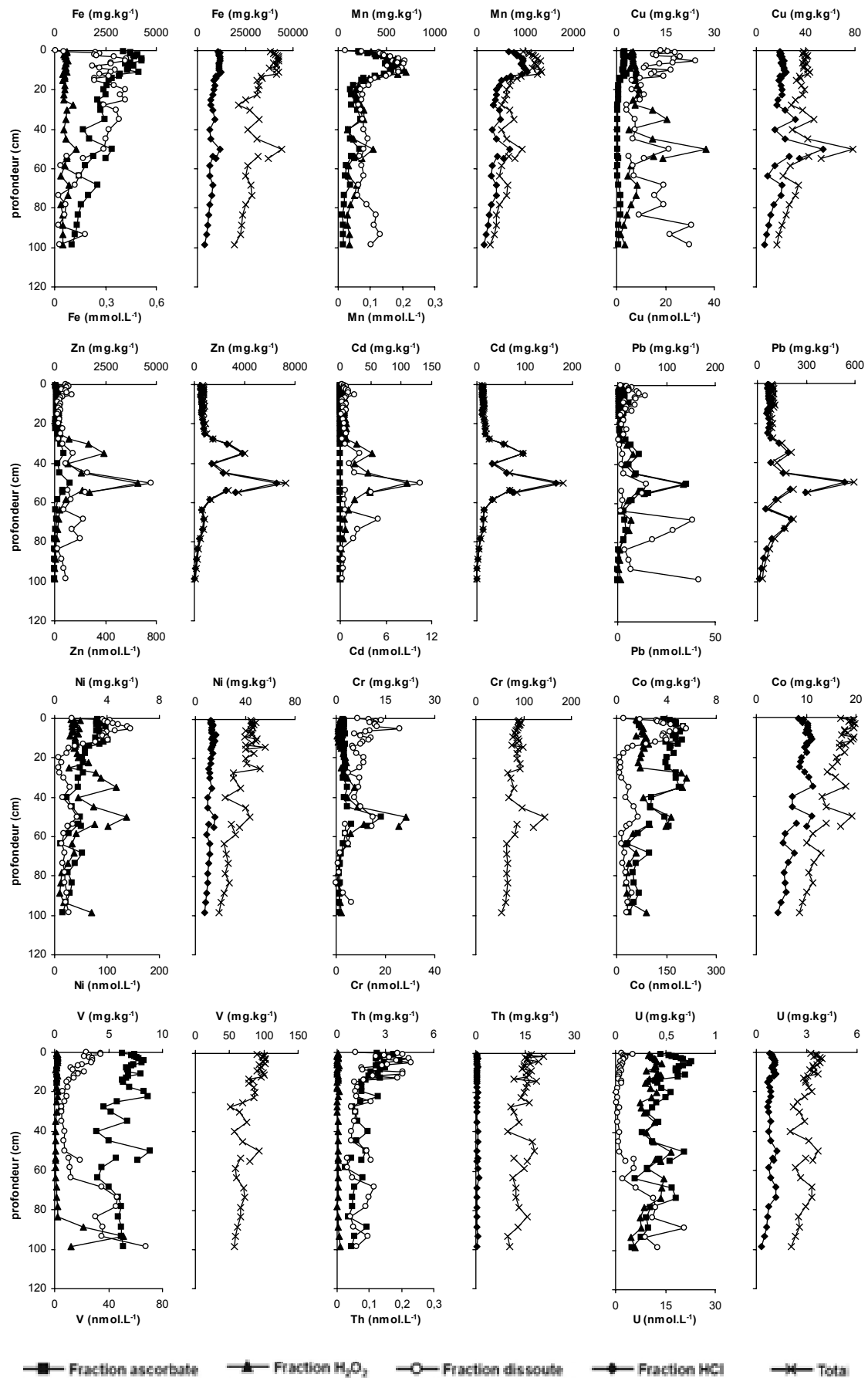


Figure 7-9 : Distribution des ETM dans les sédiments de la retenue de Temple.

Des apports d'origine anthropique, provenant d'un site minier abandonné en amont de la retenue peuvent expliquer les teneurs relativement élevées et la variabilité de Fe_{ASC} observées dans les sédiments de Marcenac. Ce site minier est situé sur le gisement de wolfram d'Engualès, localisé près du Lot dans la partie sud du massif central (BRGM, 1978). L'activité minière a cessé en 1979 et 180 000 m³ de résidus contenant de l'arsenopyrite furent abandonnés à ciel ouvert (Courtin-Nomade et al., 2003). Ces auteurs ont montré que l'oxydation des phases sulfurées libère Fe et As à partir du minerai primaire, et que ces deux métaux re-précipitent ensemble sous différentes formes minéralogiques ; les phases minérales néoformées contiennent notamment des oxyhydroxydes de Fe amorphes et des minéraux secondaires tels que la goethite et l'hématite. De grandes quantités d'hydroxydes de Fe sont susceptibles d'être exportées vers le Lot par l'intermédiaire de la rivière locale, dont les concentrations en Fe peuvent atteindre 219 mg.L⁻¹ (Courtin-Nomade et al., 2003).

Ainsi, l'apport à Marcenac d'oxyhydroxydes de Fe extractibles par la solution ascorbate pourrait dépendre en partie de la variabilité de l'érosion et de l'altération des terrils miniers du gisement abandonné d'Engualès. De même, l'augmentation flagrante de $Cu_{H_2O_2}$, $Zn_{H_2O_2}$, $Ni_{H_2O_2}$, $Cr_{H_2O_2}$, $Co_{H_2O_2}$ à 1 m de profondeur dans les sédiments de Marcenac pourrait provenir d'une exportation ponctuelle depuis le site d'Engualès de particules sulfurées riches en ces métaux. En effet, Courtin-Nomade et al. (2003) ont rapporté des concentrations de Zn et Cu dans les résidus miniers d'Engualès pouvant atteindre respectivement 200 et 654 ppm.

Les concentrations métalliques des eaux interstitielles montrent pour plusieurs éléments, par exemple Zn, Cd à Cajarc et à Temple (Figure 7-8 et 7-9), une distribution parallèle à celle des phases particulaires. Une telle similarité peut être interprétée en terme d'états non stationnaires et/ou de saturation des sites d'adsorption et donc une conservation des espèces réduites dans la phase dissoute.

Les contributions à la teneur totale des métaux associés aux phases extraites par ascorbate, H_2O_2 et HCl (1N) dans les sédiments des trois retenues de barrages sont présentées dans la Figure 7-10. Les métaux montrant les contributions de la fraction HCl les plus fortes sont Mn, Zn, Cd et Pb ; cette fraction atteint par exemple 90 % (Cajarc) et 93 % (Temple), respectivement pour Cd et Zn. De plus, exceptés Mn, Ni et U, la fraction HCl présente des contributions à la teneur totale toujours supérieures à Cajarc et Temple comparées à Marcenac, indiquant une mobilité des métaux potentiellement supérieure dans la partie aval du Lot comparée à la partie amont. Le fer, Ni et Cr montrent des contributions de leur fraction ascorbate, H_2O_2 et HCl faibles, indiquant une mobilité potentielle réduite ; ce type de distribution, principalement dans la phase résiduelle, a également été rapporté par Morillo et

al. (2002), pour les sédiments de la rivière Odiel (Espagne). Dans les trois sites, les métaux montrant les plus fortes contributions de la fraction ascorbate sont Mn, Co et U : ~25 % (Mn), ~20 % (Co et U) ; cette distribution est similaire à la spéciation de ces métaux dans les MES (cf. Chap. 6, Figure 6-7.).

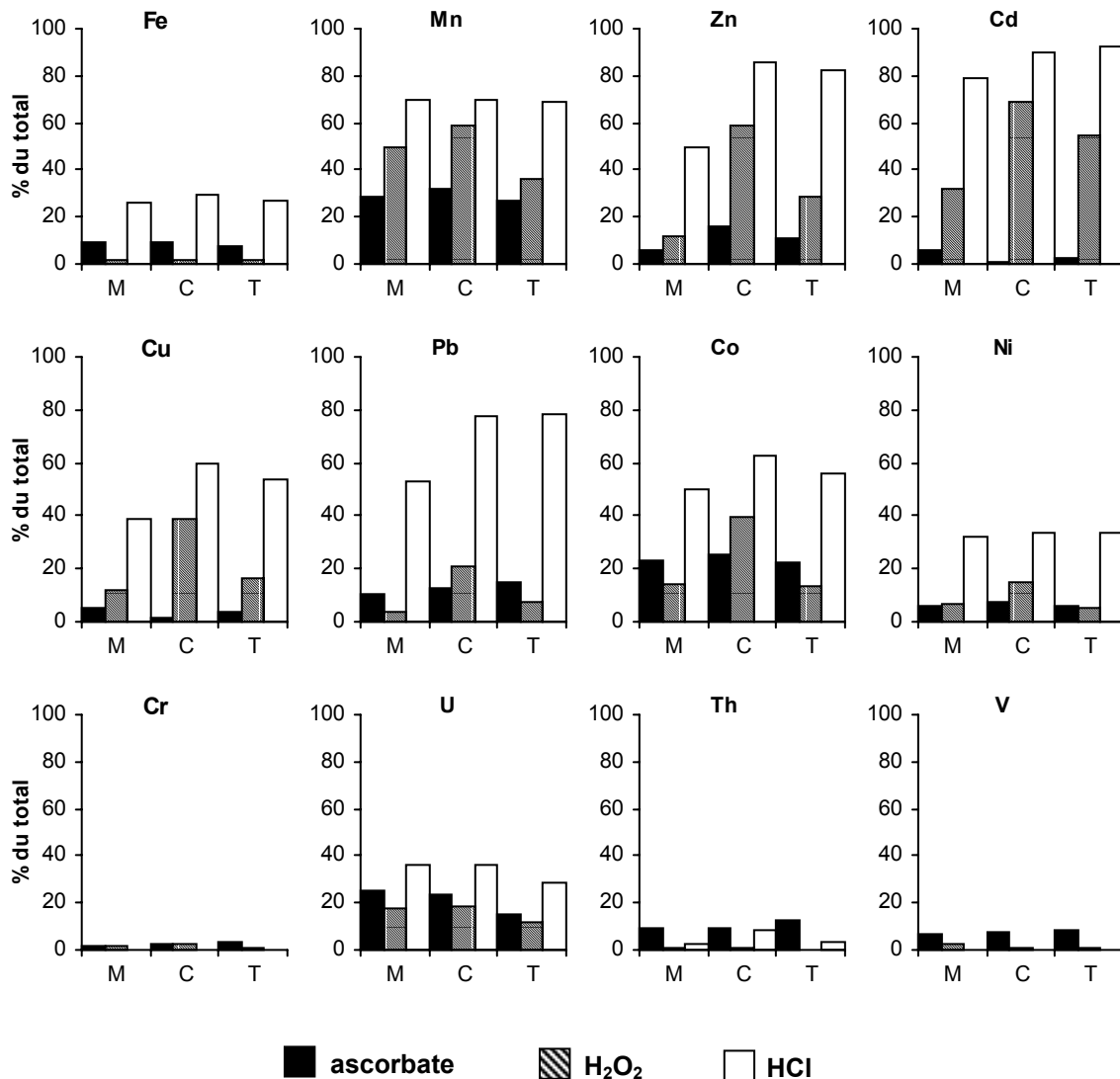


Figure 7-10 : Contributions moyennes (exprimée en % de la teneur totale) des concentrations métalliques extraites par ascorbate, H₂O₂ et HCl (1N) dans les sédiments de Marcenac (M), Cajarc (C) et Temple (T).

Ainsi, dans les sédiments anoxiques des trois retenues de barrage, les métaux potentiellement toxiques libérés dans le milieu interstitiel semblent être stabilisés sous forme de phases sulfurées. Toutefois, cette stabilisation ne vaut que tant que le milieu reste anoxique. De fortes crues, des dragages ou des chasses de barrages peuvent contribuer à remettre en suspension ces sédiments anoxiques dans une colonne d'eau oxygénée, avec pour

conséquence la mobilisation potentielle des ETM par oxydation des phases sulfurées associées (Morse, 1994). À l'aide d'expériences de remise en suspension de sédiments anoxiques dans des eaux oxygénées, Simpson et al. (1998) ont montré que FeS et MnS étaient oxydés rapidement alors que l'oxydation de CdS, CuS, PbS et ZnS était plus lente (8h). Pour expliquer cette différence dans la vitesse d'oxydation, également rapportée par Di Toro et al. (1996), ces auteurs proposèrent que durant la resuspension des sédiments, les monosulfures de Fe s'oxydaient préférentiellement et par conséquent limitaient l'oxydation des phases sulfurées des ETM. Toutefois, dans un système fluvial naturel, possédant typiquement un pouvoir de dispersion des particules remises en suspension important, le pouvoir tampon de FeS pourrait bien être moins efficace. De plus, tout élément métallique associé à FeS (adsorbé ou en solution solide) sera libéré en même temps que sa phase porteuse. D'autre part, la libération de métaux par resuspension de sédiments anoxiques dépendra de la nature des phases sulfurées mise en contact avec le milieu oxygéné : FeS₂ ou Fe₃S₄ (greigite) étant moins facilement oxydable que FeS amorphe (Simpson et al., 1998).

Les métaux libérés par oxydation des phases sulfurées pourront en retour être rapidement adsorbés par les FeO_x et MnO_x néoformés et/ou coprécipités avec eux (Zhuang et al., 1994), ainsi que sur les oxydes apportés de l'amont. Ce dernier processus contribue indirectement à la soustraction de la phase dissoute d'une partie des métaux libérés par sédimentation des oxydes. D'un autre côté, les métaux libérés pourront également être complexés à des phases organiques colloïdales et être transportés vers l'aval, contribuant ainsi à une dispersion de la pollution.

7.4. CONCLUSIONS

- Grâce à un échantillonnage à très haute résolution de la chimie des eaux interstitielles et des phases solides, les processus de minéralisation de la matière organique et l'accumulation définitive des phases métalliques ont pu être décrits à différentes échelles temporelles dans les colonnes sédimentaires des trois lacs de barrages.

- Dans des intervalles de profondeur compris au maximum entre 3 et 4 cm de part et d'autre de l'interface eau-sédiment, nos mesures millimétriques par microélectrodes polarographiques ont permis de décrire le comportement d'espèces sensibles aux conditions rédox, telles que O₂, Mn²⁺, Fe²⁺, ΣS²⁻, FeS_(aq) et Fe(III)-org. Le comportement de Fe(III)-org (espèce colloïdale) a rarement été décrit dans la littérature. Dans la plupart des cas, cette

description concerne le milieu marin (Luther III et al., 1992) ou les milieux fluviaux tropicaux (Eyrolle et al., 1996 ; Olivié-Lauquet et al., 1998 ; Benedetti et al., 2002). De plus ces études sont réalisées à l'aide de méthodes destructives (ultrafiltrations tangentielles, extractions chimiques). Ainsi, notre étude, avec les travaux de Taillefert et al. (2002) sur la baie de Rehoboth (USA), constitue une des premières mise en évidence des composés organiques colloïdaux de Fe(III) par une méthode non-destructrice, et, à notre connaissance, la première en milieu fluvial.

- Dans les 20 premiers centimètres des carottes étudiées, les variations centimétriques des concentrations dissoutes des ETM, de NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} ont été comparées à celles des phases solides et des fractions extraites par les solvants « ascorbate » et « H_2O_2 ».

- Nos résultats indiquent que la minéralisation de la matière organique est majoritairement conduite par les oxydants secondaires (i.e. NO_3^- , MnO_x , FeO_x , SO_4^{2-}), la respiration aérobie n'intervenant que dans le premier millimètre de sédiment.

- La mise en évidence de complexes organiques colloïdaux de Fe(III) implique des réactions secondaires d'oxydation de Fe(II) par des oxydes de Mn et Fe en présence de ligands organiques. Toutefois, la dissolution non réductrice de FeO_x amorphes par des ligands organiques n'est pas exclue. En présence d'espèces sulfurées dissoutes, Fe(III) organique donne du $\text{FeS}_{(\text{aq})}$ considéré comme un précurseur des sulfures de Fe amorphes et le facteur limitant de précipitation de pyrite. La présence d'espèces colloïdales de Mn(III)-org n'est pas exclue dans les conditions d'anoxie et de forte minéralisation de la matière organique existant dans les sédiments du Lot.

- Dans les ~5 premiers centimètres de sédiment, la séquence des processus diagenétiques est apparue comprimée et même débuter dans la colonne d'eau. Les sédiments étudiés ont clairement montré une superposition des réactions de diagenèse précoce, se démarquant ainsi du modèle théorique de succession des réactions gouverné par l'utilisation préférentielle de l'accepteur d'électron fournissant la plus grande quantité d'énergie libre pour la dégradation bactérienne de la matière organique.

- Nos résultats suggèrent également qu'à Marcenac et à Cajarc, Cd, Zn, Cu et Pb précipitent directement sous forme de sulfures authigènes, alors qu'à Temple, la co-précipitation de ces métaux avec FeS et FeS_2 semble dominer. Toutefois, la formation de complexes solubles (organiques et inorganiques) de Cu et Pb semble maintenir ces métaux plus longtemps en solution par rapport à Cd et Zn. Une absorption dans des phases authigènes carbonatées est également possible pour Cu et Pb. Suite à des étapes complexes de réduction

de Cr(VI), V(V) et U(VI), il semble que Cr(III), V(IV) et U(IV) soient rapidement adsorbés à la surface des particules (argiles, matière organique, oxydes, carbonates et sulfures).

- Un simple calcul de bilan montre que la précipitation de fortes quantités de métaux dissous induit seulement une augmentation négligeable dans la phase solide. Les réactions de la diagenèse précoce, dans les conditions environnementales présidant à l'accumulation des sédiments dans les retenues de Cajarc et Temple (anoxie, taux de sédimentation élevés), n'ont pas semblé affecter significativement l'enregistrement sédimentaire de la pollution polymétallique.

- Les métaux potentiellement toxiques sont apparus principalement associés aux phases sulfurées, et donc susceptibles d'être remobilisé par remise en suspension des sédiments réduits dans un milieu oxygéné, à la faveur de fortes crues ou de dragages

CHAPITRE 8

Enregistrement historique d'une pollution polymétallique

8.1. INTRODUCTION.....	305
8.2. MESURES PHYSIQUES	305
8.2.1. Granulométrie	305
8.2.2. Teneur en eau et porosité	307
8.3. PROFILS DE ²¹⁰PB, ¹³⁷CS ET GÉOCHRONOLOGIE.....	309
8.3.1. Activité des radionucléides	309
8.3.2. Repères chronologiques et taux de sédimentation	312
8.4. PROFILS DE CONCENTRATIONS DANS LES COLONNES SEDIMENTAIRES	313
8.4.1. Concentrations métalliques totales.....	313
8.4.2. Normalisation des concentrations métalliques	317
8.5. ENREGISTREMENT SEDIMENTAIRE HISTORIQUE POLYMETALLIQUE... 321	
8.5.1. Les sédiments de la retenue de Cajarc.	322
<i>i. De 1952 à 1960 (123-103 cm de profondeur)</i>	<i>322</i>
<i>ii. De 1960 à 1973 (103-75 cm de profondeur).....</i>	<i>323</i>
<i>iii. De 1973 à 1985 (75-45 cm de profondeur).....</i>	<i>323</i>
<i>iv. 1986 (42,5 cm de profondeur)</i>	<i>324</i>
<i>v. De 1987 à 2001 (40-0 cm de profondeur)</i>	<i>324</i>
8.5.2. Les sédiments de la retenue de Temple.....	326
8.6. IMPACT DE LA POLLUTION POLYMETALLIQUE SUR LE LOT	327
8.6.1. Comparaison avec le bruit de fond naturel et avec d'autres sites pollués	327

8.6.2. Évaluation du stock d'ETM dans les sédiments du Lot.....	331
8.6.3. Facteur d'enrichissement et indice de géoaccumulation.....	332
8.7. CONCLUSIONS.....	335

CHAPITRE 8 . Enregistrement historique d'une pollution polymétallique

8.1. INTRODUCTION

Les barrages, lieux d'accumulation sédimentaire privilégiés, sont susceptibles de fournir des enregistrements uniques des conditions naturelles présidant dans un bassin versant, ainsi que de la modification de ces conditions due aux activités anthropiques directes ou indirectes. Parmi les multiples polluants stockés dans les sédiments des retenues de barrages, les ETM sont parmi les plus persistants car n'étant pas biodégradables. Pour cette raison, ils sont des bons marqueurs des changements environnementaux subis par les systèmes aquatiques.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que, dans notre système, les processus de diagenèse précoce ne modifient pas de manière significative l'enregistrement sédimentaire dans les retenues de barrages. Ainsi, les objectifs de ce chapitre sont : (1) déterminer l'importance et la chronologie du dépôt des ETM dans les sédiments de 3 retenues de barrages (cf. Chap. 2, Figure 1-5) : Marcenac, en amont de la source de pollution ; Cajarc, premier barrage en aval de la confluence du Lot avec le Riou-Mort ; et Temple, dernier barrage en amont de la confluence du Lot et de la Garonne ; (2) corréler les variations de concentrations des métaux dans les sédiments avec les variations de l'activité de l'usine responsable de la pollution.

8.2. MESURES PHYSIQUES

8.2.1. Granulométrie

La Figure 8-1 présente le grain médian et le pourcentage de particules $<63 \mu\text{m}$ pour les carottes de Marcenac, Cajarc et Temple. Les contributions de chaque fraction granulométriques sont regroupées dans les Annexes 32 à 34.

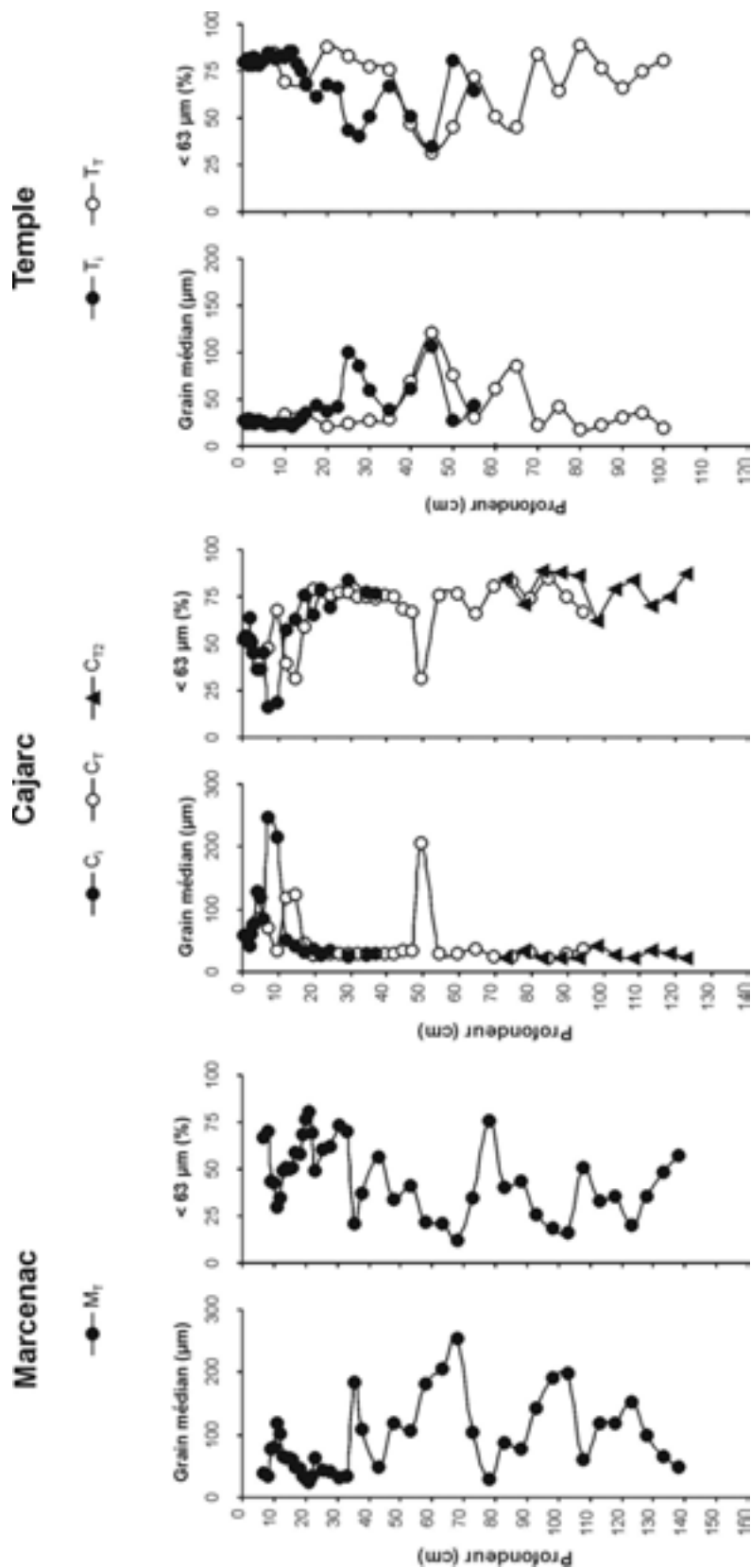


Figure 8-1 : Grain médian (μm) et contribution de la fraction $< 63 \mu\text{m}$ (%) pour les colonnes sédimentaire de Marcenac, Cajarc et Temple. C_i , T_i = carottier interface ; M_T , C_T , T_T = carottier tube.

- Marcenac : Le grain médian est de 89 μm en moyenne, avec des valeurs minimales et maximales respectivement de 25 et 255 μm . Le pourcentage de la fraction fine (i.e. $< 63 \mu\text{m}$) montre une tendance à la décroissance jusqu'à 70 cm de profondeur, passant de 70 à 12 %, pour augmenter à nouveau jusqu'au fond de la carotte et atteindre 57 %. Le pic du grain médian (119 μm) trouvé à 11 cm de profondeur est à mettre en relation avec une passée feuillue, observée lors du découpage de la carotte. Les 3 autres pics, successivement trouvés à 35,5, 68 et 103 cm correspondent à des passées plus grossières.

- Cajarc : Exceptés les deux pics à 7 et 49,5 cm de profondeur dépassant les 200 μm , le grain médian est centré autour de 25-30 μm . La fraction $< 63 \mu\text{m}$ représente globalement 75 % des particules, exception faite des deux passées sableuses dans lesquelles cette fraction ne concerne plus que 25-30 % des particules. La contribution de la fraction $< 15 \mu\text{m}$ (silts fins et argiles) est de 25 % en moyenne (Annexe 33).

- Temple : Les sédiments montrent un grain médian de 25 μm , exception faite de trois passées plus grossières, à 100, 121 et 85 μm , respectivement à 25, 45 et 65 cm de profondeur. La colonne sédimentaire obtenue avec le carottier interface montre, pour les 12 premiers centimètres, une fraction $< 63 \mu\text{m}$ qui augmente, passant de 79 à 85 %. Plus en profondeur, pour les deux carottes, cette fraction est centrée autour de 50 %, avec des variations comprises entre 32 % (45 cm) et 89 % (80 cm). La contribution de la fraction $< 15 \mu\text{m}$ (silts fins et argiles) reste assez homogène sur toute la carotte, variant autour de 25 % (Annexe 34).

8.2.2. Teneur en eau et porosité

Les profils de teneur en eau et de porosité des carottes de Marcenac, Cajarc et Temple apparaissent très différents (Figure 8-2).

- Marcenac : Jusqu'à 33 cm, la teneur en eau et la porosité restent compris entre 43 et 64 % pour la teneur en eau et 69 et 83 % pour la porosité. Ces valeurs chutent brusquement après 33 cm pour atteindre 33 et 56 %. Cette chute est concomitante à l'augmentation du grain médian (Figure 8-1) qui caractérise une passée sableuse. La porosité est calculée en fonction du volume d'eau et du volume de sédiments ; sa diminution indique à la fois un réarrangement des grains et reflète leur qualité, i.e., les vases par leur forte cohésion restent plus longtemps en suspension que les sables qui, du fait de leur poids plus important, sédimentent plus rapidement. Les niveaux de plus faibles porosités, entre 33 et 68 cm, correspondent en effet aux niveaux où les sables fins sont les plus abondants (Figure 8-1). Au

contraire, l'augmentation de la porosité autour de 80 cm de profondeur est corrélée avec une augmentation importante de la fraction $< 15\mu\text{m}$ (30 %), caractérisant un niveau argilo-silteux.

- Temple : On observe une diminution significative plus ou moins régulière de la teneur en eau et de la porosité avec la profondeur sous l'effet de la compaction sédimentaire : ces deux paramètres passent respectivement de 75 et 89 % en surface à 20 et 40 % en fond de colonne sédimentaire.

- Cajarc : La teneur en eau et la porosité diminuent avec la profondeur, passant de 67 et 85 % à 34 et 66 %, respectivement, dans les 10 premiers centimètres. Entre 10 et 50 cm, les profils sont plus variables. En dessous de cette profondeur, la teneur en eau et la porosité restent quasiment constantes autour de 50 et 70 %, respectivement.

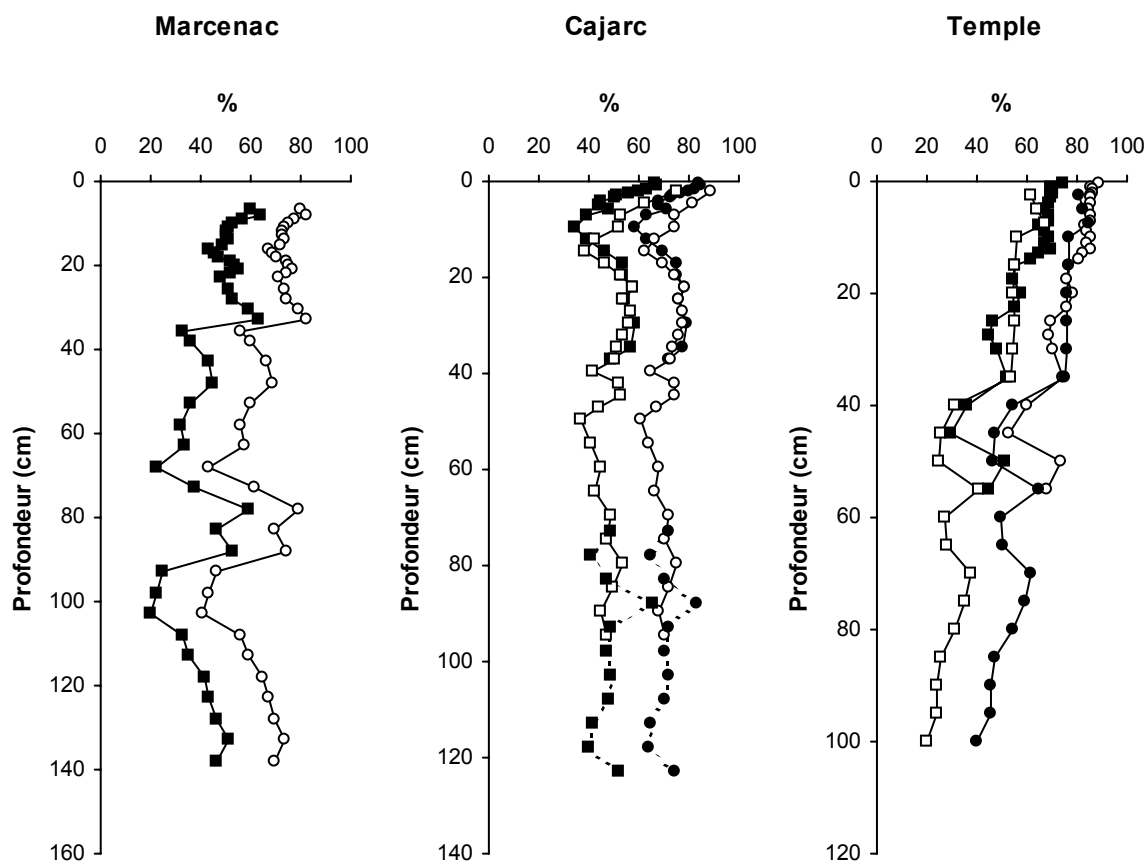


Figure 8-2 : Profils des teneurs en eau (carrés) et porosité (cercles) des colonnes sédimentaires de Marcenac, Cajarc et Temple.

8.3. PROFILS DE ^{210}Pb , ^{137}Cs ET GÉOCHRONOLOGIE

8.3.1. Activité des radionucléides

L'enregistrement de l'activité de ^{137}Cs et ^{210}Pb a été réalisé sur les deux colonnes sédimentaires récupérées à Cajarc. Ce site est la première retenue de barrage en aval de la confluence du Lot et le Riou-Mort, et constitue donc un lieu idéal pour l'étude de l'enregistrement de la pollution des sédiments du Lot.

La datation des carottes au ^{137}Cs et ^{210}Pb permettent l'évaluation des pollutions anthropiques de l'ère industrielle (Fuller et al., 1999). En effet, ces radionucléides sont particulièrement adaptés à l'étude des sédiments récents, compte tenu de leur cours temps de demi-vie (30,2 et 22,3 ans pour le ^{137}Cs et ^{210}Pb , respectivement). Le ^{137}Cs est un radionucléide artificiel issu des essais nucléaires atmosphériques survenus entre 1952 et 1972, dont 90 % des émissions eurent lieu en 1963-1964 (Ritchie et Mc Henry, 1990 ; Callender et Robbins, 1993). L'accident nucléaire de la centrale de Chernobyl en 1986 a également été enregistré en Europe (Grousset et al., 1998 ; Jouanneau et al., 1999 ; Smith et al., 2000). Le ^{137}Cs a contaminé les sols en se fixant sur les particules minérales qui constituent son réservoir principal. Ces particules, par altération mécanique des sols, viennent sédimenter dans les lits des rivières ; l'adsorption quasiment irréversible sur l'illite en fait un marqueur des processus d'érosion et de sédimentation (Francis et Brinkley, 1976 ; Ritchie et Mc Henry, 1990 ; Poinssot et al., 1999). Le ^{210}Pb est principalement utilisé sur les marges continentales comme marqueur des processus sédimentaires (Van Geen, 1997 ; Palanques, 1998). Toutefois, en domaine continental, il est soumis aux flux des retombées atmosphériques d'origines océanique et continentale (Smith et Walton, 1979 ; Bernat et al., 1984) et sa cinétique d'adsorption sur les particules est variable en fonction des caractéristiques physicochimiques du milieu de dépôt (Radakovitch, 1995).

La Figure 8-3 présente le profil vertical de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ dans les deux colonnes sédimentaires de la retenue de Cajarc. Alors que $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ devrait décroître linéairement avec la profondeur, des fortes activités (jusqu'à 159 Bq.kg^{-1}) sont enregistrées vers 40 cm de profondeur. Ce type de fluctuations de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ sont généralement observées dans des environnements soumis à de fortes variations hydrologiques et des activités anthropiques (Monna et al., 1996) ; ces variations peuvent également provenir de la mobilisation de ^{210}Pb en milieu anoxique (Von Gunten et al., 1991). Les profils de concentrations de ^{210}Pb montrent des allures similaires aux profils de Pb total (cf. plus loin Figure 8-6) indiquant une influence de la source ponctuelle de

pollution sur sa distribution, interdisant l'utilisation de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ comme outil géochronologique ou comme indicateur de bioturbation.

Les profils verticaux de ^{137}Cs (Figure 8-4a) montrent deux pics à 42,5 et 97,5 cm, avec, respectivement, des valeurs d'activité de 60 et 65 Bq.kg^{-1} . Le pic le plus profond est interprété comme la signature de la période maximale d'émission de ^{137}Cs dans l'atmosphère entre 1963 et 1965, dans l'hémisphère nord. Le second pic, moins profond, est identifié comme l'enregistrement de l'accident nucléaire de Chernobyl survenu en 1986.

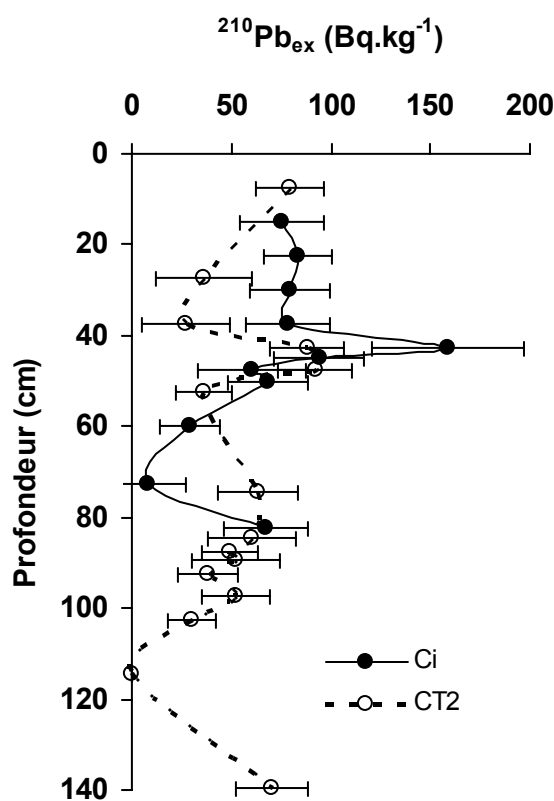


Figure 8-3 : Profils verticaux de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ dans la retenue de barrage de Cajarc. C_i = carottier tube ; C_{T2} = carottier tube

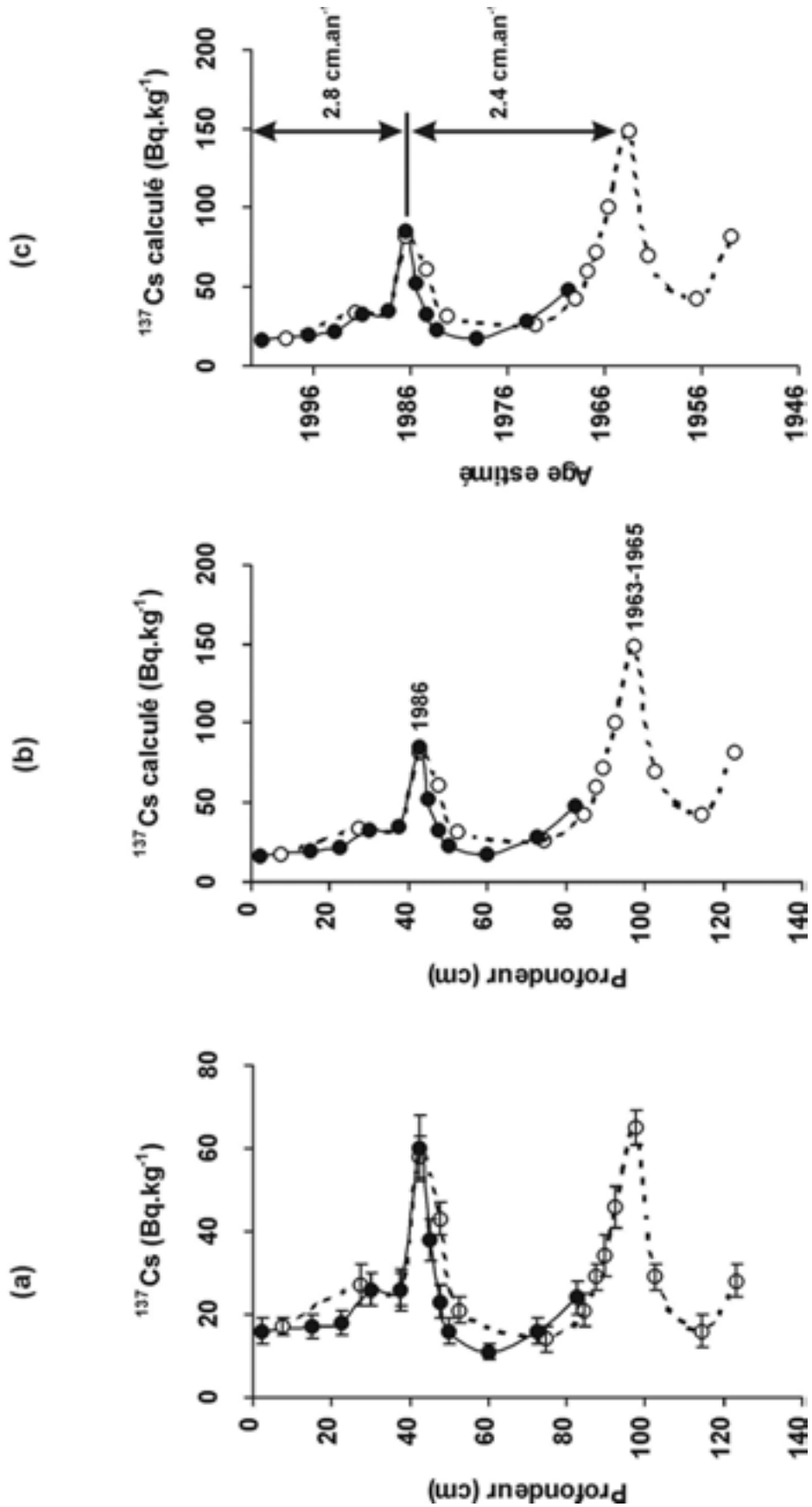


Figure 8-4 : Profils verticaux des activités de ^{137}Cs observées (a), calculées (b), taux de sédimentation et géochronologie associés (c) pour deux carottes sédimentaires de la retenue de Cajarc. Carottier interface : cercles pleins (C_i) ; carottier tube : cercles vides (C_{T2}).

8.3.2. Repères chronologiques et taux de sédimentation

Les radionucléides voyant leur activité décroître en fonction du temps, nous avons calculé les activités de ^{137}Cs à la période d'enfouissement des sédiments. Le calcul s'est effectué sur les pics de 1963 (97,5 cm) et 1986 (42,5 cm) ; les autres niveaux ont été déterminés par extrapolation entre ces deux pics de référence. ^{137}Cs suit une cinétique de décroissance d'ordre 1 suivant la relation :

$$A = A_0 e^{(-\lambda t)} \quad (1)$$

avec A_0 (exprimée en Bq) l'activité mesurée à l'interface eau-sédiment, λ (égale à $0,023 \text{ s}^{-1}$) la constante de désintégration radioactive faisant intervenir le temps de demi-vie, et t l'âge de la couche sédimentaire. Les résultats de ces calculs sont présentés dans la Figure 8-4b. Les activités recalculées montrent des valeurs de 149 et 82 Bq.kg^{-1} pour 1963-65 et 1986, respectivement. Pour l'un et l'autre des deux pics, l'augmentation de l'activité de ^{137}Cs se fait graduellement. Le décalage dans le temps entre l'émission dans l'atmosphère de ^{137}Cs , ses retombées et son enregistrement dans la colonne sédimentaire varie suivant les auteurs. Pour Ritchie et McHenry (1990), le ^{137}Cs est enregistré 6 à 12 mois dans les sédiments d'un cours d'eau, après dépôt et adsorption dans les sols. L'introduction de ^{137}Cs dans les sédiments fluviaux intervient par deux compartiments : (1) les MES dans la colonne d'eau qui adsorbent directement le ^{137}Cs atmosphérique puis sédimentent ; (2) les particules issues de l'érosion des sols qui sont transportées par les rivières et qui sédimentent elles aussi (Smith et Ellis, 1982). Les pics de ^{137}Cs que nous avons identifiés et datés nous ont permis d'estimer un taux de sédimentation moyen, d'une part entre 1963 et 1986 et d'autre part entre 1986 et 2001 (sommet des carottes sédimentaires) (Figure 8-4c). Entre 1963 et 1986, le taux de sédimentation serait de $2,4 \text{ cm.an}^{-1}$ puis de $2,8 \text{ cm.an}^{-1}$ jusqu'au sommet de la colonne sédimentaire. Ces taux de sédimentation correspondent à l'ordre de grandeur de la sédimentation dans les lacs de barrages (e.g. $2,9 \text{ cm.an}^{-1}$, Müller et al., 2000 ; 4 cm.an^{-1} , Arnasson et Fletcher, 2003) ; ils sont nettement supérieurs aux taux de sédimentation typiquement calculés pour les lacs, i.e. $< 1 \text{ cm.an}^{-1}$ (Hakanson et Jansson, 1983) voire souvent $< 0,3 \text{ cm.an}^{-1}$ (Johnson, 1984 ; Von Gunten et al., 1997). La compaction plus faible en surface pourrait expliquer le taux de sédimentation plus élevé des 42 premiers centimètres. Ces taux de sédimentation élevés et la nature du sédiment représentée par 75 % en moyenne de vase silteuse sont favorables à la datation et à l'enregistrement métallique.

8.4. PROFILS DE CONCENTRATIONS DANS LES COLONNES SEDIMENTAIRES

8.4.1. Concentrations métalliques totales.

- Marcenac : Les 13 métaux (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Mo, Th, U, Fe et Mn) montrent des profils de concentrations totales semblables (Figure 8-5). D'abord, une diminution des concentrations dans l'intervalle 0-6 cm, par exemple de 50 % pour Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb ; puis une augmentation jusqu'à 20 cm de profondeur pour atteindre de nouveau les concentrations de surface ; enfin, jusqu'au fond de la carotte, les concentrations des ETM restent plus ou moins constantes, par exemple, autour de 10, 18, 20, 100, 0,5 et 30 mg.kg⁻¹ pour Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb, respectivement. Toutefois, à 72 cm de profondeur, tous les ETM présentent un pic de concentration, correspondant à une augmentation de 50 % des concentrations (e.g. Zn et Cd).

- Cajarc : Les 10 premiers centimètres montrent deux types de comportements (Figure 8-6), avec un premier groupe de métaux (V, Cr, Th, U, Fe, Mn) dont les concentrations chutent avec la profondeur ; un second groupe (Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb) est lui caractérisé par la constance des concentrations, e.g., ~1000, 17 et 120 mg.kg⁻¹, respectivement pour Zn, Cd et Pb. En dessous de cette profondeur, tous les métaux présentent des profils assez similaires, caractérisés par une nette augmentation des concentrations, en moyenne 5, 7 et 9 fois les concentrations de surface pour Pb, Zn et Cd, respectivement. D'autre part, les profils de Zn, Cd, Pb et Mn montrent un pic de concentration important (enrichissement d'un facteur 3) dans l'intervalle 42,5-45 cm de profondeur, avec des concentrations atteignant respectivement 10000, 300, 930 et 2400 mg.kg⁻¹ ; cette profondeur correspond au maximum d'activité de ¹³⁷Cs (Figure 8-4), permettant de dater ce pic à l'année 1986. Plus en profondeur, les concentrations métalliques montrent d'autres variations importantes, notamment à 85 cm, avec des pics supérieurs à celui de 1986 pour Cu, Pb et Mn.

- Temple : Les 25 premiers centimètres des colonnes sédimentaires issues des carottiers interface (T_i) et tube (T_T) sont bien corrélés (Figure 8-7), montrant une évolution et des valeurs de concentrations très proches. Cr, Co, Cu, Zn, Cd et Pb montrent des concentrations qui restent pratiquement constantes (Cr, Co, Cu et Pb) ou qui augmentent légèrement (+ 30 et + 42 % pour Zn et Cd). Dans ce même intervalle, les autres métaux (V, Ni, Th, U, Fe et Mn) montrent d'abord une augmentation de leur concentration (0-5 cm) puis une chute. Au-delà de

25 cm de profondeur, les profils des deux carottiers s'écartent l'un de l'autre, avec des concentrations supérieures pour le carottier interface (T₁).

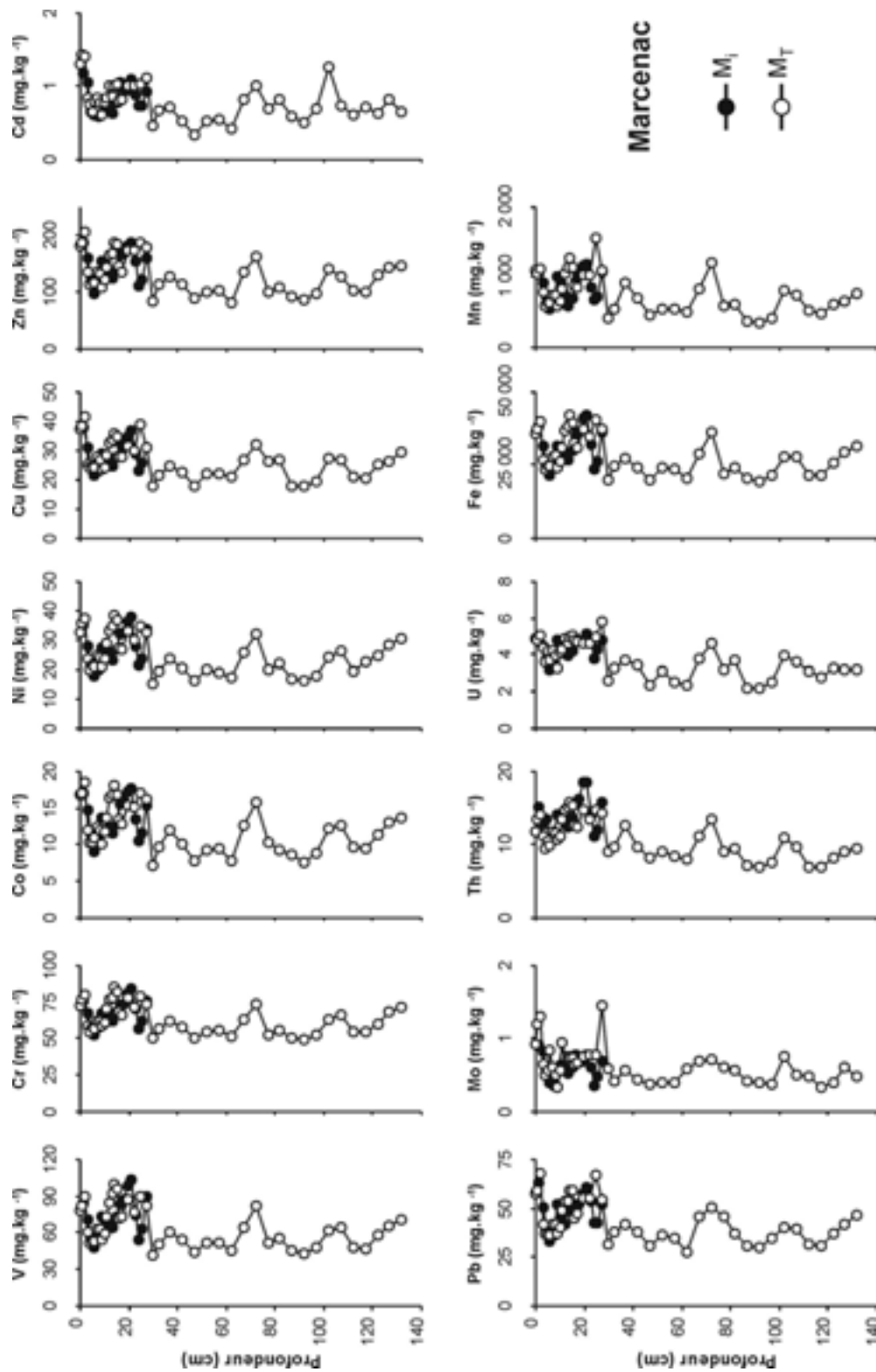


Figure 8-5 : Profils de concentrations métalliques totales dans les sédiments de la retenue de Marcenac.

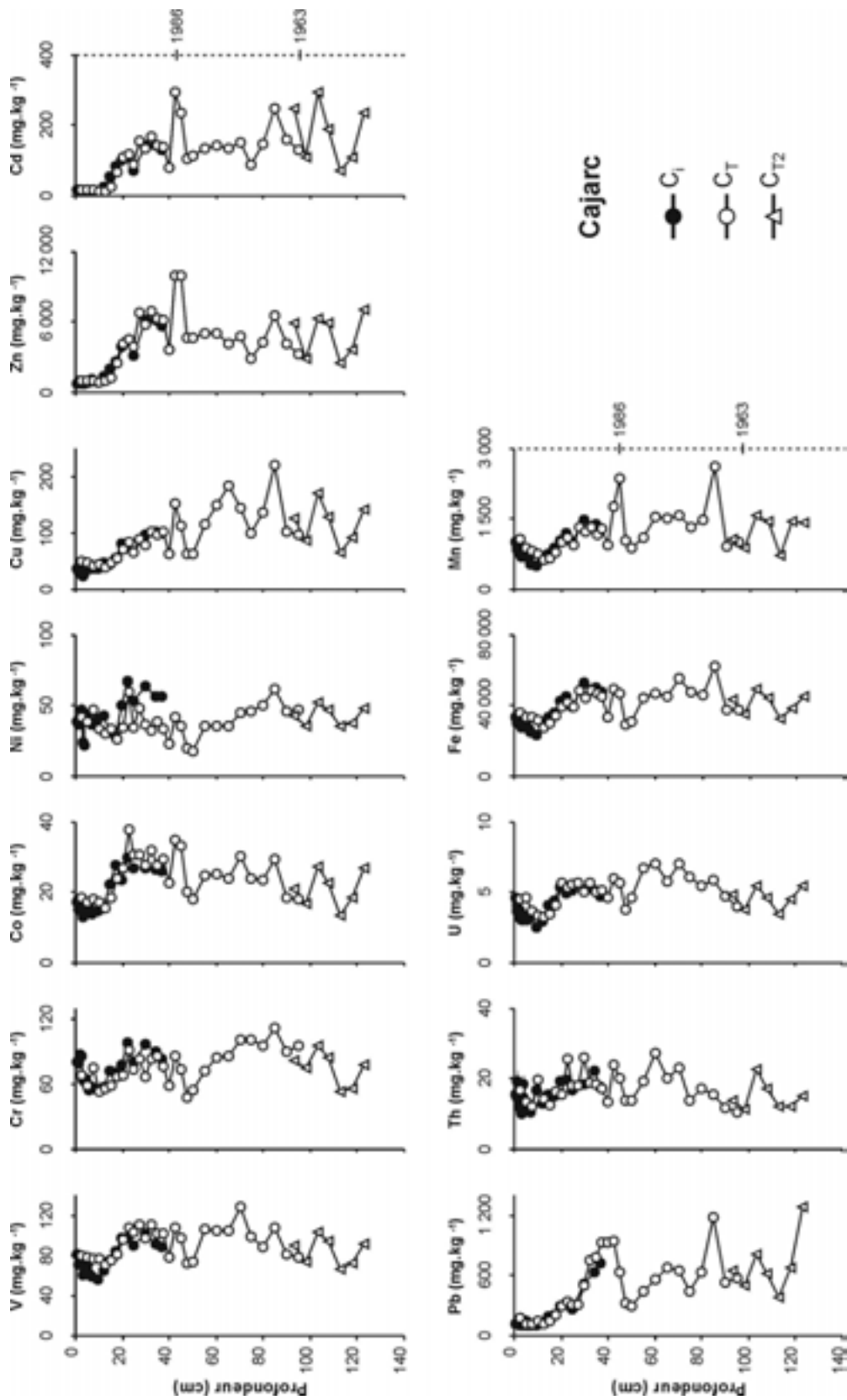


Figure 8-6 : Profils de concentrations métalliques totales dans la retenue de Cajarc.

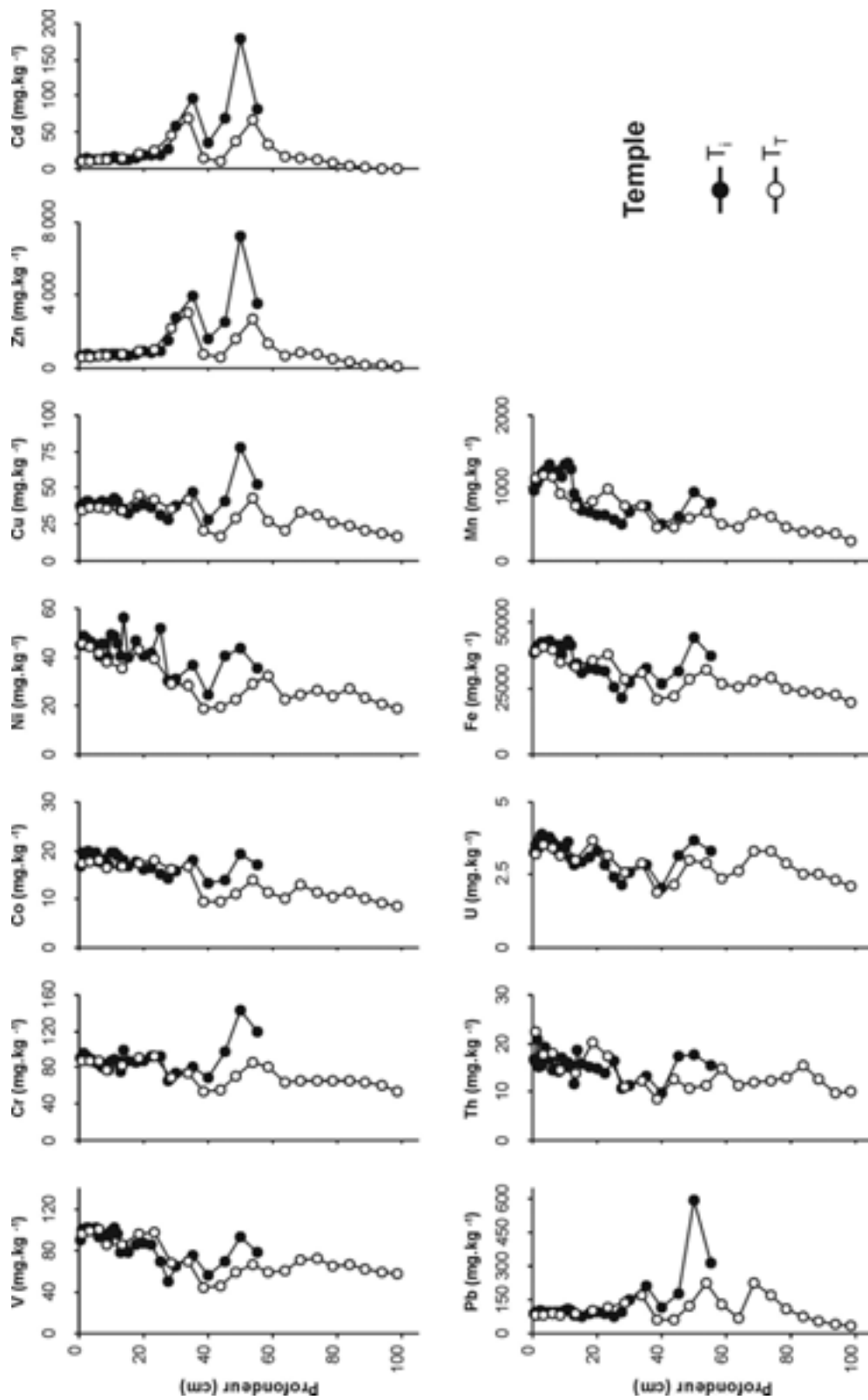


Figure 8-7 : Profils de concentrations métalliques totales dans les sédiments de la retenue de Temple.

Les profils du carottier interface montrent pour tous les métaux deux pics de concentration à 35 et 50 cm de profondeur. C'est ce deuxième pic de concentration qui est le plus marqué pour Cu, Zn, Cd, Pb, Fe et Mn, représentant un enrichissement par rapport aux concentrations de surface d'un facteur 2, 12, 16 et 7 fois, respectivement pour Cu, Zn, Cd et Pb. Ces deux pics sont également visibles pour le profil du carottier tube, mais présentent des niveaux de concentration identiques entre les deux pics, mais inférieurs aux pics de concentrations du carottier interface. Cette différence de concentrations entre les deux carottiers est probablement due à un pas d'échantillonnage plus lâche pour le carottier tube (cf. Chap. 2), qui a pu causer une atténuation des pics par moyennage des fortes valeurs. Enfin, au-delà de 55 cm de profondeur, les concentrations métalliques chutent régulièrement pour atteindre des valeurs très inférieures à celles de la surface (e.g. 17, 81, 0,6 et 31 mg.kg⁻¹ pour Cu, Zn, Cd et Pb).

8.4.2. Normalisation des concentrations métalliques

Les concentrations totales des métaux des colonnes sédimentaires montrent, surtout dans le cas de Cajarc et de Temple, des anomalies positives sur plusieurs niveaux (cf. paragraphe précédent). Ces éléments métalliques sont susceptibles d'être apportés par différentes fractions sédimentaires terrigènes et/ou anthropiques. Afin de nous affranchir de l'impact de la variabilité des apports terrigènes sur les concentrations métalliques rencontrées dans les colonnes sédimentaires, et de déterminer les apports métalliques anthropiques issus du lessivage des terrils miniers, nous avons normalisé ces concentrations métalliques par rapport au Sc. En effet, Sc est considéré comme un élément peu mobile (conservatif) que l'on trouve dans une grande variété de minéraux ferromagnésiens (Frondl, 1970).

La raison pour laquelle nous avons choisi Sc parmi les autres éléments conservatifs (e.g. Ti, Zr) est que cet élément est largement dispersé dans les roches de la croûte continentale, au contraire de Ti et Zr qui sont principalement concentré respectivement dans l'ilménite et le zircon (Steinmann et Shotyk, 1997). En raison de la grande quantité d'échantillons représentant chaque colonne sédimentaire, le dosage de Sc n'a été réalisé que sur les échantillons provenant des carottiers tube. Les concentrations en Sc utilisées pour la normalisation sont présentées dans l' Annexe 20.

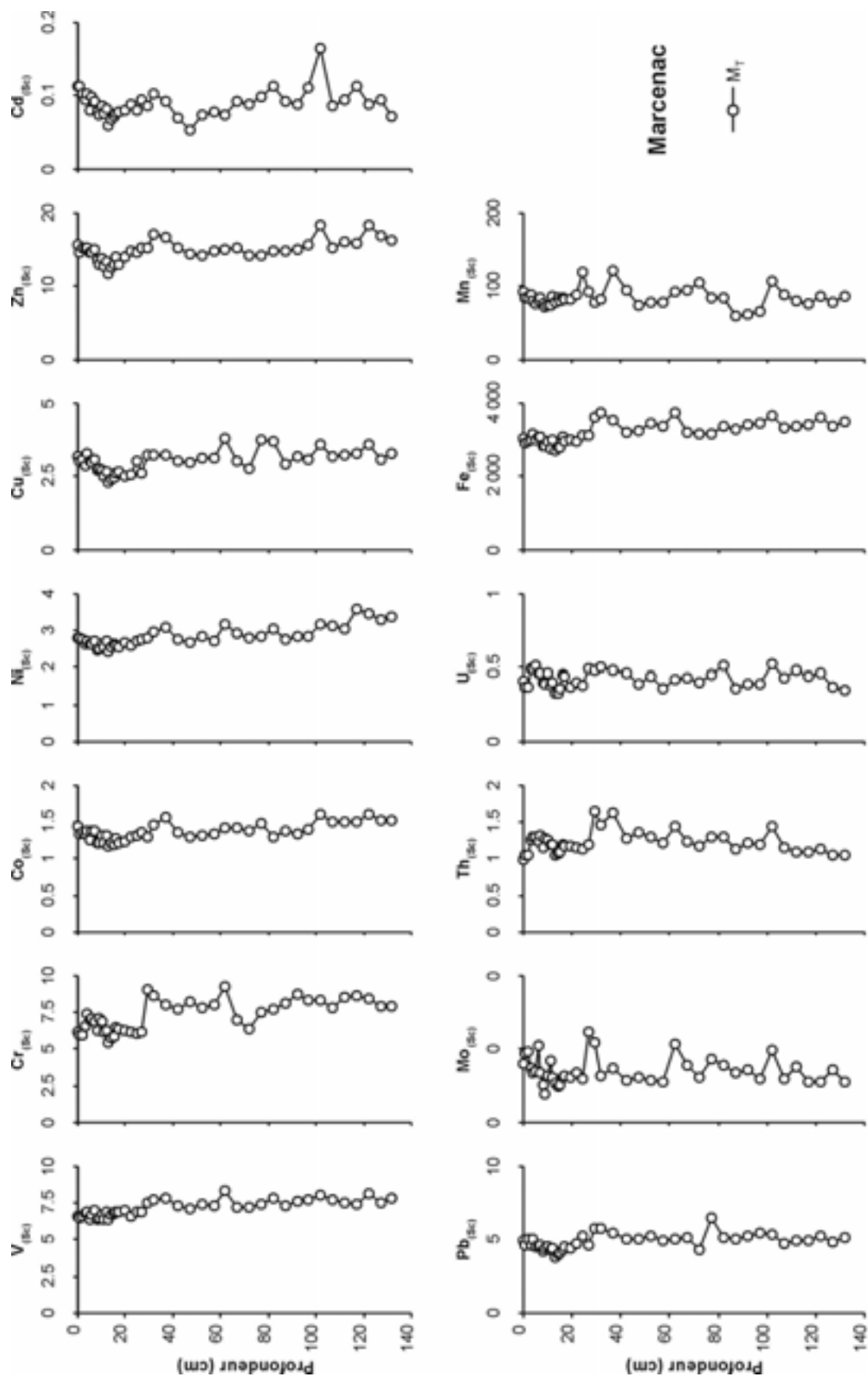


Figure 8-8 : Profils des ETM à Marcenac normalisés par rapport au scandium.

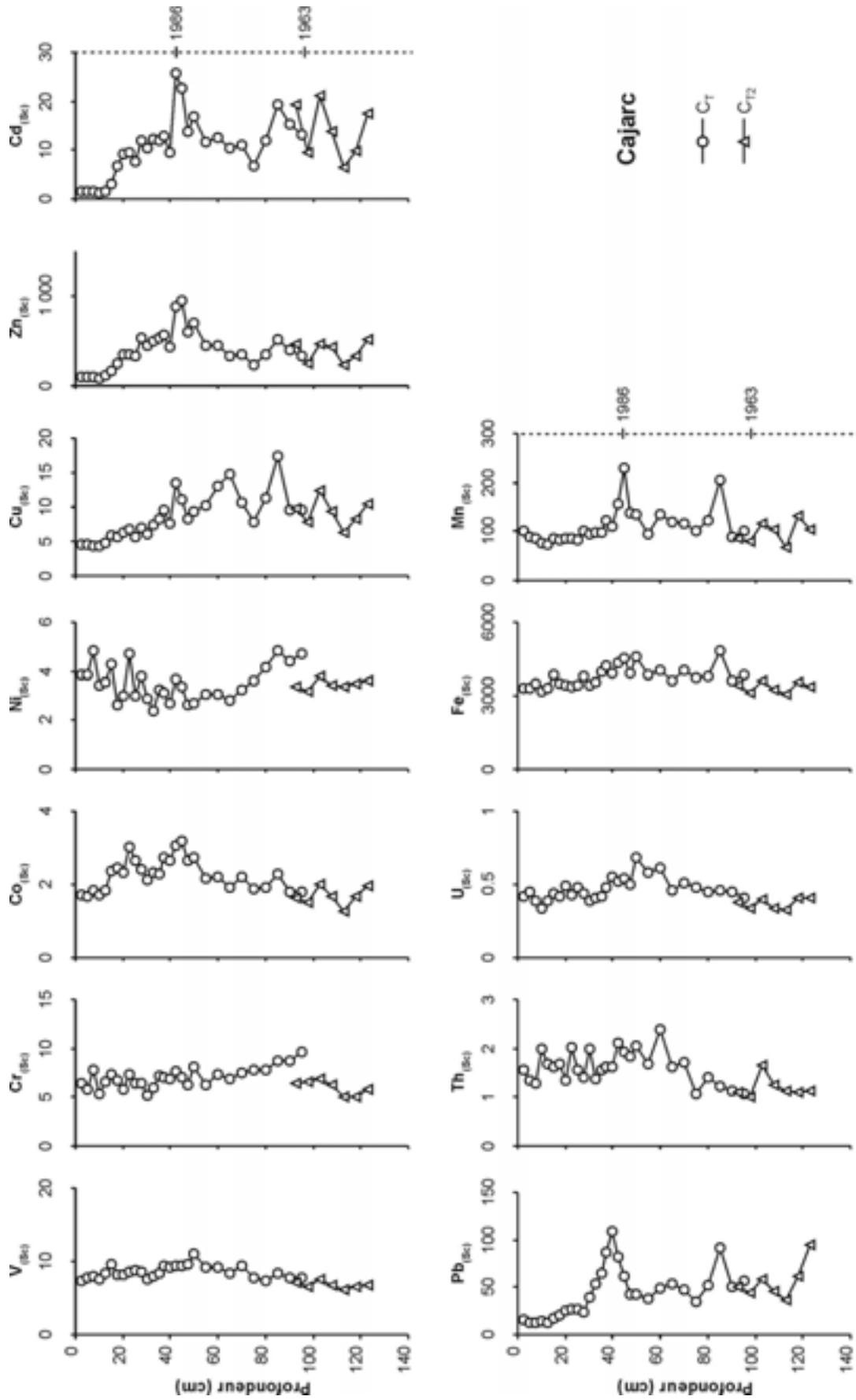


Figure 8-9 : Profils des ETM à Cajarc normalisés par rapport au scandium.

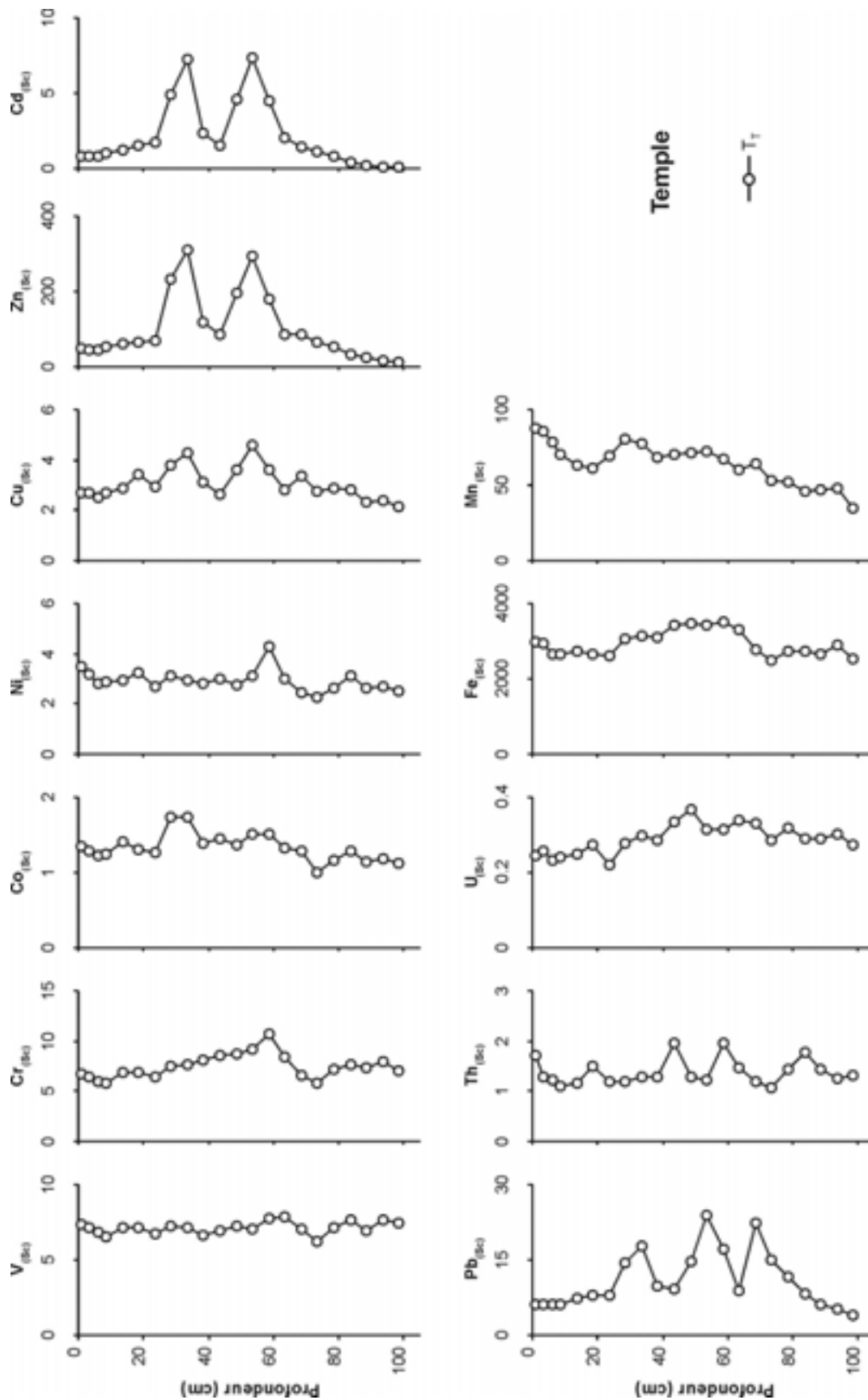


Figure 8-10 : Profils des ETM à Temple normalisés par rapport au scandium.

- *Marcenac* : Après normalisation, la plupart des métaux montrent des profils pratiquement plats (Figure 8-8) comparés aux profils non normalisés (Figure 8-5). A cette observation générale, font exception : Cr, qui montre un enrichissement entre 30 et 62 cm de profondeur ; Cd et Zn avec un pic à 102 cm.
- *Cajarc* : Sur les profils normalisés (Figure 8-9), on retrouve le pic de concentration en Co, Cu, Zn, Cd, Pb et Mn correspondant à la datation ^{137}Cs de 1986. Le profil de Mn montre toujours un pic à 85 cm, correspondant à 1968 d'après la datation ^{137}Cs , auquel sont corrélés un pic pour Fe, Pb, Cd, Cu et Zn. Exceptés ces deux pics, Fe et Mn montrent des profils plats, témoignant d'apports détritiques pratiquement constants. Ainsi, les deux anomalies positives sont à mettre en relation avec des apports anthropiques importants. Les autres métaux (V, Cr, Ni, Th et U) sont caractérisés par des profils normalisés ne présentant pas d'enrichissement significatif.
- *Temple* : Les profils normalisés au Sc (Figure 8-10) sont caractérisés par 2 anomalies positives nettes à 33,5 et 53,5 cm pour Cu, Zn, Cd et Pb, indiquant des apports anthropiques importants. Co montre seulement un pic de concentration à 33,5 cm ; une légère anomalie positive est observée à 58,5 cm pour Cr et Ni. Contrairement à Cajarc, les profils de Fe et Mn ne montrent pas les mêmes variations que Zn, Cd et Pb. Fe est caractérisé par un profil plat, exception faite de l'intervalle 23,5-73,5 cm qui montre un léger enrichissement. Le profil normalisé de Mn se caractérise par une diminution relativement régulière du sommet à la base de la colonne sédimentaire.

8.5. ENREGISTREMENT SEDIMENTAIRE HISTORIQUE POLYMETALLIQUE

Les sédiments de Marcenac, dont la retenue se situe en amont de la confluence entre le Riou-Mort et le Lot, montrent des concentrations métalliques moyennes inférieures à celles de Cajarc et Temple, en particulier pour Cu, Zn, Cd, Pb. Ils constituent le « bruit de fond » géochimique du bassin du Lot amont et serviront de référence dans l'estimation de l'impact de la pollution polymétallique sur le Lot (voir plus loin).

8.5.1. Les sédiments de la retenue de Cajarc.

Comme nous l'avons déjà signalé, la retenue de Cajarc est la première retenue d'importance en aval de la confluence de l'affluent pollueur (Riou-Mort) et du Lot ; c'est donc un site privilégié pour l'enregistrement des variations des apports métalliques liés au drainage des terrils miniers responsable de la pollution.

Sur la base de la datation des sédiments de Cajarc à l'aide de ^{137}Cs et de la variabilité hydrologique de la rivière, nous proposons de mettre en relation les variations des concentrations métalliques dans la colonne sédimentaire de Cajarc avec les changements historiques dans les procédés d'extraction du zinc et du traitement des résidus de l'usine Vieille Montagne. Cette reconstitution est possible seulement si l'on admet qu'aucune pollution accidentelle non répertoriée n'est venue modifier le signal du drainage des terrils miniers par les eaux météoriques. En considérant que les taux de sédimentation calculés à partir des datations aux ^{137}Cs sont constants, notre échantillonnage permet une résolution temporelle de 1-2 ans. Notre réflexion est principalement basée sur l'étude de Cu, Zn, Cd et Pb qui sont les meilleurs marqueurs de la pollution du Lot par le drainage des terrils miniers (cf. Chap. 6).

i. De 1952 à 1960 (123-103 cm de profondeur)

Cet intervalle de temps est caractérisé tout d'abord par une chute des concentrations métalliques de l'ordre de 65-70 % pour Zn, Cd et Pb et 50 % pour Cu (Figure 8-9) jusqu'en 1957 (113 cm de profondeur), puis par une augmentation jusqu'en 1960. La chute des apports métalliques peut être mise en relation avec le procédé de traitement des résidus d'extraction du minerai de Zn ; à cette période, les résidus sont traités par cubilot¹ dont la fonction est de vitrifier les inertes, alors qu'antérieurement, les résidus étaient stockés sans traitement sur les terrils. L'augmentation de la production de Zn, qui dépassa la capacité de traitement des résidus par le cubilot et le stockage subséquent des boues non traitées sur les terrils (Jozereau, 1997), permet d'expliquer la hausse des concentrations de Zn, Cd, Cu et Pb à partir de 1957 jusqu'à 1960.

¹ Bas fourneau à combustion semi-réductrice.

ii. De 1960 à 1973 (103-75 cm de profondeur)

Cet intervalle de temps est caractérisé par deux types de comportements métalliques (Figure 8-9) ; d'une part, une baisse des concentrations de Cu, Zn, Cd et Pb entre 1960 et 1963 (103-97,5 cm) et entre 1968 et 1973 (85-75 cm) ; d'autre part, une augmentation des concentrations entre 1963 et 1968 (97,5 et 85 cm). À partir de 1960, le traitement des résidus par cubilot est stoppé, et ces résidus sont stockés sans traitement sur les terrils jusqu'en 1977 (Jozereau, 1997). D'autre part, pendant la période 1960-1973, l'hydrologie du système Lot-Garonne se caractérise globalement par des années humides à très humides (cf. Chap. 2, Figure 2-4). Ainsi, entre 1960 et 1973, le drainage et l'altération mécanique de terrils plus riches en métaux, parce que non traités, provoqua l'augmentation des apports métalliques au Lot ; cette hausse des apports semble contrebalancée par un contexte hydrologique humide capable de diluer les apports métalliques du Riou-Mort.

iii. De 1973 à 1985 (75-45 cm de profondeur)

Cette période est caractérisée par une augmentation des concentrations de Zn et Cd reflétant la période de production maximale de Zn par l'usine de Vieille Montagne (Jozereau, 1997). Cependant, dans le même intervalle, le profil de Cu, et dans une moindre mesure celui de Pb, montrent d'abord une augmentation des concentrations jusqu'en 1977 (65 cm de profondeur), puis une diminution. Cette diminution peut être expliquée en faisant intervenir le procédé de traitement des résidus d'extraction du Zn. En effet, les concentrations de Cu montrent une diminution dès 1977 (65 cm), date à partir de laquelle les résidus furent traités par voie humide (lixiviation). Ce traitement, comprenant une étape électrolytique, a sans doute contribué à réduire significativement les concentrations de Cu dans les résidus, avec pour conséquence une diminution des apports à la retenue de Cajarc. De plus, le fait qu'aucune diminution de Zn et Cd n'intervienne après 1977 suggère que le traitement électrolytique était insuffisant pour ces deux derniers métaux. D'autre part, l'augmentation très nette de Cu jusqu'en 1977, alors que Zn et Cd montrent une augmentation plus lente et régulière pourrait être expliquée par des apports ponctuels d'une source secondaire de Cu entre la confluence Riou-Mort/Lot et la retenue de Cajarc. Il existe un gisement de Cu (malachite et chalcopryrite) en amont de Cajarc (gisement Gaillot ; BRGM, 1978), dont le drainage par le Lot pourrait expliquer le pic de Cu

iv. 1986 (42,5 cm de profondeur)

Le pic des plus fortes teneurs normalisées en Zn, Cd, Pb (Figure 8-9) est le résultat de la pollution accidentelle, survenue en juillet 1986, qui a pour origine la rupture de la canalisation du bassin de décantation des eaux de lessivage des terrils (Jozereau, 1997). Ces fortes concentrations métalliques sont associées à des pics de concentrations en Mn et S (cf. Chap.7, Figure 7-1) suggérant que les métaux étaient associés à des oxyhydroxydes de Mn et des phases soufrées (cf. Chap. 7).

v. De 1987 à 2001 (40-0 cm de profondeur)

Après la pollution de 1986, les profils de Cu, Zn, Cd et Pb montrent des concentrations en diminution régulière jusqu'à 1997 (12,5 cm de profondeur) puis restent constantes jusqu'à la surface de la carotte sédimentaire. Cette diminution est à mettre en relation (1) avec l'arrêt en 1987 de la production de Zn, et (2) avec les mesures de traitement des eaux de nappes et de confinement des terrils par recouvrement d'argile. Malgré ces efforts, les concentrations de Zn, Cd, Cu et Pb restent cependant supérieures aux concentrations des sédiments de la retenue de Marcenac. Cet état « stationnaire » est représentatif d'apports métalliques continus provenant du Riou-Mort et indique une pollution chronique persistante due au lessivage et à l'altération mécanique des terrils (cf. Chap. 3, Article #1 et #2).

La Figure 8-11 résume schématiquement l'évolution des concentrations métalliques dans les sédiments de Cajarc (exemple du Cd et du Cu) en fonction des activités de l'usine

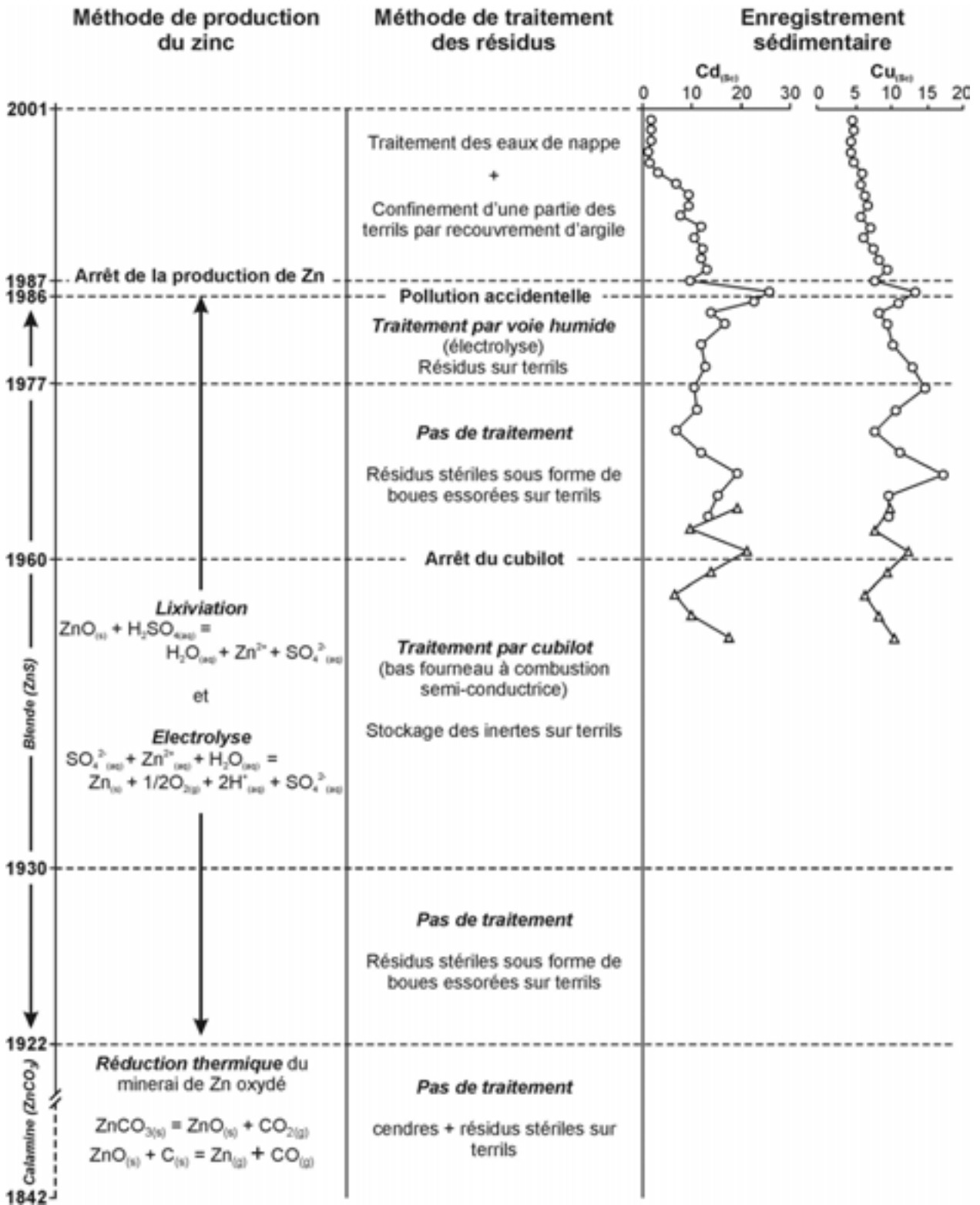


Figure 8-11 : Mise en relation entre l'enregistrement sédimentaire de la pollution polymétallique (exemple du Cd normalisé au Sc) dans les sédiments de la retenue de Cajarc et les changements historiques de l'activité de l'usine Vieille Montagne.

8.5.2. Les sédiments de la retenue de Temple

Les sédiments de la retenue de Temple, située à 210 km de la source de pollution chronique et en aval de la retenue de Cajarc, sont susceptibles d'avoir enregistré la pollution chronique provenant du Riou-Mort, mais de manière différente par rapport à Cajarc pour plusieurs raisons : (1) effet de dilution de la pollution par ajout d'eau « non polluée » au Lot par l'intermédiaire du Célé ; (2) les apports d'eau et de sédiment à la retenue de Temple sont partiellement tributaires du fonctionnement du barrage de Cajarc.

Les profils de concentrations métalliques des colonnes sédimentaires de Temple sont différents de ceux de Cajarc avec en particulier : (1) des concentrations à la base de la colonne sédimentaire en Zn, Cd et Pb faibles (Figure 8-7) ; (2) des variations de concentrations métalliques faibles, avec des profils généralement plats, exception faite des deux pics importants et très rapprochés, respectivement à 33,5 et 53,5 cm de profondeur. Il est donc difficile *a priori* de corrélérer les enregistrements sédimentaires des retenues de Cajarc et de Temple. Les activités de ^{137}Cs n'ont pas été mesurées sur la colonne sédimentaire de Temple. Cependant, les basses concentrations de la base de la carotte (i.e. 81, 0,56 et 31 mg.kg⁻¹ pour Zn, Cd et Pb, respectivement) sont très inférieures, d'une part, aux concentrations typiquement trouvées dans le sommet de cette carotte et, d'autre part, aux concentrations moyennes caractéristiques du « bruit de fond » géochimique du bassin versant à Marcenac (i.e. 146, 0,84 et 48 mg.kg⁻¹). Ainsi, le fond de la carotte sédimentaire de Temple semble correspondre à une époque antérieure au début de l'activité de l'usine Vieille Montagne, i.e., 1842 (Jozereau 1997). Ces concentrations pourraient constituer le bruit de fond géochimique avant la période d'industrialisation du bassin versant Lot-Garonne.

En prenant la date de 1842 comme base de notre enregistrement sédimentaire et un sommet daté à 2001 (date de notre campagne de carottage), nous trouvons un taux de sédimentation moyen de $\sim 0,6 \text{ cm.an}^{-1}$. Cette valeur est très inférieure à celles de Cajarc (2,4-2,8 cm.an⁻¹) et semble donc fortement sous-estimée. Le pic métallique présent à 33,5 cm (Figure 8-10) de profondeur peut raisonnablement être attribué à la pollution accidentelle de 1986. Dans un tel cas, nous trouvons un taux de sédimentation entre 1986 et l'actuel de $2,25 \text{ cm.an}^{-1}$. Cette valeur est légèrement plus faible mais reste comparable à celle calculée à Cajarc (i.e. 2.8 cm.an^{-1}) pour la même période. Le taux de sédimentation plus faible à Temple comparé à Cajarc peut être expliqué par des sites de prélèvement différents : à Cajarc, les carottages ont été effectués dans une zone de faibles courants propice à la sédimentation des particules, alors qu'à Temple la zone de carottage située dans l'axe du barrage, est caractérisée par des

courants plus forts, moins favorables à la sédimentation.

D'autre part, si l'on fait un parallèle avec les profils métalliques à Cajarc, l'autre anomalie positive, à 53,5 cm de profondeur à Temple peut être corrélée avec le pic de métaux à 85 cm de profondeur (i.e 1968) à Cajarc. Cette corrélation donne un taux de sédimentation de $\sim 1 \text{ cm.an}^{-1}$ entre 1968 et 1986, ce qui semble encore une fois trop faible comparées aux valeurs de Cajarc. Nous proposons donc, pour expliquer ces faibles taux de sédimentation apparents, que l'enregistrement sédimentaire à Temple n'est pas complet, avec probablement un hiatus entre 1968 et 1986 ; une chasse de barrage pouvant être à l'origine de l'enlèvement d'une partie des sédiments déposés pendant ce laps de temps.

Ainsi, bien que l'enregistrement historique de la pollution chronique dans la retenue de Temple s'avère incomplet, il montre toutefois nettement : (1) la signature de la pollution accidentelle de 1986 ; (2) la diminution des apports d'ETM après cette pollution ; et (3) la signature du bruit de fond géochimique du bassin versant du système Lot-Garonne.

8.6. IMPACT DE LA POLLUTION POLYMETALLIQUE SUR LE LOT

8.6.1. Comparaison avec le bruit de fond naturel et avec d'autres sites pollués

Le Tableau 8-1 présente les concentrations maximales des sédiments de nos trois sites de carottage dans le Lot, ainsi que d'autres sites mondiaux pollués ; dans ce tableau, à titre de comparaison, nous présentons également les valeurs métalliques crustales moyennes (UCC). Les concentrations métalliques maximales trouvées à Cajarc sont respectivement 210, 50, 19 et 6 fois supérieures à celles des sédiments de la retenue de Marcenac pour Cd, Zn, Pb et Cu. L'enrichissement est moins marqué dans le cas des sédiments de Temple mais reste néanmoins très net, avec des concentrations maximales de Cd, Zn, Pb et Cu 130, 35, 9 et 2 fois supérieures à celles de Marcenac.

Comparées aux autres sites affectés par le drainage de zones minières reportés dans le Tableau 8-1, les concentrations maximales de Zn et Cd à Cajarc et à Temple sont nettement supérieures ; d'autre part, celle de Pb, dans le cas de Cajarc, est proche des rivières espagnoles polluées. La concentration maximale de Cu trouvée à Cajarc (264 mg.kg^{-1}) est environ 10 fois inférieure à celles des rivières Odiel et Tinto (Espagne), mais est comparable aux 265 mg.kg^{-1} des sédiments de la Guadiamar (Espagne), une rivière également affectée par une pollution

accidentelle semblable à celle de 1986 pour le Lot. Cette concentration de Cu reste toutefois très élevée comparée aux 25 mg.kg⁻¹ du lac Lochnagar (Ecosse), un lac de montagne principalement affecté par des apports atmosphériques d'ETM.

Lieu	Concentrations maximales (mg.kg ⁻¹)											Référence
	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Th	U		
Cajarc	128	112	38	67	264	10027	294	1279	27	7		cette étude
Temple	102	143	20	56	78	7226	180	593	22	4		cette étude
Référence Temple	57	54	8,6	19	17	81	0,56	31	10	2		cette étude
Marcenac	103	86	18	38	42	206	1,4	68	18	5,8		cette étude
UCC	53	35	11,6	18,6	14,3	52	0,102	17	10,3	2,5		Wedepohl (1995)
Lac Lochnagar, Ecosse					25	180	1,9	360				Yang et al. (2002)
Barrage Muller, Allemagne*		410			240	1900	91	740				Müller et al. (2000)
Rivière Odier, Espagne*		121	36	47	2920	3150	68	1140				Morillo et al. (2002)
Rivière Tinto, Espagne*		98		43	2650	6730	23	1650				Galan et al. (2003)
Rivière Guadiamar, Espagne*					265	2970	9,5	250				Lacal et al. (2003)
Barrage Patroon, NY, USA					78	675	19	150		320		Armason et Fletcher (2003)
Lac Zurich, Suisse												von Gunten et al. (1997)
Lac Ketelemeer, Pays Bas							16	184				ten Hulscher et al. (1992)
Rivière Meuse, Pays Bas				56	105	1083	11	232				Van Den Berg et al. (1999)

* Rivières drainant des sites miniers

Tableau 8-1 : Concentrations métalliques maximales dans les sédiments du Lot, ainsi que dans d'autres sites mondiaux pollués ; UCC = Upper Continental Crust (Wedepohl, 1995).

En dépit de la variabilité des concentrations de Zn et Cd, le rapport Zn/Cd apparaît pratiquement constant dans chacune de nos carottes sédimentaires mais montre des fortes variations entre les sites (Figure 8-12). Les sédiments de Marcenac sont caractérisés par un rapport Zn/Cd de 171 ± 27 ; cette valeur peut être prise comme caractéristique des apports en Zn et Cd du haut bassin versant du Lot. Le rapport Zn/Cd des MES du Riou-Mort est ~ 4 fois inférieur (i.e. 45 ± 7) à ce rapport de référence, confirmant l'enrichissement considérable en Cd du matériel transporté par le Riou-Mort.

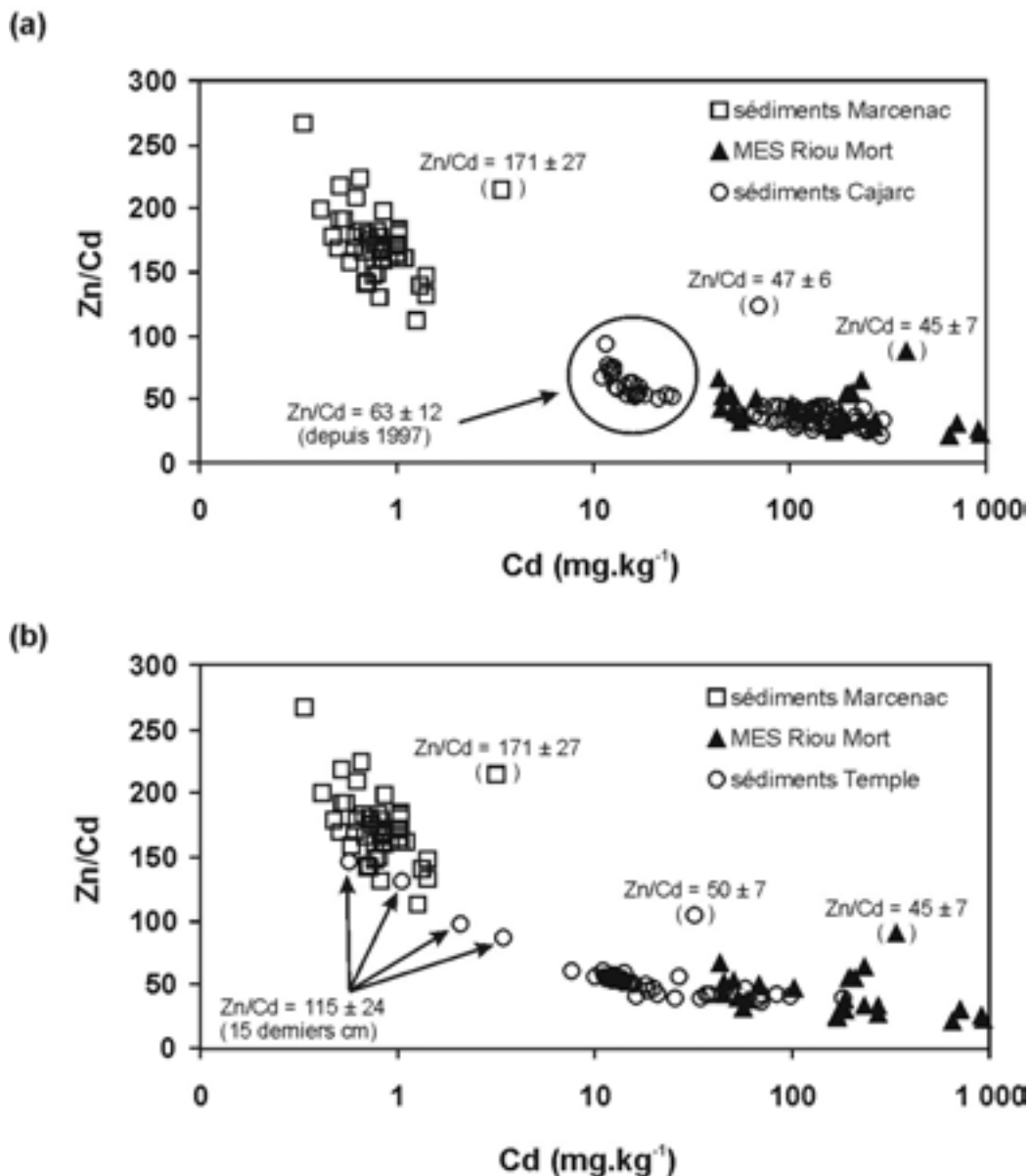


Figure 8-12 : Rapport Zn/Cd en fonction des concentrations en Cd dans les MES du Riou-Mort, les sédiments de Marcenac, de Cajarc (a) et de Temple (b).

La valeur du rapport Zn/Cd dans les sédiments de Cajarc, i.e. 47 ± 6 (Figure 8-12a), est très proche de la valeur trouvée pour les MES du Riou-Mort. Cette similitude indique sans ambiguïté l'impact considérable de la source de pollution ponctuelle sur la vallée du Lot. Elle suggère également un transport particulaire « conservatif » : (1) la dilution des particules du Riou-Mort par les particules transportées par le Lot amont ne semble pas modifier la signature géochimique anthropique du Riou-Mort ; (2) les processus d'adsorption/désorption, susceptibles de se produire au contact de deux masses d'eau différentes (e.g. précipitation de colloïdes de Fe et ETM associés ; Kimball et al., 1995), n'apparaissent pas modifier significativement les proportions entre Zn et Cd. Enfin, depuis 1997 (12 derniers centimètres de la colonne sédimentaire), le rapport Zn/Cd à Cajarc montre des valeurs légèrement plus fortes (63 ± 12), témoignant d'apports moins riches en Cd, résultat des efforts de confinements des terrils et du traitement des eaux de nappes (cf. § 8.5). Ces résultats sont en accord avec la diminution des flux d'ETM dissous (en particulier Cd) depuis 1996 dans le Riou-Mort (cf. Chap. 5). Pour l'année 1996, Blanc et al. (1999) ont rapporté pour l'année 1996 des concentrations moyennes de Cd dissous et particulaire dans le Riou-Mort de respectivement $44 \mu\text{g.L}^{-1}$ et 460mg.kg^{-1} . En 2001, ces concentrations ne sont plus respectivement que de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ et 89mg.kg^{-1} .

Concernant les sédiments de Temple (Figure 8-12b), le rapport Zn/Cd n'apparaît que légèrement plus élevé qu'à Cajarc (i.e. 50 ± 7). Cette hausse de 6 % semble peu significative, indiquant que les apports particuliers du Célé, qui est responsable de 13 % du débit à temple et dont les MES sont caractérisées par un rapport Zn/Cd de 170 ± 55 , ne change pas significativement la signature sédimentaire des particules provenant de l'amont et sédimentant derrière la retenue de Temple. Toutefois, les 15 derniers centimètres de la colonne sédimentaire de Temple montrent un rapport Zn/Cd significativement plus élevé (i.e. 115 ± 24) que les sédiments plus récents, indiquant des apports anthropiques faibles, et confirmant une période de dépôt de ces sédiments antérieure au début d'activité de l'usine Vieille Montagne.

Ainsi, le rapport Zn/Cd apparaît comme un bon traceur de la pollution anthropique dans le système Lot-Garonne, montrant des valeurs ~ 170 pour des sédiments non soumis à la pollution et des valeurs ~ 45 pour des sédiments sévèrement pollués.

8.6.2. Évaluation du stock d'ETM dans les sédiments du Lot

Lapaquellerie et al. (1995) ont estimé à 207 ± 42 t la masse de Cd stockée dans les sédiments du Lot, en aval de la source de pollution. En utilisant les rapports entre la concentration en Cd et celles des autres métaux, il est possible, à partir de l'estimation de ces auteurs d'évaluer le stock des autres ETM dans les sédiments du Lot. En plus du rapport Zn/Cd, nous avons calculé les rapports Pb/Cd et Cu/Cd (Tableau 8-2).

	Surface (km ²)	Volume de sédiment* (Mm ³)	Zn/Cd	Pb/Cd	Cu/Cd
Cajarc	0,35	0,12	47 ± 6	$4,8 \pm 2,1$	$1,1 \pm 0,8$
Temple	3,26	3,92	50 ± 7	$4,9 \pm 1,2$	$1,8 \pm 1,2$
Lot	~23	9,47	$48,5 \pm 6,5$	$4,85 \pm 1,6$	$1,45 \pm 1,0$

* Données de Lapaquellerie et al. (1995)

Tableau 8-2 : Valeurs moyennes des rapports Zn/Cd, Pb/Cd et Cu/Cd dans les sédiments de Cajarc, Temple et du Lot.

Les autres ETM, tels que Cr et Co, n'ont pas été considérés dans cette évaluation car présentant des rapports de concentration avec le Cd trop variables (e.g. $Co/Cd = 0,33 \pm 0,36$ à Cajarc) pour permettre une estimation pertinente de leur stock dans les sédiments du Lot. La valeur des différents rapports calculés pour le Lot est la moyenne des rapports obtenus pour les retenues de Cajarc et de Temple. Le rapport Cu/Cd montre une augmentation de 70 % entre les sédiments de Cajarc et de Temple (Tableau 8-2). Cette augmentation de l'amont vers l'aval peut être attribuée à l'érosion des terrains viticoles, contaminés en $CuSO_4$ (Schäfer et Blanc, 2002) qui occupent principalement la partie basse du bassin versant (cf Chap. 3, Article #2). Les stocks de Zn, Pb et Cu estimés à partir des rapports calculés dans le Tableau 8-2, sont présentés dans le Tableau 8-3. Ces résultats montrent que la retenue de Temple contient à elle seule ~30 % du Cd, Zn, Cu et Pb piégés dans les sédiments du Lot.

	Stocks métalliques (en tonnes)			
	Cd*	Zn	Pb	Cu
Cajarc	23,1	1086 ± 138	111 ± 45	25,4 ± 18,5
Temple	55	2750 ± 385	264 ± 116	99 ± 49
Lot	207 ± 42	10039 ± 1448	1003 ± 341	300 ± 207

* Données de Lapaquellerie et al. (1995)

Tableau 8-3 : Stocks de Cd, Zn, Pb et Cu des sédiments des retenues de Cajarc et de Temple, ainsi que dans les sédiments du Lot, après la confluence avec le Riou-Mort.

8.6.3. Facteur d'enrichissement et indice de géoaccumulation

Bien que, comme nous venons de le montrer, le rapport Zn/Cd soit un bon marqueur de pollution, l'évaluation de l'importance d'une pollution métallique nécessite l'utilisation d'un « indice » dont le calcul fait intervenir des concentrations normalisées afin de déconvoluer le signal anthropique du signal « naturel ». Pour ce faire, nous avons calculé un facteur d'enrichissement (FE) de la manière suivante :

$$FE = (Me/Al)_{sed} / (Me/Al)_{Marcenac} \quad (2)$$

avec *Me* la concentration du métal considéré. Nous avons choisi les sédiments de Marcenac comme référence plutôt que les valeurs crustales, dans le but d'estimer l'importance de la pollution ponctuelle du Riou-Mort seule, et non pas inclure dans le facteur d'enrichissement la contribution éventuelle d'autres sources anthropiques, mais cette fois diffuses.

Nous avons également calculé un indice de géoaccumulation (I_{geo} ; Müller, 1979) suivant l'équation :

$$I_{geo} = \log_2 \frac{[Me]_{sed}}{1,5[Me]_{Marcenac}} \quad (3)$$

Cet indice, bien que ne faisant pas intervenir une normalisation des concentrations métalliques par rapport à un élément « immobile », a l'avantage d'être associé à une échelle qualitative de pollution (Tableau 8-4).

I_{geo}	Intensité de pollution
>5	très sévèrement pollué
4 – 5	sévèrement à très sévèrement pollué
3 – 4	sévèrement pollué
2 – 3	modérément à sévèrement pollué
1 – 2	modérément pollué
0 – 1	non pollué à modérément pollué
<0	non pollué

Tableau 8-4 : Échelle d'intensité de pollution en fonction des intervalles de valeurs de l'indice de géoaccumulation (d'après Müller, 1979).

	FE		I_{geo}	
	Cajarc	Temple	Cajarc	Temple
Cu	1,5 - 6,1	0,7 - 1,7	0 - 2,5	<0 - 0,3
Zn	7,0 - 69	0,7 - 25	2,2 - 5,6	<0 - 4,0
Cd	14,6 - 315	0,8 - 98	3,4 - 7,9	<0 - 5,8
Pb	2,7 - 24	0,8 - 5,9	0,8 - 4,2	<0 - 1,8
Cr	0,8 - 1,4	1,0 - 1,6	<0 - 0,1	<0
Co	1,1 - 2,5	0,8 - 1,5	<0 - 1,0	<0
Ni	0,7 - 1,9	0,9 - 1,7	<0 - 0,7	<0 - 0,3

Tableau 8-5 : Valeurs minimales et maximales du facteur d'enrichissement métallique (FE) et de l'indice de géoaccumulation (I_{geo}) dans les sédiments des retenues de Cajarc et de Temple.

Le Tableau 8-5 présente les intervalles de valeurs de FE et I_{geo} pour les sédiments de Cajarc et Temple.

A Cajarc, Cu, Zn, Cd et Pb montrent des FE toujours supérieurs à 1, confirmant une pollution des sédiments de la part de ces métaux. Parmi ceux-ci, Cd montre la pollution la plus forte, avec des FE atteignant une valeur de 315, valeur qui est presque 5 fois supérieure à la valeur maximale d'enrichissement atteinte par Zn (i.e. 69 ; Tableau 8-5). Les enrichissements en Pb et Cu, bien que forts, sont moins importants que Zn et surtout Cd. Comparés aux quatre métaux précédents, Cr, Co et Ni sont caractérisés par des enrichissements plus faibles dont les valeurs maximales ne dépassent pas 2,5 (Co ; Tableau 8-5). Les valeurs de FE en fonction de la profondeur (Figure 8-13) indiquent que la pollution accidentelle de 1986 représente l'évènement majeur de pollution enregistré dans la colonne sédimentaire, bien que des enrichissements presque aussi intenses soient présent jusqu'en

1969 (82 cm de profondeur).

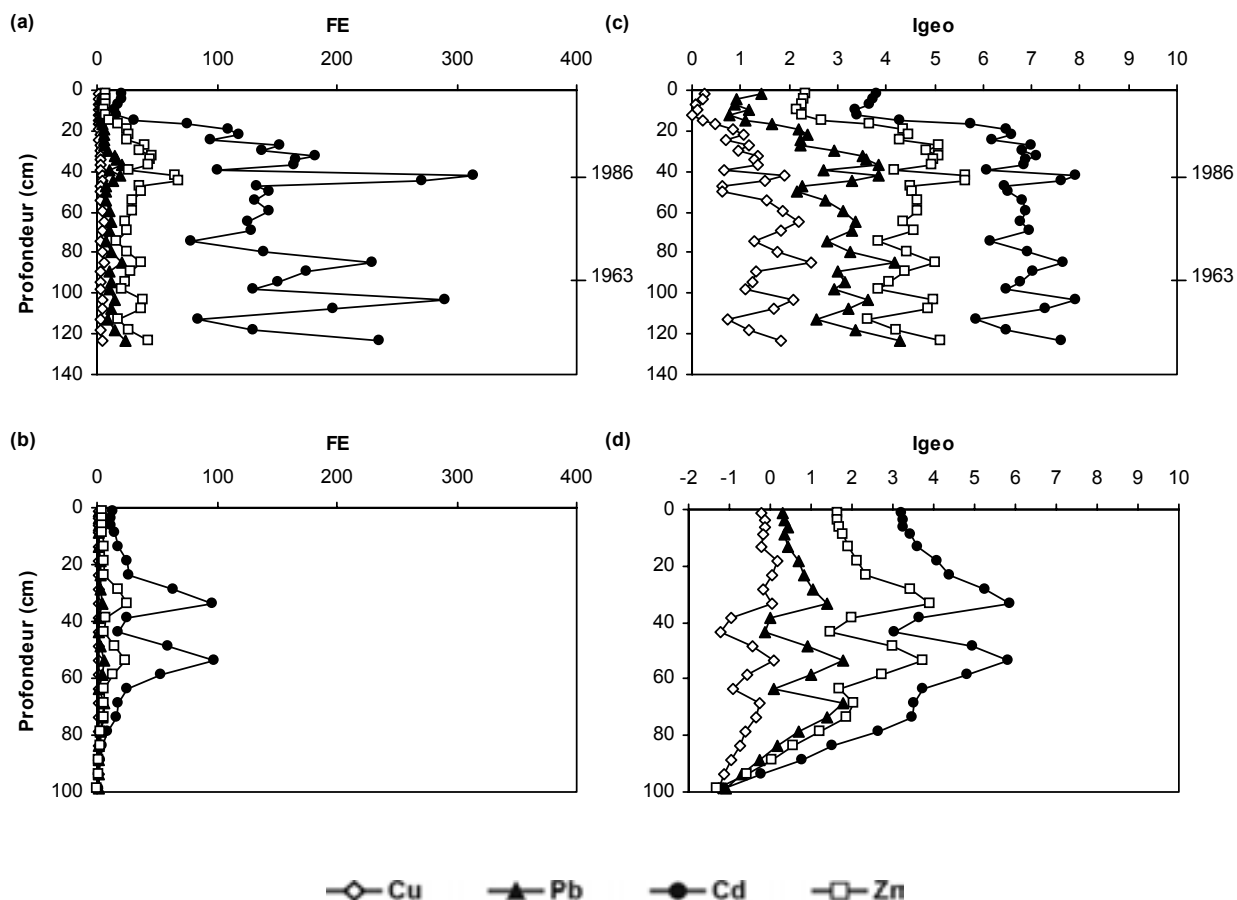


Figure 8-13 : Facteur d'enrichissement (FE) et indice de géoaccumulation (I_{geo}) de Cu, Zn, Cd et Pb dans les colonnes sédimentaires des retenues de barrage de Cajarc (a et c) et de Temple (b et d).

Les sédiments de Temple présentent des enrichissements moins élevés comparés aux sédiments de Cajarc, avec par exemple pour Cd un FE plus de trois fois inférieur (Tableau 8-5). De plus, seuls Cd, Zn et Pb possèdent un FE maximal significativement supérieur à 1 (i.e. 98, 25 et 5,9, respectivement).

En suivant l'échelle de pollution en fonction du I_{geo} (Tableau 8-4), proposée par Müller (1979), il apparaît que les sédiments de Cajarc sont « sévèrement pollués » en Cd, Zn et Pb, avec des valeurs du I_{geo} supérieures à 4 (Tableau 8-5); par contre, toujours suivant cette classification, les sédiments de Cajarc sont considérés comme modérément pollués en Cu et non pollués en Cr, Co et Ni. Dans le cas de Temple, seuls Cd et Zn, avec des valeurs maximales de I_{geo} supérieures à 4, sont considérés comme sévèrement pollueurs. Les valeurs du I_{geo} en fonction de la profondeur (Figure 8-13) révèlent que les sédiments de Cajarc

jusqu'en 1997 (17 cm de profondeur) sont caractérisés par une pollution « très sévère » ($I_{geo} > 5$) en Cd. De plus, en dépit des efforts récents de réhabilitation du site minier, le niveau de pollution en Cd reste « sévère » ($I_{geo} \sim 4$) et « modéré à sévère » ($I_{geo} > 2$) pour Zn. La situation à Temple est comparable, avec toutefois des I_{geo} en surface inférieurs d'environ une unité pour Cu, Zn, Cd et Pb.

FE et I_{geo} ont permis d'estimer l'importance de la pollution polymétallique des sédiments accumulés dans les retenues de barrage de Cajarc et de Temple. L'importance de cette pollution en fonction des métaux étudiés et globalement la suivante :

$Cd > Zn > Pb > Cu > Co > Cr \approx Ni$.

8.7. CONCLUSIONS

- Les activités de ^{137}Cs mesurées dans la colonne sédimentaire du lac de barrage de Cajarc montrent un enregistrement continu des retombées atmosphériques depuis les années 50 et permettent de suivre l'évolution temporelle de la pollution polymétallique du Lot.

- La radiochronologie établie suggère des taux de sédimentation élevés dans les retenues de barrages étudiées : 2,2 à 2,8 cm.an⁻¹. Le repérage de l'accident de Chernobyl identifie l'accident polluant majeur du Lot, survenu en juillet 1986.

- Nos résultats montrent que dans un contexte de pollution métallique fluviale, le $^{210}Pb_{ex}$ ne peut pas être utilisé comme outil de géochronologie ou comme indicateur de bioturbation.

- L'étendue de la pollution des sédiments du Lot a été quantifiée par le calcul d'un facteur d'enrichissement qui montre des valeurs maximales de 315 et 69 pour Cd et Zn, respectivement. Le calcul d'un indice de géoaccumulation (I_{geo}) a permis de classer les sédiments du Lot comme « sévèrement pollués ». En dépit des efforts récents de réhabilitation du site minier, le niveau de pollution en Cd reste « sévère » ($I_{geo} \sim 4$) et « modéré à sévère » ($I_{geo} > 2$) pour Zn. L'importance de la pollution en fonction des métaux étudiés s'est avérée être : $Cd > Zn > Pb > Cu > Co > Cr \approx Ni$.

- Les variations temporelles des concentrations métalliques montrent que depuis 1952, les sédiments des lacs de barrages de la vallée du Lot ont enregistré les modifications des procédés de traitement des résidus de minerais de Zn de l'usine de Vieille Montagne « UMICORE ». Les changements de procédés sont intervenus en 1957, 1960, 1973, 1977, 1987 et 1997. La dernière étape est marquée par une chute brutale des indices de pollution et montre l'efficacité du traitement des résidus. Cette étape explique pourquoi les flux de Cd

dissous exportés du bassin de Decazeville dominaient en 1996 alors que depuis 1998, ce sont les flux particulaires qui dominent.

- Le rapport Zn/Cd est apparu comme un bon traceur de pollution anthropique dans un contexte de drainage de terrils miniers, montrant des valeurs ~ 170 pour les sédiments non soumis à la pollution et des valeurs ~ 45 pour les sédiments pollués.
- Les stocks de polluants métalliques des sédiments du Lot ont été estimés : $\sim 10\,000$ t de Zn, ~ 1000 t de Pb, et ~ 300 t de Cu ; la retenue de Temple contribuant à elle seule pour $\sim 30\%$ du stock de Cd, Zn, Cu et Pb.
- Les concentrations en ETM des sédiments du fond de la colonne sédimentaire de Temple sont inférieures aux concentrations typiquement rencontrées dans les sédiments de lac de barrage en amont de la pollution anthropique. Ainsi, ces valeurs peuvent être considérées comme le bruit de fond géochimique du bassin versant du système Lot-Garonne avant son industrialisation. Ces valeurs sont (en mg.kg^{-1}) : 57 (V), 54 (Cr), 8,6 (Co), 19 (Ni), 17 (Cu), 81 (Zn), 0,56 (Cd), 31 (Pb), 10 (Th) et 2 (U).

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Ce travail contribue à une meilleure compréhension du comportement des éléments traces métalliques (ETM) dans les systèmes fluviaux. À l'issue de cette étude, nous pouvons conclure que la modélisation des comportements des ETM dans les systèmes fluviaux nécessite un échantillonnage représentatif de la variabilité géochimique des matières dissoutes et particulaires transportées par les rivières. Les données utilisées dans cette étude sont issues de séries temporelles prenant en compte l'ensemble de la variabilité hydrologique du système fluvial Lot-Garonne.

Le système Lot-Garonne est pollué par des apports polymétalliques originaires du bassin versant de Decazeville alimentant le Riou-Mort, un petit affluent du Lot. Sur la base de données obtenues sur plus d'une décennie, nous avons développé un **modèle empirique** permettant d'estimer les flux annuels de Cd dissous et particulaire à partir des seules données de débits journaliers. Pour construire ce modèle, nous avons défini précisément 3 situations hydrologiques clefs reflétant la variabilité climatique à cours terme du bassin versant. La validation *a posteriori* montre que notre modèle empirique reproduit avec justesse les flux annuels de Cd total déterminés à partir des données de terrain, avec une incertitude inférieure à 30 %. Puisque la variable utilisée dans ce modèle est l'hydrologie, il peut être considéré comme un outil de diagnostic des perturbations anthropiques ponctuelles du bilan de masse des ETM.

Un **bilan de masse** a été établi pour Zn, Cd, Cu et Pb, pour les années 1999 et 2000, en considérant différentes sources : les bassins versants de Decazeville et du Lot, le rôle des sédiments en tant que sources ou puits de ces ETM. Le Riou-Mort contribue jusqu'à 47 % (Cd), 20 % (Zn), 4 % (Cu) et 9 % (Pb) des flux bruts de la Garonne à l'estuaire de la Gironde bien que ne participant que pour moins de 1 % à son débit. Toutefois, les sédiments du Lot constituent une source secondaire importante d'ETM avec des contributions de 30-35 % (Cd), ~30 % (Zn), 30-50 % (Cu) et ~ 50 % (Pb) aux apports à l'estuaire de la Gironde *via* la Garonne. Cette étude a également mis en évidence la contribution des flux diffusifs à l'interface eau-sédiment aux budgets globaux des ETM transportés dans le Lot. À titre d'exemple, le Pb est essentiellement transporté sous forme particulaire (>99 %). Toutefois, les

flux diffusifs de Pb excèdent les flux de Pb dissous dérivés des sources diffuses et ponctuelles du bassin versant.

Puisque les matières en suspension (MES) conditionnent les flux des ETM dans la rivière, il était nécessaire d'identifier les sources d'altérations lithologiques de ces MES. Ainsi, l'étude des **éléments majeurs** dans les MES transportées par le Lot et la Garonne indique que le drainage des formations permienes (de type latérite) par des affluents du Lot (i.e. le Dourdou) et de la Garonne (i.e. le Tarn) induit des indices d'altération (α_{Na}) pour ces deux rivières identiques aux indices d'altération des rivières d'un climat tropical humide. Cette étude a également soulevé le problème de la représentativité de l'échantillonnage, en particulier pour des petits bassins versants comme celui de la Garonne en comparaison des grands systèmes fluviaux tels l'Amazone, l'Indus ou encore le Mississippi.

Notre étude suggère également que 40-50 % des **terres rares** totales seraient portées par les oxyhydroxydes de Fe et Mn. Les 50 % restant sont essentiellement transportés par les argiles et les minéraux lourds. Une anomalie positive en Eu caractérise les apports provenant de l'altération des séries carbonifères du bassin houiller de Decazeville.

Les données mensuelles des **ETM dissous** et **des anions majeurs** acquises sur huit sites du système Lot-Garonne en 2001 nous ont permis de quantifier l'influence de l'oxydation des sulfures sur la mobilisation des ETM dans un contexte de drainage de terrils miniers. Cette oxydation contrôle complètement les fortes concentrations d'ETM dans le Riou-Mort, qui sont de l'ordre de 400 (Zn) et 1200 (Cd) fois supérieures aux concentrations du Lot en amont de la pollution. Pour Cd, nous avons calculé que le flux dissous associé à cette oxydation est équivalent au flux de Cd dissous entrant dans l'estuaire de la Gironde *via* la Garonne.

Afin d'estimer le potentiel de mobilisation des ETM et leur biodisponibilité dans notre système fluvial, leur spéciation à l'état solide a été déterminée par l'intermédiaire d'**extractions sélectives parallèles**. La spéciation particulière des ETM évolue de l'amont vers l'aval (i.e. avec l'éloignement par rapport à la source de pollution). Dans l'ensemble du système, la spéciation est dominée par la fraction résiduelle, à l'exception de Cd et Mn, et de Zn et Co dans le Riou-Mort. Dans cet affluent du Lot, Zn et Cd ont le plus fort potentiel de mobilisation (fraction « échangeable » correspondant à 60-80 % de la teneur totale). Dans le Lot et la Garonne, Cd apparaît moins mobilisable car principalement associé à la matière organique et/ou aux sulfures dans le Lot et sous forme échangeable/carbonates dans la Garonne.

Dans le système Lot-Garonne, les oxyhydroxydes de Fe et Mn réactifs (i.e. extraits par ascorbate) ne sont pas des phases de transport privilégiées pour les ETM, i.e. 4 % (Cd), ~15 % (Zn, Pb, Cu) et 30 % (Co) de la teneur particulaire totale.

L'étude de la **partition entre phases dissoute et particulaire** a révélé l'effet de la concentration en particules (PCE) sur les coefficients de partage (K_d) de Pb, Cu, Zn, Cd dans le Lot et la Garonne ; ceci mettant en évidence le rôle des particules colloïdales dans le transport de ces ETM. Toutefois, ce transport s'effectue à plus de 70 % dans la phase particulaire ($>0,2 \mu\text{m}$) dans le système Lot-Garonne.

La **diagenèse précoce** a été étudiée dans les sédiments de 3 retenues de barrages du Lot. Les gradients de concentrations des espèces sensibles aux conditions redox ont été déterminés par extractions centimétriques des eaux interstitielles et mesurés *in situ* par **microélectrodes polarographiques**. Ces mesures ont mis en évidence, pour la première fois à notre connaissance dans le milieu fluvial par une méthode non-destructive, le rôle de complexes organiques colloïdaux de Fe(III).

Nos résultats indiquent que la minéralisation de la matière organique est majoritairement conduite par les oxydants secondaires (i.e. NO_3^- , MnO_x , FeO_x , SO_4^{2-}), la respiration aérobie n'intervenant que dans le premier millimètre de sédiment. D'autre part, la séquence des processus diagénétiques est apparue comprimée et même débuter dans la colonne d'eau. Les sédiments étudiés ont clairement montré une superposition des réactions de diagenèse précoce, se démarquant ainsi du modèle théorique de succession des réactions gouvernées par l'utilisation préférentielle de l'accepteur d'électron fournissant la plus grande quantité d'énergie libre pour la dégradation bactérienne de la matière organique.

Un calcul de bilan a montré que les réactions de diagenèse n'ont pas semblé affecter significativement l'enregistrement sédimentaire de la pollution polymétallique dans les sédiments du Lot.

Ce dernier résultat conditionne la pertinence de l'étude de l'**enregistrement historique de la pollution polymétallique** dans la vallée du Lot. Des taux de sédimentation élevés (i.e. 2,2-2,8 $\text{cm}\cdot\text{an}^{-1}$) ont été déterminés sur la base de la radiochronologie au ^{137}Cs .

Sur la base du calcul d'un facteur d'enrichissement, l'importance de la pollution s'est avéré être : $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr} \sim \text{Ni}$.

Les profils des concentrations particulières des ETM, chronologiquement recalés, permettent de suivre les changements majeurs de l'activité industrielle du bassin de

Decazeville. Les stocks de polluants métalliques des sédiments du Lot ont été estimés : ~10 000 t de Zn, ~1000 t de Pb, et ~300 t de Cu ; la retenue de Temple contribuant à elle seule pour ~30 % du stock de Cd, Zn, Cu et Pb.

Enfin, notre étude propose des valeurs du **bruit de fond géochimique** régional (en mg.kg^{-1}) : 57 (V), 54 (Cr), 8,6 (Co), 19 (Ni), 17 (Cu), 81 (Zn), 0,56 (Cd), 31 (Pb), 10 (Th) et 2 (U).

Les résultats obtenus dans cette thèse permettent d'envisager de nouvelles **perspectives** pour les études futures.

- Notre travail a mis en évidence l'influence de l'altération des phases minérales contenues dans les terrils miniers sur l'introduction des ETM dans le système Lot-Garonne. Cette mise en évidence s'est faite de manière **indirecte** à la fois au travers de l'étude des ETM dissous et de la détermination de la spéciation des ETM dans les matières en suspension transportées par les rivières. Cependant, il serait intéressant de caractériser **directement** les phases minérales présentes dans les terrils, ainsi que de déterminer précisément les processus de dissolution, de précipitation, d'adsorption/désorption responsables de la libération des ETM au cours de l'altération. Pour réaliser cette caractérisation, il serait nécessaire d'employer plusieurs méthodes complémentaires, i.e., des techniques de caractérisations fines des phases minéralogiques (e.g. DRX, MET, laser-ICP-MS, EXAFS...) sur des fractions isolées par des méthodes d'extractions physiques et chimiques (extractions sélectives). De plus, des modélisations thermodynamiques couplées à des expérimentations de cinétiques de dissolution pourraient être envisagées. Une telle caractérisation pourrait également être réalisée sur les matières en suspension transitant du Riou-Mort dans le but de mettre en évidence les changements de spéciation solide des ETM intervenant dans la rivière.

- Notre étude a suggéré le rôle des phases colloïdales organiques et inorganiques dans le transport, la spéciation et la biodisponibilité des ETM dans le système fluvial Lot-Garonne. Il apparaît donc fondamental de préciser ce rôle en quantifiant et caractérisant précisément la fraction colloïdale. Ainsi, l'étude des interactions entre les ETM libres et les ligands organiques et inorganiques pourrait se faire par l'utilisation de cartouches de phase inverse sur résine C18, l'osmose inverse, l'ultrafiltration tangentielle, la dialyse d'équilibre ou encore la technique des gradients de diffusion en couche mince (DGT). En effet, cette approche multi-technique tiendrait compte de la complexité potentielle de la spéciation chimique des métaux « dissous » dans les eaux naturelles.

- Dans le système Lot-Garonne, les crues, qui caractérisent l'état du système aquatique sur seulement 10 % du temps, représentent 90 % du transport des matières en suspension dans la rivière. De ce fait, il serait également intéressant de réaliser un échantillonnage d'eau et de MES à très haute résolution temporelle (à l'échelle de l'heure) d'un événement de crue, par exemple au niveau de la confluence Riou-Mort/Lot, et d'appliquer aux échantillons ainsi obtenus les techniques de caractérisations minérales et colloïdales citées ci-dessus. Ceci dans le but de documenter les changements de phases potentiels intervenant au cours de tels événements hydrologiques. De plus, la spéciation des ETM est susceptible d'être modifiée par la production biogène fluviale. Ainsi, il serait intéressant de suivre en continu une floraison algale pour quantifier le rôle de la matière organique dissoute libérée dans le milieu sur la biodisponibilité des ETM.

- La Garonne est responsable de 90 % des apports de Cd à l'estuaire de la Gironde (Schäfer et al., 2002). De plus, la signature géochimique des MES à l'exutoire des fleuves Aquitains montre que certains ETM présentent des concentrations très supérieures à la moyenne mondiale (Schäfer et Blanc, 2002). Ainsi, il apparaît important d'étendre notre modèle empirique d'estimation des flux de Cd aux autres ETM (i.e. Zn, Pb, Cu, Co) que notre étude a indiqué comme polluants du système Lot-Garonne. Cette extension pourrait également s'appliquer à d'autres ETM toxiques comme Hg, As, Se et Sb. Toutefois, cette perspective s'inscrit plus dans le long terme, dans la mesure où une série temporelle de données couvrant au moins une décennie est apparue nécessaire pour être représentative de la variabilité de l'hydrologie du bassin versant du système Lot-Garonne.

BIBLIOGRAPHIE

- Abu-Saba, K., Sedlak, D.L. and Flegal, A.R., 2000. Indirect reduction of hexavalent chromium by copper in the presence of superoxyde. *Mar. Chem.*, 69: 33-41.
- Achterberg E.P., Van der Berg, C.M.G., Boussemart, M. and Davison, W., 1997. Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite water, a productive English lake with seasonal deep water anoxia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 5233-5263.
- Aiuppa, A., Allard, P., D'Allessandro, W., Michel, A., Parello, F., Treuil, M. and Valenza, M., 2000. Mobility and fluxes of major, minor and traces metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt Etna volcano (Sicily). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64: 1827-1841.
- Ahmann, D., Krumholz, L.R., Hermond, H.F., Lovley, D.R. and Morel, F.M.M., 1997. Microbial mobilization from sediments of the Aberjona watershed. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2923-2930.
- Akçay, H., Oguz, A. and Karapire, C., 2003. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments. *Wat. Res.*, 37: 813-822.
- Alborés, A.F., Cid, B.P., Gómez, E.F. and López, E.F., 2000. Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples. *Analyst*, 125: 1353-1357.
- Aller, R.C., 1994. The sedimentary Mn cycle in Long Island Sound: Its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation, O₂, and Corg flux on diagenetic reaction balances. *J. Mar. Res.*, 52: 259-295.
- Aminot, A., 1983. Dosage de la chlorophylle et des phéopigments par spectrophotométrie. In Aminot, A. et Chaussepied, M. (eds). Manuel des analyses chimiques en milieu marin, CNEXO, Brest, 395p.
- Anderson, B.J. and Jenne, E.A., 1970. Free-iron and -manganese oxide content of reference clays. *Soil. Sci.*, 109: 163-169.
- Anderson, D. M. and Morel, F.M.M., 1978. Copper sensitivity of *Gonyaulax tamarensis*. *Limnol. Oceanogr.*, 23: 282-295.
- Anderson, L., 1979. Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate by flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, 110 : 123-128.
- Anderson, R.F., Lehuray, A.P., Fleisher, M.Q. and Murray, J.W., 1989. Uranium deposition in Saanich Inlet sediments, Vancouver Island. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 2205-2213.
- Anderson, P.R. and Benjamin, M.M., 1990. Surface and bulk characteristics of binary oxide suspensions. *Environ. Sci. Technol.*, 24 : 692-698.
- Andres, S., 1997. Etude ecotoxicologique des transferts de cadmium et zinc entre la colonne d'eau et les sédiments du Lot (France) et les organismes aquatiques-Approches in situ et expérimentale. Thèse, Univ. P. Sabatier, Toulouse, 135p.
- Andrew, R.W., Biesinger, K.E. and Glass, G.E., 1977. Effects of inorganic complexing on the toxicity of copper to *Daphnia Magna*. *Wat. Res.*, 11: 309-315.
- Anschutz, P., Zhong, S. Sundby, B., Mucci, A. and Gobeil, C., 1998. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 43: 53-64.

- Anschutz, P., Sundby, B., Lefrançois, I., Luther, G.W. III, and Mucci, A., 2000. Interactions between metal oxides and nitrogen and iodine in bioturbated marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64 : 2751-2763.
- Arnason, J.G. and Fletcher, B.A., 2003. A 40+ year record of Cd, Hg, Pb, and U deposition in sediments of Patroon Reservoir, Albany County, NY, USA. *Environ. Pollut.*, 123: 383-391.
- Arnold, R.G., Dichristina, T.J. and Hoffman, M.R., 1988. Reductive dissolution of Fe(III) oxides by *Pseudomonas* sp. 200. *Biotechnol. Bioeng.*, 32: 1081-1096.
- Arunachalam, J., Emons, H., Krasnodebska, B. and Mohl, C., 1996. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. *Sci Tot. Env.*, 181: 147-159.
- Asper, V.L., 1988. A review of sediment trap technique. *MTS Journal*, 21: 18-25.
- Atchterberg, E.P., Van der Berg, C.M.G., Boussemart, M. and Davison, W., 1997. Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite water, a productive English lake with seasonal deep water anoxia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 5233-5263.
- Aten, C.F. and Gupta, S.K., 1996. On heavy metal in soils ; rationalization of extractions by dilute salt solutions, comparison of the extracted concentrations with uptake by ryegrass and lettuce, and the possible influence of pyrophosphate on plant uptake. *Sci. Tot. Environ.*, 173: 45-53.
- Aubert, D., Stille, P. and Probst, A., 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65: 387-406.
- Audry, S., Blanc, G. and Schäfer, J., 2003. Cadmium in the Lot-Garonne River system: Fluxes, predictive model and mass balance. *J. Phys. IV France*, 107: 71-74.
- Axtmann, E.V. and Luoma, S.N., 1991. Large scale distribution of metal contamination in fine-grained sediments of the Clarl Fork river, Montana, USA. *Appl. Geochem.*, 6: 75-88.
- Ballestrini, R., Galli, L. and Tartari, G., 2000. Wet and dry atmospheric deposition at prealpine and alpine sites in northern Italy. *Atm. Environ.*, 34: 1455-1470.
- Balistreri, L.S. and Murray, J.W., 1982. The surface chemistry of δ -MnO₂ in major ion seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 1041-1052.
- Barnes, C.E. and Cochran, J.K., 1993. Uranium in estuarine sediments: Controls on removal and release processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 555-569.
- Baruthio, F., 1992. Toxic effects of chromium and its compounds. *Biol. Trace Elem. Res.*, 32: 145-153.
- Batley, G.E. (éditeur), 1989. Trace element spéciation: Analytical methods and problems (CRC Press, Boca Raton, Florida).
- Baudrimont, N., Schäfer, J., Marie, V., Maury-Brachet, R., Bossy, C., Durrieu, G., Palvadeau, A., Maneux, E., Boudou, A. and Blanc, G., 2003. *J. Phys. IV France*, 107: 135-142.
- Belzile, P., Leconte, P. and Tessier, A., 1989. Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 1015-1020.
- Bendell-Young, L.I. and Harvey, H.H., 1992. The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 1175-1186.
- Bender, M.L. and Heggie, D.T., 1984. Fate of organic carbon reaching the deep-sea floor: a status report. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 977-986.

- Bendschneider, K. and Robinson, R.J., 1952. A new spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water. *J. Mar. Res.*, 11: 87-96.
- Benedetti, M.F., Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Van Riemsdijk, W.H. and Koopal, L.K., 1995. Metal ion binding to humic substances: Application of the Non-Ideal Competitive Adsorption Model. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 446-457.
- Benedetti, M.F., Ranville, J.F., Ponthieu, M. and Pinheiro, J.P., 2002. Field-flow fractionation characterization and binding properties of particulate and colloidal organic matter from the Rio Amazon and Rio Negro. *Organ. Geochem.*, 33: 269-279.
- Benjamin, M.M. and Leckie, J.O., 1981. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Coll. Interf. Sci.*, 79: 209-221.
- Benoit, G., 1994. Clean technique measurement of Pb, Ag, and Cd in freshwater: A redefinition of metal pollution. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1987-1991.
- Benoit, G., Oktay-Marshall, S.D., Cantu, A., Hood, E.M., Coleman, C.H., Corapcioglu, M.O. and Santschi, P.H., 1994. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries. *Mar. Chem.*, 45: 307-336.
- Benoit, G., 1995. Evidence of the particle concentration effect for lead and other metals in fresh waters based on ultraclean technique analyses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 2677-2687.
- Benoit, G. and Rozan, T.F., 1999. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 113-127.
- Bergametti, G., Remoudaki, E., Losno, R., Steiner, E. and Chatenet, B., 1992. Source, transport and deposition of atmospheric P over the northwestern Mediterranean. *J. Atmospheric Chem.*, 14: 501-513.
- Bermond, A.P. and Eustache, S., 1993. Hydroxylamine extraction of trace-metals in soils; kinetic aspects. *Environ. Technol.*, 14: 359-365.
- Bermond, A.P. et Yousfi, I., 1997. Etude de la validité de comparaisons fondées sur l'application de procédures d'extractions séquentielles appliquées à des échantillons de terre. *Environ. Technol.*, 18: 219-224.
- Bernat, M., Cauwet, G., Chassefiere, B., Faguet, D., Gadel, F., Monaco, A., Ouakad, M. and Thommeret, Y., 1984. Behaviour of metallic and radioactive elements in lagoonal sediments: the example of the Canet St Nazaire Pond (Mediterranean coast). *Est. Coast. Shelf Sci.*, 18: 557-570.
- Bernard, M., Brinckman, F.E., and Sadler, P.S. (eds), 1986. The importance of chemical "speciation" in environmental processes (Springer-Verlag, Berlin). Dahlem-Konferenzen, Life Sciences Research Report 33, 763p.
- Berner, R.A., 1970. Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.*, 268: 1-23.
- Berner, R.A., 1980. *Early Diagenesis: A theoretical Approach*. Princeton Univ. Press.
- Bertin, C. and Bourg, A.C.M., 1995. Trends in the heavy metal content (Cd, Pb, Zn) of the river sediments in the drainage basin of smelting activities. *Wat. Res.*, 29: 1729-1736.
- Besnus, Y. et Rouault, R., 1973. Une méthode d'analyse des roches au spectromètre d'arc à lecture directe par un dispositif d'électrode rotative. *Analisis*, 2: 111-116.
- Besnus, Y., 1976. Une nouvelle méthode d'analyse des roches en grand nombre. *Le courrier du CNRS*, 20: 26-28.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L. and Murad, E., 1990. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 2743-2758.

- Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N. and 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. et Lavaux, G., 2002. Géochimie de Cd, Zn, Pb, Cu et Hg dans les marais Nord-Médoc (GIS-ECOBAG). *Rapport Scientifique et Technique final*, 6-41.
- Blanc, G., Schäfer, J., Audry, S., Bossy, C., Lavaux, G. et Lissalde, J.P., 2003. Le cadmium dans le Lot et la Garonne : source et transport. *Hydroécol. Appl.* (sous presse).
- Blowes, D.W. and Jambor, J.L., 1990. The pore water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Appl. Geochem.*, 5: 327-346.
- Bluth, G.J.S. and Kump, L.R., 1994. Lithologic and climatologic control of river chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 2341-2359.
- Bonnissel-Gissingier, P., Alnot, M., Ehrhardt, J.J. and Behra, P., 1998. Surface oxidation of pyrite as a function of pH. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 2839-2845.
- Bordas, F. and Bourg, A.C.M., 1998. A critical evaluation of sample pretreatment for storage of contaminated sediments to be investigated for the potential mobility of their heavy metal load. *Wat. Air Soil. Poll.*, 103: 137-149.
- Borovec, Z., 1995. Evaluation of the concentrations of trace elements in stream sediments by factor and cluster analysis and the sequential extraction procedures. *Sci. Tot. Env.*, 177: 237-250.
- Bourg, A.C.M., 1987. Trace metal adsorption modelling and particle-water interactions in estuarine environments. *Cont. Shelf Res.*, 7: 1319-1332.
- Bourgeat, F., Revel, J.C. and Begon, J.C., 1984. Morphogenèse et pédogenèse récentes dans le csecteur central des Pyrénées et l'avant pays molassiques. *Revue Géographique des Pyrénées et du Sud-Ouest*, 1: 333-347.
- Brand, L.E., Sunda, W.G. and Guillard, R.R.L., 1983. Limitation of marine phytoplankton reproductive rates by zinc, manganese and iron. *Limnol. Oceanogr.*, 28: 1182-1195.
- Brand, L.E., Sunda, W.G. and Guillard, R.R.L., 1986. Reduction of marine phytoplankton reproduction rates by copper and cadmium. *J. Explor. Mar. Bio. Ecol.*, 96: 225-250.
- Braun, J.-J., Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Ndam, J. and Muller, J.-P., 1998. Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 273-299.
- Breault, R., Colman, J., Akien, G. and McKnight, D., 1996. Copper speciation and binding by organic matter in copper-contaminated streamwater. *Env. Sci. Technol.*, 30: 3477-3486.
- Brendel, P.J. and Luther, G.W. III, 1995. Development of a gold/amalgam voltametric microelectrode for the determination of dissolved Fe, Mn, O₂ and S²⁻ in porewaters of marine and fresh sediments. *Env. Sci. Technol.*, 29: 751-761.
- BRGM-Bureau de Recherches Géologiques et Minières, 1978. Carte des gîtes minéraux de la France 1/500 000, feuille Lyon. Service Géologique National.
- BRGM-Bureau de Recherches Géologiques et Minières, 1980. Carte des gîtes minéraux de la France 1/500 000, feuille Marseille. Service Géologique National.
- Bricker, O.P. and Jones, B.F., 1995. Main factors affecting the composition of natural waters. In *Trace Elements in Natural Waters*. Salbu, B. and Steinnes, E. (eds); CRC Press, pp. 1-20.
- Brown, D.A., Sheriff, B.L., Sawicki, J.A. and Sparling, R., 1999a. Precipitation of iron minerals by a natural microbial consortium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 2163-2169.

- Brown, G.E., Henrich, V.E., Casey, W.H., Clark, D.L., Eggleston, C., Felmy, A., Goodman, D.W., Gratzel, M., Maciel, G., McCarthy, M.I., Nealson, K.H., Sverjensky, D.A., Toney, M.F. and Zachara, J.M., 1999b. Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solution and microbial organisms. *Chem. Rev.*, 99: 77-174.
- Bruland, K.W., 1983. Trace elements in sea-water. In *Chemical Oceanography*, Vol. 8, Riley, J.P. and Chester, R. (eds). Academic Press.
- Bryan, G.W. and Langston, W.J., 1992. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environ. Poll.*, 76: 89-131.
- Buat-Ménard, P.E., 1984. Fluxes of metal through the atmosphere and oceans. In *Changing Metal Cycles and Human Health*. Nriagu, J.O. (Ed); Springer-Verlag, pp. 43-69.
- Buckley, A., 1989. An electron microprobe investigation of the chemistry of ferromanganese coatings on freshwater sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 115-124.
- Buffle, J., Altmann, R.S., Filella, M. and Tessier, A., 1990. Complexation by natural heterogeneous compounds: site occupation, distribution functions a normalized description of metal complexation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 1535-1553.
- Buffle, J. and Van Leeuwen, H.P., 1992. *Environmental particles I*. – Environmental Analytical and Physical Chemistry Series, Lewis Publishers, 554 p.
- Buffle, J., Wilkinson, K.J., Stoll, S., Filella, M. and Zhang, J., 1998. A generalized description of aquatic colloidal interactions: the three-colloidal component approach. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 2887-2899.
- Burdige, D.J., 1993. The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. *Earth-Sci. Rev.*, 35: 249-284.
- Burdige, D.J. and Gardner, K.G., 1998. Molecular weight distribution of the dissolved organic carbon in marine sediment pore waters. *Mar. Chem.*, 62: 45-64.
- Cabaniss, S.E. and Shuman, 1988. Copper binding by dissolved organic matter: I. Suwannee River fulvic acid equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 185-193.
- Cabaniss, S.E., Zhou, Q., Maurice, P.A., Chin, Y., and Aiken, G.R., 2000. A log-normal distribution model for the molecular weight of aquatic fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 1103-1109.
- Callender, E. and Robbins, J.A., 1993. Transport and accumulation of radionuclides and stable elements in a Missouri River reservoir. *Wat. Resources Res.*, 29: 1787-1804.
- Callender, E., 2000. Geochemical effects of rapid sedimentation in aquatic systems: minimal diagenesis and the preservation of historical metal signatures. *J. Paleolimnol.*, 23: 243-260.
- Calvert, S.E. and Pedersen, T.F., 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: implication for the geological records. *Mar. Geol.*, 113: 67-88.
- Campanella, L., Dorazio, D., Petronio, B.M. and Pietrantonio, E., 1995. Proposal for a metal speciation study in sediments. *Anal. Chem. Acta*, 309: 387-393.
- Campbell, P.G.C., 1995. In *metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. Tessier, A. and Warren, D.R. (eds). IUPAC; John Wiley & sons: New York.
- Canfield, D.E., 1989. Reactive iron in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 619-632.
- Canfield, D.E., 1997. The geochemistry of river particulates from the continental USA: Major elements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 3349-3365.
- Capblancq, J. et Tourenq, J.N., 1978. Hydrochimie de la rivière Lot. *Annls Limnol.*, 14 : 25-37.

- Capblancq, J., 1990. Nutrient dynamics and pelagic food web interactions in oligotrophic and eutrophic environments-an overview. *Hydrobiol.*, 207: 1-14.
- Carpentier, S., Moilleron, R., Beltran, C., Hervé, D. and Thévenot, D., 2002. Quality of dredge material in the river Seine basin (France). II. Micropollutants. *Sci. Tot. Environ.*, 299: 57-72.
- Carroll, S.A., O'Day, P.A. and Piechowski, M., 1998. Rock-Water interactions controlling Zinc, Cadmium, and Lead concentrations in surface waters and sediments, U.S. Tri-State Mining District. 2. Geochemical interpretation. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 956-965.
- Cauwet, G., Gadel, F., De Souza Sierra, M.M., Donard, O. and Ewald, M., 1990. Contribution of the Rhône River inputs to the northwestern Mediterranean Sea. *Cont. Shelf Res.*, 10: 1025-1037.
- Cauwet, G., 1994. HTO method for dissolved organic carbon analysis in seawater : influence of catalyst on blank estimation. *Mar. Chem.*, 47: 55-64
- Chaillou, G, Anschutz, P., Lavaux, G., Schäfer, J. and Blanc, G., 2002. The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. *Mar. Chem.*, 80: 41-59.
- Chao, T.T., 1984. Use of partial dissolution techniques in geochemical-exploration. *J. Geochim. Expl.*, 20: 101-135.
- Chester, R. and Hugues, M.J., 1967. A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chem. Geol.*, 2: 249-262.
- Chester, R., 1990. *Marine Geochemistry*. Unwin Hyman, London. 698 pp.
- Chlopecka, A., Bacon, J.R., Wilson, M.J and Kay, J., 1996. Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from Southwest Poland. *J. Env. Qual.*, 25: 69-79.
- Christl, I. and Kretzschmar, R., 1999. Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface: Implications for surface site density. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 19/20: 2929-2938.
- Coale, K.H. and Flegal, A.R., 1989. Copper, zinc, cadmium and lead in surface waters of lakes Erie and Ontario. *Sci. Tot. Environ.*, 87/88: 297-304.
- Cochran, J.K., Carey, A.E., Sholkovitz, E.R. and Surprenant, L.D., 1986. The geochemistry of uranium and thorium in coastal marine sediment pore waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 663-680.
- Colmer, A.R., Temple, K.L. and Hinkle, M.E., 1950. An iron-oxidizing bacterium from the acid drainage of some bituminous coal mines. *J. Bacteriol.*, 59: 317-328.
- Condie, K.C., 1991. Another look at rare earth elements in shales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 2527-2531.
- Condie, K.C., Dengate, J. and Cullers, R.L., 1995. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 279-294.
- Cornell, R.M., 1991. Simultaneous incorporation of Mn, Ni and Co in the goethite (α -FeOOH) structure. *Clay Minerals*, 26: 427-430.
- Coston, J.A., Fuller, C.C. and Davis, J.A., 1995. Pb^{2+} and Zn^{2+} adsorption by a natural aluminium- and iron-bearing surface coating on a aquifer sand. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 3535-3547.
- Cotter-Howells, J.D. Champness, P.E., Charnock, J.M. and Patrick, R.A.D., 1994. Identification of pyromorphite in mine-waste contaminated soils by ATEM and EXAFS. *J. Soil. Sci.*, 45: 393-402.
- Courtin-Nomade, A., Bril, H., Neel, C. and Lenain, J.-F., 2003. Arsenic in iron cements developed within of a former metalliferous mine – Enguialès, Aveyron, France. *Appl. Geochem.*, 18: 395-408.

- Couturas, S., Bourgeois, S. and Bermond, A., 2000. A Critical Study of the Use of Hydrogen Peroxide to Determine Trace Metals Bound to Soil Organic Matter. *Environ. Technol.*, 21: 77-86.
- Cowan, C.E., Zachara, J.M. and Resch, C.T., 1991. Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 437-446.
- Cundy, A.B. and Croudace, I.W., 1995. Physical and chemical associations of radionuclides and trace metals in estuarine sediments: an example from Poole Harbour, Southern England. *J. Env. Radio.*, 29: 191-211.
- Curtis, C.D., 1990. Aspects of climatic influence on the clay mineralogy and geochemistry of soils, palaeosols and clastic sedimentary rocks. *J. Geol. Soc. London*, 147: 351-357.
- Dahlin, C.L., Williamson, C.A., Collins, W.K. and Dahlin, D.C., 2002. Sequential extraction versus comprehensive characterization of heavy metals species in Brownfield soils. *Environ. Forensics*, 3: 191-201.
- Dang, Z., Liu, C. and Haigh, M.J., 2002. Mobility of heavy metals with the natural weathering of coal mine spoils. *Environ. Poll.*, 118: 419-426.
- Daughney, C.J. and Fein, J.B., 1998. Sorption of 2,4,6-trichlorophenol by *Bacillus subtilis*. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 749-752.
- Davidson, C.M., Thomas, R.P., McVey, S.E., Perala, R., Littlejohn, D and Ure, A.M., 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Anal. Chim. Acta*, 291: 277-286.
- Davies-Colley, R.J., Nelson, P.O. and Williamson, K.J., 1984. Copper and cadmium uptake by estuarine sedimentary phases. *Environ. Sci. Technol.*, 18: 491-499.
- Davies-Colley, R.J., Nelson, P.O. and Williamson, K.J., 1985. Sulfide control of cadmium and copper concentrations in anaerobic estuarine sediments. *Mar. Chem.*, 16: 173-186.
- Davies, S.R. and Morgan, J.J., 1989. Mn(II) oxydation kinetics. *J. Coll. Interf. Sci.*, 129: 63-77.
- Davison, W., 1993. Iron and manganese in lakes. *Earth-Sci. Rev.*, 34: 119-163.
- Davison, W. and De Vitre, R., 1993. Iron particles in freshwater. In *Environmental Particles*. Buffle, J. and van Leeuwen, H.P. (eds); Lewis Publishers, 1:315-355.
- De Baar, H.J.W., Bacon, M.P. and Brewer, P., 1985. Anomalies in Rare-earth distributions in sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 1961-1969.
- de Boer, J.H., 1968. *The dynamical character of adsorption*. Clarendon Press: Oxford, U.K.
- Deflandre, B., Mucci, A., Gagné, J.P., Guignard, C. and Sundby, B., 2002. Early diagenetic processes in coastal marine sediments disturbed by a catastrophic sedimentation event. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66 : 2547-2558.
- De Lange, G.J., 1986. Early diagenetic reaction in interbedded pelagic and turbiditic sediments in the Nares Abyssal Plain (Western North Atlantic): consequences for the composition of sediment and interstitial water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 2543-2561.
- De Oliveira, S.M.B and Imbernon, R.A.L., 1998. Weathering alteration and related REE concentration in the Catalão I carbonatite complex, central Brazil. *J. S. Am. Earth Sci.*, 11: 379-388.
- Desmazes, F., 2000. Etude expérimentale sur la nature des minéraux contenant du manganèse dans les sédiments marins. Rapport de maîtrise, Univ. Bordeaux I, 20 p.
- De Vitre, R., Belzile, R. and Tessier, A., 1991. Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides. *Limnol. Oceanogr.*, 36: 1480-1485.

- Dickson, A.G., 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and inorganic carbon from titration data. *Deep Sea Res.*, 28: 609-623.
- Diem, D. and Stumm, W., 1984. Is dissolved Mn^{2+} being oxidized by O_2 in absence of Mn-bacteria or surface catalysts? *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 1571-1573.
- Dinelli, E. and Tateo, F., 2002. Different types of fine grained sediments associated with acid mine drainage in the Libiola Fe-Cu mine area (Ligurian Apennines, Italy). *Appl. Geochem.*, 17: 1081-1092.
- Di Toro, D.M. and Horzempa, L.M., 1982. Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption: Isotherms. *Environ. Sci. Technol.*, 16: 594-602.
- Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J. and Berry, W.J., 1996. A model of the oxidation of iron and cadmium sulfide in sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 15: 2168-2186.
- Donat, J.R. and Bruland, K.W., 1995. Trace elements in the oceans. In *Trace elements in natural waters*; Salbu, B. and Steinnes, E. (eds), CRC Press, pp. 247-281.
- Dong, D., Nelson, Y.M., Lion, L.W., Shuler, M.L. and Ghiorse, W.C., 2000. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: New evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Wat. Res.*, 34: 427-436.
- Dong, D., Hua, X. and Li, Z., 2002. Lead adsorption to metal oxides and organic material of freshwater surface coatings determined using a novel selective extraction method. *Environ. Poll.*, 119: 317-321.
- Drever, J.I., 1988. *The geochemistry of natural waters*. Prentice Hall, 388 pp.
- Duinker, J.C., Nolting, R.F. and van der Sloot, H.A., 1979. The determination of suspended metals in coastal waters by different sampling and processing techniques (filtration, centrifugation). *Nether. J. of Sea Res.*, 13 :282-297.
- Düker, A., Ledin, A., Karlsson, S. and Allard, B., 1995. Adsorption of zinc on colloidal (Hydr)oxides of Si, Al and Fe in the presence of a fulvic acid. *Appl. Geochim.*, 10: 197-205.
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D and Allègre, C.J., 1996. Major and traces element in river-borne material: the Congo Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 1301-1321.
- Dupré, B., Viers, J., Dandurand, J.L., Polve, M., Bénézeth, P., Vervier, P., and Braun, J. J., 1999. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chem. Geol.*, 160: 63-80.
- Dzombak, D., Asce, A.M. and Morel, F.M.M., 1987. Adsorption of inorganic pollutants in aquatic systems. *J. Hydraulic Engin.*, 113: 430-475.
- Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M., 1990. *Surface Complexation Modeling. Hydrous Ferric Oxide*. Wiley, New York, 393 pp.
- Eary, L.E. and Rai, D., 1989. Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25°C. *Am. J. Sci.*, 289: 180-213.
- Eggie, D. and Lewis, T., 1983. Cobalt in pore waters of marine sediments. *Nature*, 311: 453-455.
- Ehrlich, H.L., 1987. Manganese oxide reduction as a form of anerobic respiration. *Geomicrobiol. J.*, 5: 423-431.
- Elbaz-Poulichet, F., Seyler, P., Maurice-Bourgoin, L., Guyot, J.-L. and Dupuy, C., 1999. Trace element geochemistry in the upper Amazon drainage basin (Bolivia). *Chem. Geol.*, 157: 319-334.
- Elderfield, H., 1970. Chromium speciation in water. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 9: 10-16.

- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R. and Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 971-991.
- Ellwood, M.J. and van den Berg, C.M.G., 2000. Zinc speciation in the Northeastern Atlantic Ocean. *Mar. Chem.*, 68: 295-306.
- Emerson, S., Jacobs, L. and Tebo, B., 1983. The behavior of trace metals in marine anoxic waters: solubilities at the oxygen-hydrogen sulfide interface. In: *Trace Metals in Sea Water*, Wong, C.S., Goldberg, E. and Boyle, E.A. (eds). Plenum, New York.
- Emerson, D., 2000. Microbial oxidation of Fe(II) and Mn(II) at circumneutral pH. In *Environmental Microbe-Metal Interactions*. Lovley, D.R. (ed); ASM Press, Washington, pp.31-52.
- Etchanchu, D., 1988. Géochimie des eaux du bassin de la Garonne. Transferts des matières dissoutes et particulières vers l'océan Atlantique. Thèse, Univ. P. Sabatier, Toulouse, 175p.
- Etcheber, H. and 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. *Est. Coast. Mar. Sci.*, 11: 701-707.
- Etcheber, H., 1986. Biogéochimie de la matière organique en milieu estuarien: comportement, bilan, propriétés. Cas de la Gironde. *Bull. IGBA, 19, Sciences*. Thèse, Univ. Bordeaux I, France, 379 pp.
- Evangelou V.P., Grove, J.H. and Rawlings, F.D., 1985. Rates of iron sulfide oxidation in coal spoil suspensions. *J. Environ. Qual.*, 14: 91-94.
- Eyrolle, F., Benedetti, M.F., Benhaim, J.Y. and Fevrier, D., 1996. The distributions of colloidal and dissolved organic carbon, major elements, and trace elements in small tropical catchments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 3643-3656.
- Farrah, H. and Pickering, W.F., 1993. Factors influencing the potential mobility and bioavailability of metals in dried lake sediments. *Chem. Spec. Bioavail.*, 5: 81-96.
- Fein, J.B. and Delea, D., 1999. Experimental study of the effects of EDTA on Cd adsorption by *Bacillus subtilis*: a test of the chemical equilibrium approach. *Chem. Geol.*, 161: 375-383.
- Ferdelman, T.G., 1988. The distribution of sulfur, iron, manganese, copper and uranium in salt marsh sediment cores as determined by sequential extraction methods. M.Sc. Thesis, Univ. Delaware.
- Fergusson, J.E., 1990. Heavy elements in the environment. In *The heavy elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, pp. 143-166.
- Fernandes, H.M., 1997. Heavy metal distribution in sediments and ecological risk assessment: The role of diagenetic processes in reducing metal toxicity in bottom sediments. *Environ. Poll.*, 97: 317-325.
- Flemming, C.A., Ferris, F.G., Beveridge, T.J. and Bailey, G.W., 1990. Remobilization of toxic heavy metals adsorbed to bacterial wall-clay composites. *Appl. Environ. Microbiol.*, 56: 3191-3203.
- Filella, M., Town, R. and Buffle, J., 1995. Speciation in fresh waters. In *Chemical Speciation in the environment*. Ure, A.M. and Davidson, C.M. (eds); Blackie Academic and Professional, 169-200.
- Filipek, L.H., Nordstrom, D.K. and Ficklin, W.H., 1987. Interaction of acid mine drainage with waters and sediments of West Squaw Creek in the West Shasta Mining District, California. *Environ. Sci. Technol.*, 21: 388-396.
- Finney, B.P., Lyle, M.W. and Heath, G.R., 1988. Sedimentation at MANOP site H (Eastern Equatorial Pacific) over the past 400,000 years: Climatically induced redox effect on transition metal cycling. *Paleoceanogr.*, 3: 169-189.

- Flegal, A.R. and Sanudo-Wilhelmy, S.A., 1993. Comparable levels of trace metals contamination in two semi-enclosed embayments: San Diego Bay and South San Francisco Bay. *Environ. Sci. Technol.*, 27:1934-1936.
- Ford, R.G., Bertsch, P.M. and Farley, K.J., 1997. Changes in transition and heavy metal partitioning during hydrous iron oxide aging. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2028-2033.
- Fornasiero, D., Fengsheng, L., Ralston, J. and Smart, R.S.C., 1994. Oxidation of galena surfaces: I. X-Ray Photoelectron Spectroscopic and dissolution kinetics studies. *J. Colloid. Interface. Sci.*, 164: 333-344.
- Forster, S., Glud, R.N., Gundersen, J.K. and Huettel, M., 1999. In situ Study of Bromide Tracer and Oxygen Flux in Coastal Sediments. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 49: 813-827.
- Förstner, U. and Wittmann, G.T.W., 1981. Metal pollution in the aquatic environment (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo).
- Förstner, U., 1987. Ecological effects of in-situ sediment contaminants (Thomas, R.L. et al. eds. Dr Junk W. Publ. Dordrecht), 221-246.
- Förstner, U., 1993. Metal speciation – General concepts and applications. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 5-23.
- Francis, C.W. and Brinkley, F.S., 1976. Preferential adsorption of ^{137}Cs to micaceous minerals in contaminated freshwater sediment. *Nature*, 260: 511-513.
- Frimmel, F.H., and Huber, L., 1996. Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases. *Environ. Int.*, 22: 507-517.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B. and Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the Eastern Equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 1075-1090.
- Fronzl, C., 1970. Scandium. In *Handbook of Geochemistry*. Wedepohl, K.H. (ed). Springer-Verlag, Berlin.
- Fuller, C.C., van Geen, A., Baskaran, M. and Anima, R., 1999. Sediment chronology in San Francisco Bay, California, defined by ^{210}Pb , ^{234}Th , ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$. *Mar. Chem.*, 64: 7-27.
- Fuller, C.C. and Harvey, J.R., 2000. Reactive uptake of trace metals in the hyporheic zone of a minig-contaminated stream, Pinal Creek, Arizona. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 1150-1155.
- Furrer, G. and Wehrli, B., 1996. Microbial reactions, chemical speciation, and multicomponent diffusion in porewaters of a eutrophic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 2333-2346.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J. and Négrel, P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chem. Geol.*, 142: 141-173.
- Gaillardet, J., Dupré, B. and Allègre, C.J., 1999. Geochemistry of large river suspended sediments: Silicate weathering or recycling tracer? *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 4037-4051.
- Galán, E., Gómez-Ariza, J.L., González, I., Fernández-Caliani, J.C., Morales, E. and Giraldez, I., 2003. Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Appl. Geochem.*, 18: 409-421.
- Galloway, J.N., Thornton, J.D., Norton, S.A, Volchok, H.L. and McLean, R.A.N., 1982. Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment. *Atmos. Environ.*, 16: 1677-1700.
- Gardener, J., 1976. Complexation of trace metals by EDTA in natural waters. *Wat. Res.*, 10: 507-514.
- Gardner, W.D., 1980. Field assessment of particle trap: a laboratory evaluation. *J. Mar. Res.*, 38:17-39.

- Garrels, R.M. and Mackenzie, F.T., 1971. *Evolution of sedimentary rocks*. Norton, W.W. (Ed), New York, 397 pp.
- Gendron, A., Silverberg, N., Sundby, B. and Lebel, J., 1986. Early diagenesis of cadmium and cobalt in sediments of the Laurentian Trough. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 741-747.
- Gibbs, R.J., 1973. Mechanism of metal transport in rivers. *Science*, 180: 274-280.
- Gibbs, R.J., 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 88: 829-843.
- Gleyses, C., Tellier, S. and Astruc, M., 2002. In Single and sequential extraction procedures for soil and sediment partitioning analysis. Quevauviller, Ph. (ed.), RSC, Cambridge, UK.
- Goldish, S.S., 1938. A study of rock weathering. *J. Geol.*, 46: 17-58.
- Goldstein, S.J. and Jacobsen, S.B., 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 89: 35-47.
- Gómez-Ariza, J.L., Morales, E., Giráldez, I., and Sánchez-Rodas, D., 2001. Sample treatment and Storage in Speciation Analysis. In *Trace Element Speciation for Environment, Food and Health*. Ebdon, L., Pitts, L., Cornelis, R., Crews, H., Donard, O.F.X. and Quevauviller, Ph. (eds). Royal Society of chemistry, Cambridge, pp. 51-80.
- Gommy, C., 1997. Optimisation d'un schéma de spéciation des métaux Pb, Zn, Cd et Cu: Application à des sols pollués du Nord de la France. Thèse, Univ. De Technologie de Compiègne, France.
- Gosselin, D.C., Smith, M.R., Lepel, E.A. and Laul, J.C., 1992. Rare earth elements in chloride rich groundwater, Palo Duro Basin, Texas, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 1495-1505.
- Gran, G., 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *The analyst*, 77:661-671.
- Grasshoff, K., 1964. Zur Bestimmung von Nitrat in Meer-und Trinkwasser. *Kieler Meeresforsch*, 20: 5-11.
- Green, S.A., Morel, F.M.M. and Blough, N.V., 1992. Investigation for the electrostatic properties of humic substances by fluorescence quenching. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 294-302.
- Greenfield, S., McGeachin, H. and Smith, P.B., 1976. Nebulization effects with acid solutions in i.c.p. spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 84: 67-78.
- Greiner, I., 1997. Analyse de la variabilité fonctionnelle de la plaine alluviale de la Seine et modélisation des transferts de nitrates. Ph.D. thesis, Univ. Paris VI, 241 pp.
- Grousset, F.E., Jouanneau, J.M., Castaing, P., Lavaux, G. and Latouche, C., 1998. A 70 year record of contamination from industrial activity along the Garonne River and its tributaries (SW France). *Est. Coast. Shelf Sci.*, 48: 401-414.
- Guéguen, C. and Dominik, J., 2003. Partitioning of trace metals between particulate, colloidal and truly dissolved fractions in a polluted river: the Upper Vistula River (Poland). *Appl. Geochem.*, 18: 457-470.
- Gundersen, P. and Steinnes, E., 2003. Influence of pH and TOC concentration on Cu, Zn, Cd, and Al speciation in rivers. *Wat. Res.*, 37: 307-318.
- Guo, L. and Santschi, P.H., 1997. Isotopic and elemental characterization of colloidal organic matter from Chesapeake Bay and Galveston Bay. *Mar. Chem.*, 59: 1-15.
- Gupta, S.K. and Chen K.Y., 1975. Partitioning of trace elements in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environ. Lett.*, 10: 129-158.

- Gupta, S.K. and Aten, C., 1993. Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 25-46.
- Hakanson, L. and Jansson, M., 1983. *Principles of lakes sedimentology*. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 317 pp.
- Hall, P.O.J. and Aller, R.C., 1992. Rapid, small-volume flow injection analysis for ΣCO_2 and NH_4^+ in marine and fresh waters. *Limnol. Oceanogr.*, 37: 1113-1119.
- Hamilton-Taylor, J., Kelly, M., Titley, J. and Turner, D.R., 1993. Particulate-solution behaviour of plutonium in an estuarine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 3367-3381.
- Harrington, J.M., Laforce, M.J., Rember, W.C., Fendorf, S.E. and Rosenzweig, R.F., 1998. Phase associations and mobilization of iron and trace elements in Coeur d'Alene Lake, Idaho. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 650-656.
- Hart, B.T., Douglas, B.B., Beckett, R., Put, A. and Grieken, R.E., 1993. Characterization of suspended particulate matter in the Magela Creek system, Northern Australia. *Hydrol. Processes*, 7: 105-118.
- Hem, J.D. and Lind, C.J., 1983. Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 2037-2046.
- Hering, J.G. and Morel, F.M.M., 1990. Kinetics of trace metal complexation: Ligand-exchange reactions. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 1469-1478.
- Hetland, S., Martinsen, I., Radzuk, B. and Thomassen, Y., 1991. Species analysis of inorganic compounds in workroom air by atomic spectroscopy. *Anal. Sci.*, 7: 1029-1032.
- Hochella, M.F., Moore, J.N., Golla, U. and Putnis, A., 1999. A TEM study of samples from acid drainage systems: Metal-mineral association with implications for transport. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 3395-3406.
- Hofmann, A.W., 1988. Chemical differentiation of the earth: the relationship between mantle, continental crust and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 90: 297-314.
- Holm-Hansen, O. and Riemann, B., 1978. Chlorophyll *a* determination: improvement in methodology. *Oikos*, 30: 438-447.
- Holland, H.D., 1978. *The chemistry of the Atmosphere and Oceans*. Wiley, New York.
- Honeyman, B.D. and Santschi, P.H., 1988. Metals in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 862-871.
- Horowitz, A.J., Elrick, K.A. and Colberg, M., 1992. The effect of membrane filtration artifacts on dissolved trace element concentrations. *Water Res.*, 26: 753-763.
- Houba, V.G.J., Lexmond, Th.M. and Novozamsky, I., 1996. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability. *Sci. Tot. Env.*, 173: 21-28.
- House, W.A., 2003. Geochemical cycling of phosphorus in rivers. *Appl. Geochem.*, 18: 739-748.
- Huerta-Diaz, M.A. and Morse, J.W., 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar. Chem.*, 29: 119-144.
- Huerta-Diaz, M.A. and Morse, J.W., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 2681-2702.
- Huerta-Diaz, M.A., Tessier, A. and Carignan, R., 1998. Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Appl. Geochem.*, 13: 213-233.

- Hulth, S., Aller, R.C. and Gibert, F., 1999. Coupled anoxic nitrification/manganese reduction in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 49-66.
- Hulthe, G., Hulth, S. and Hall P.O.J., 1998. Effect of oxygen on degradation rate of refractory and labile organic matter in continental margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 1319-1328.
- Hurley, J.P., Shafer, M.M., Cowell, S.E., Overdier, J.T., Hughes, P.E. and Armstrong, D.E., 1996. Trace metal assessment of Lake Michigan tributaries using low-level techniques. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 2093-2098.
- Hurtgen, M.T., Lyons, T.W., Ingall, E.D. and Cruse, A.M., 1999. Anomalous enrichments of iron monosulfide in euxinic marine sediments and the role of H₂S in iron sulfide transformations: Examples from Effingham Inlet, the Orca Basin and the Black Sea. *Am. J. Sci.*, 299: 556-588.
- Hyacinthe, C., Anschutz, P., Carbonel, P., Jouanneau, J.-M. and Jorissen, F.J., 2001. Early diagenetic processes in the muddy sediments of the Bay of Biscay. *Mar. Geol.*, 177: 111-128.
- Igarashi, T., Hataya, R. and Oyama, T., 2003. Estimation of pyrite oxidation rate by sulfate ion discharged from a catchment. *J. Geochem. Explor.*, 77: 151-165.
- Israelachvili, J., 1997. *Intermolecular and surface forces*, 2nd ed. Academic Press: New York.
- Jacobs, L. and Emerson, S., 1982. Trace metal solubility in an anoxic fjord. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 60: 237-252.
- Jeandel, C., Caisso, M. and Minster, J.F., 1987. Vanadium behaviour in the global ocean and in the mediterranean sea. *Mar. Chem.*, 21: 51-74.
- Jenne, E.A., 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In *Trace Inorganics in water*. Baker, R.A. (ed), ACS Publication # 73, Washington, pp. 337-387.
- Jenne, E.A., 1995. Metal adsorption onto and desorption from sediments, 2. Artifact effects. *Mar. Freshwater Res.*, 46: 1-18.
- Johannesson, K.H., Berry Lyons, W., Yelken, M.A., Gaudette, H.E. and Stetzenbach, K.J., 1996. Geochemistry of the rare-earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: Complexation behavior and middle rare-earth element enrichments. *Chem. Geol.*, 133: 125-144.
- Johnson, T.C., 1984. Sedimentation in large lakes. *Ann. Rev. Earth. Planet. Sci.*, 12: 179-204.
- Johnson, R.H., Blowes, D.W., Robertson, W.D. and Lambor, J.L., 2000. The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. *J. Contam. Hydrol.*, 41: 49-80.
- Jones, R.I., Shaw, P.J. and De Haan, H., 1993. Effects of dissolved humic substances on the speciation of iron and phosphate at different pH and ionic strength. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 1052-1059.
- Jouanneau, J.M., Castaing, P., Grousset, F., Buat-Ménard, P. et Pedemay, P., 1999. Enregistrement sédimentaire et chronologie (¹³⁷Cs) d'une contamination en cadmium dans l'estuaire de la Gironde (France). *C. R. Acad. Sci.*, 329 : 265-270.
- Jozereau, C., 1997. La production de zinc dans la vallée du Lot depuis le 19ième siècle: conséquences sur l'environnement. Rapport de Maîtrise, 21 pp.
- Karim, A. and Veizer, J., 2000. Weathering processes in the Indus River Basin : implications from riverine carbon, sulfur, oxygen, and strontium isotopes. *Chem. Geol.*, 170: 153-177.
- Karthikeyan, K.G., Elliott, H.A. and Cannon, F.S., 1997. Adsorption and coprecipitation of copper with hydrous oxides of iron and aluminum. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2721-2725.

- Kennedy, V.H., Sanchez, A.L., Oughton, D.H. and Rowland, A.P., 1997. Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. *Analyst*, 122: 89-100.
- Kersten, M. and Förstner, U., 1986. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Sci. Technol.*, 18: 121-130.
- Kersten, M. and Förstner, U., 1987. Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy metals – implications for the study of early diagenetic processes. *Mar. Chem.*, 22: 299-312.
- Kheboian, C. and Bauer, F., 1987. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.*, 59: 1417-1423.
- Kimball, B.A., Callender, E. and Axtmann, E.V., 1995. Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, U.S.A. *Appl. Geochem.*, 10: 285-306.
- Klinkhammer, G.P., Heggie, D.T. and Graham, D.W., 1980. Early diagenesis in sediments from the Eastern Equatorial Pacific. II. Pore water metal results. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 49: 81-101.
- Klinkhammer, G.P. and Palmer, M.R., 1991. Uranium in the oceans: where it goes and why. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 1799-1806.
- Kostka, J.E. and Luther III, G.W., 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 1701-1710.
- Kozelka, P.B. and Bruland, K.W., 1998. Chemical speciation of dissolved Cu, Zn, Cd, Pb in Narragansett Bay, Rhode Island. *Mar. Chem.*, 68: 267-282.
- Laberty, C. and Navrotsky, A., 1998. Energetics of stable and metastable low-temperature iron oxides and oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 2905-2913.
- Lacal, J., Pilar da Silva, M., García, R., Sevilla, T.M., Procopio, J.R. and Hernández, L., 2003. Study of fractionation and potential mobility of metal in sludge from pyrite mining and affected river sediments: changes in mobility over time and use of artificial ageing as a tool in environmental impact assessment. *Environ. Poll.*, 124: 291-305.
- Laforce, M.J., Fendorf, S.E., Li, G. and Rosenzweig, R.F., 1999. Redistribution of trace elements from contaminated sediments of Lale Coeur d'Alene during oxygenation. *J. Environ. Qual.*, 28: 1195-1200.
- Langmuir, D., 1978. Uranium solution-mineral equilibrium at a low temperature with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 4639-4652.
- Langmuir, D., 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.
- Langston, W.J., Burt, G.R. and Pope, N.D., 1999. Bioavailability of metals in sediments of the Dogger Bank (central North Sea): a mesocosm study. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 48: 519-540.
- Lapaquellerie, Y., Jouanneau, J.M., Maillet, N. and Latouche, C., 1995. Cadmium pollution in sediments of the Lot River (France). Estimate of the mass of cadmium. *Environ. Technol.*, 16: 1145-1154.
- Latouche, C., 1988. Cadmium pollution in the Gironde estuary. *Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine, Bordeaux*, 44 : 15-21.
- Latouche, C., 1992. La pollution par le cadmium des huitres sauvages de l'Estuaire de la Gironde. Origine. Mécanismes responsables de la fixation du cadmium. *Ichthyophysiol Acta*, 15: 139-152.
- Latouche, C., Jouanneau, J.M., Maillet, N. et Lapaquellerie, Y., 1992. Evaluation du Cd stocké dans les sédiments fins de la zone aval du Bassin du Lot. Etude de son éventuelle remobilisation. Rapport de l'Entente Interdépartementale pour l'Aménagement hydraulique et pour le développement touristique du bassin du Lot, 115p.

- Lead, J.R., Hamilton-Taylor, J. and Davison, W., 1998. The effect of sequential extractions of suspended particulate matter on trace metal sorption and microbial cell stability. *Sci. Tot. Environ.*, 209: 193-199.
- Lee, G., Bigham, J.M. and Faure, G., 2002. Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Appl. Geochem.*, 17: 569-581.
- Leleyter, L., Probst, J.L., Depetris, P., Haida, S., Mortatti, J., Rouault, R. and Samuel, J., 1999. Distribution des terres rares dans les sédiments fluviaux: fractionnement entre les phases labiles et résiduelles. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des planètes*. 329: 45-52.
- Lenhart, J.J. and Honeyman, B.D., 1999. Reactions at the solid/solution interface-Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 2891-2901.
- Lin, Z. and Herbert Jr., R.B., 1997. Heavy metal retention in secondary precipitates from a mine rock dump and underlying soil, Dalarna, Sweden. *Environ. Geol.*, 33: 1-12.
- Lindsay, W.L., 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. Wiley, New York.
- Lion, L.W., Altmann, R.S. and Leckie, J.O., 1982. Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: evaluation of contributions of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol.*, 16: 660-666.
- Lofts, S. and Tipping, E., 1998. An assemblage model for cation binding by natural particulate matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 2609-2625.
- López-Sánchez, J.F., Rubio, R. and Rauret, G., 1993. Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 113-121
- Lorenzen, C.J., 1967. Determination of chlorophyll and pheophytin: spectrophotometric equations. *Limnol. Oceanogr.*, 12: 343-346.
- Loring, D.H. and Rantala, R.T.T., 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Sci. Rev.*, 32: 235-283.
- Loughnan, F.C., 1969. *Chemical Weathering on the Silicate Minerals*. Elsevier.
- Lovley, D.R., 1991. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiol. Rev.*, 55: 259-289.
- Lovley, D.R., Phillips, E.J.P., Gorby, Y.A. and Landa, E.R., 1991. Microbial uranium reduction. *Nature*, 350: 413-416.
- Lovley, D.R. and Phillips, E.J.P., 1992. Reduction of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Appl. Environ. Microbiol.* 58: 850-856.
- Lovley, D.R., 1993. Dissimilatory metal reduction. *Annu. Rev. Microbiol.*, 47: 263-290.
- Lovley, D.R. and Woodward, J.C., 1996. Mechanisms for chelator stimulation of microbial Fe(III)-oxide reduction. *Chem. Geol.*, 132: 19-24.
- Lun, K.R. and Edgar, D.G., 1983. Determination of the chemical forms of cadmium and silver in sediments by Zeeman effect flame atomic-absorption spectrometry. *Analyst*, 108: 918-925.
- Luoma, S.N., 1983. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms – a review. *Sci. Tot. Environ.*, 28:1-22.
- Luther III, G.W., Kostka, J.E., Church, T.M., Sulzberger, B. and Stumm, W., 1992. Seasonal iron cycling in the salt-marsh sedimentary environment: the importance of ligand complexes with Fe(II) and Fe(III) in the dissolution of Fe(III) minerals and pyrite, respectively. *Mar. Chem.*, 40: 81-103.

- Luther III, G.W., Nuzzio, D.B. and Wu, J., 1993. Speciation of manganese in Chesapeake Bay by voltammetric methods. *Anal. Chim. Acta*, 284: 473-480.
- Luther III, G.W., Sundby, B., Lewis, B.L., Brendel, P.J. and Silverberg, N., 1997. Interactions of manganese with the nitrogen cycle: Alternative pathways to dinitrogen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 4043-4052.
- Luther III, G.W., Brendel, P.J., Lewis, B.L., Sundby, B., Lefrançois, I., Silverberg, N. and Nuzzio, D.B., 1998. Simultaneous measurement of O₂, Mn, Fe, I, S(-II) in marine pore waters with a solid state voltammetric microelectrode. *Limnol. Oceanogr.*, 43: 325-333.
- Luther III, G.W., Reimers, C.E., Nuzzio, D.B. and Lovalvo, D., 1999. In-situ deployment of voltammetric, potentiometric, and amperometric microelectrodes from ROV to determine dissolved O₂, Mn, Fe, S(-II), and pH in porewaters. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 4352-4356.
- Luther III, G.W., Glazer, B.T., Hohmann, L., Popp, J.I., Taillefert, M., Rozan, T.F., Brendel, P.J., Theberge, S.M. and Nuzzio, D.B., 2001. Sulfur speciation monitored *in situ* with solid state gold amalgam voltammetric microelectrodes: polysulfides as a special case in sediments, microbial mats and hydrothermal vent waters. *J. Environ. Monit.*, 3: 61-66.
- Lydersen, E., Salbu, B., Poleo, A.B.S. and Muniz, I.P., 1991. Formation and dissolution kinetics of Al(OH)₃ (s) in synthetic freshwater solutions. *Water. Resources. Res.*, 27: 351-357.
- Lyle, M., 1983. The brown-green color transition in marine sediments: A marker of the Fe(III)-Fe(II) redox boundary. *Limnol. Oceanogr.*, 28: 1026-1033.
- Ma, Y. and Uren, N.C., 1995. Application of a new fractionation scheme for heavy metals in soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 26: 3291-3303.
- Mandernack, K.W., Post, J. and Tebo, B.M., 1995. Manganese mineral formation by bacterial spores of a marine Bacillus strain SG-1: evidence for the direct oxydation of Mn(II) to Mn(IV). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 4393-4408.
- Mantoura, R.F.C., Dickson, A. and Riley, J.P., 1978. Complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 6: 387-408.
- Marin, B., Valladon, M., Polve, M. and Monaco, A., 1997. Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metals speciation in a marine reference sediment by ICP-MS. *Anal. Chim. Acta*, 342: 91-112.
- Martin, J.-M. and Meybeck, M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.*, 7: 173-206.
- Martin, J.-M. and Whitfield, M., 1983. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In *Trace metals in sea water*. Wong, C.S., Boyle, E., Bruland, K.W., Burton, J.D. and Goldberg, E.D. (eds). New York: Plenum; pp. 265-296.
- Martin, J.-M., Nirel, P. and Thomas, A.J., 1987. Sequential extraction techniques: promises and problems. *Mar. Chem.*, 22: 313-341.
- Martin, J.M. and Dai, M.H., 1995. Significance of colloids in the biogeochemical cycling of organic carbon and trace metals in the Venice Lagoon (Italy). *Limnol. Oceanogr.*, 40: 119-131.
- Martínez, C.E. and McBride, M.B., 1998. Solubility of Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxydes. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 743-748.
- Martínez, C.E. and McBride, M.B., 1999. Dissolved and labile concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn in aged ferrihydrite-organic matter systems. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 745-750.

- Masnado, R.G., Geis, S.W. and Sonzogni, W.C., 1995. Comparative acute toxicity of a synthetic mine effluent to ceriodaphniadubia, larval fathead minnow and the fresh-water mussel anodonta-imbecilis. *Environ. Toxicol. Chem.*, 14:1913-1920.
- Massio, J.C., 1976. Facteurs d'évolution des matières en suspension minérales et organiques dans les eaux du Lot. Thèse, Univ. P. Sabatier, Toulouse, 193p.
- McCarty, D.K., Moore, J.N. and Marcus, W.A., 1998. Mineralogy and trace element association in an acid mine drainage iron oxide precipitate; comparison of selective extractions. *Appl. Geochem.*, 13: 165-176
- McGrath, D., 1996. Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soil. *Sci. Tot. Environ.*, 178: 37-44.
- McKeague, J.A. and Day, J.H., 1969. Oxalate-extractable Al as a criterion for identifying podzol B horizons. *Can. J. Soil Sci.*, 49: 161-163.
- McKnight, D.M., 1981. Chemical and biological processes controlling the response of a freshwater ecosystem to copper stress: a field study of the CuSO₄ treatment of Mill Pond Reservoir, Burlington, Massachusetts. *Limnol. Oceanogr.*, 26: 518-531.
- McKnight, D.M., Feder, G., Thurman, E.M. and Wershaw, R.L., 1983. Complexation of copper by aquatic humic substances from different environments. *Sci. Tot. Environ.*, 28: 65-76.
- McLaren, R.G. and Crawford, D.V., 1973. Studies on soils copper. II. The specific adsorption of copper in soils. *J. Soil. Sci.*, 24: 444-452.
- McLennan, S.M., Nance, W.B. and Taylor, S.R., 1980. Rare earth element-thorium correlations in sedimentary rocks, and the composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 1833-1839.
- McLennan, S.M., 1993. Weathering and Global denudation. *J. Geol.*, 101: 295-303.
- Mehra, O.P. and Jackson M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium carbonate. *Clays Clay Miner.*, 7: 317-327.
- Mester, Z., Cremisini, C., Ghiara, E. and Morabito, R., 1998. Comparison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples. *Anal. Chim. Acta*, 359: 133-142.
- Meguellati, N., Robbe, D., Marchandise, P. et Astruc, M., 1982. Intéret des minéralisations sélectives pour le suivi des pollutions métalliques associées aux sédiments. *Journal Français d'Hydrologie 13 Fasc. 3(39)* : 275-287.
- Meima, J.A. and Comans, R.N.J., 1998. Application of surface complexation/precipitation modelling to contaminant to contaminant leaching from weathered solid waste incinerator bottom ash. *Env. Sci. Tech.*, 32: 688-693.
- Meybeck, M., 1982. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *Am. J. Sci.*, 282: 401-450.
- Monna, F., Lancelot, J., Bernat, M. et Mercadier, H., 1996. Taux de sédimentation dans l'étang de Thau à partir des données géochronologiques, géochimiques et des repères stratigraphiques. *Oceanologica Acta*, 20: 627-638.
- Monterroso, C. and Macías, F., 1998. Drainage waters affected by pyrite oxidation in a coal mine in Galicia (NW Spain): Composition and mineral stability. *Sci. Tot. Environ.*, 216: 121-132.
- Morel, F.M.M. and Gschwend, P.M., 1987. The role of colloids in the partitioning of solutes in natural waters. In *Aquatic Surface Chemistry*. Stumm, W. (ed.), Wiley, New York.
- Morford, J.L. and Emerson, S., 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 1735-1752.

- Morgan, M.D., 1985. Photosynthetically elevated pH in acid waters with high nutrients content and its significance for the zooplankton community. *Hydrobiologia*, 128: 239-247.
- Morgan, M.D., Good, R.E. and Spratt, H.G., 1988. Acidic deposition impacts mediated by sulfur cycling in a coastal plain forest ecosystem. *GeoJournal*, 17: 183-187.
- Morillo, J., Usero, J. and Gracia, I., 2002. Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain). *Environ. Int.*, 28: 263-271.
- Morse, J.W., 1994. Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. *Mar. Chem.*, 46: 1-6.
- Morse, J.W., Presley, B., Taylor, R., Benoit, G. and Santschi, P.H., 1993. Trace metal chemistry of Galveston Bay: water, sediments and biota. *Mar. Environ. Res.*, 52: 245-268.
- Morse, J.W. and Luther III, G.W., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 3373-3378.
- Mossop, K.F. and Davidson, C.M., 2002. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead ; manganese and zinc in soils and sediments. *Anal. Chim. Acta*, 478: 111-118.
- Mucci, A. and Morse, J.W., 1990. Chemistry of low-temperature abiotic calcites: experimental studies on coprecipitation, stability and fractionation. *Aqua. Sci.*, 3: 217-254.
- Mucci, A., Boudreau, B. and Guignard, C., 2003. Diagenetic mobility of trace elements in sediments covered by a flash flood deposit: Mn, Fe and As. *Appl. Geochem.*, 18: 1011-1026.
- Müller, G., 1979. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seit. *Umschau*, 79: 133-149.
- Muller, F.L.L., 1996. Interactions of copper, lead and cadmium with the dissolved, colloidal and particulate components of estuarine and coastal waters. *Mar. Chem.*, 52: 245-268.
- Müller, J., Ruppert, H., Maramatsu, Y. and Schneider, J., 2000. Reservoir sediments – a witness of mining and industrial development (Malter Reservoir, eastern Erzgebirge, Germany). *Environ. Geol.*, 39: 1341-1351.
- Murray, R., Bucholtzen Brink, M., Gerlach, D., Price Russ III, G. and Jones, D., 1991. Rare Earth, major and trace elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California: Assessing REE sources to fine-grained marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 1875-1895.
- Murray, J.W., Codispoti, L.A. and Friederich, G.E., 1995. Oxidation-reduction environments: The suboxic zone of the black sea. In *Aquatic chemistry: Interfacial and Interspecies Processes*. Huang, C.P. et al. (eds); American Chemical Society. 244: 157-176.
- Myers, C.R. and Nealson, K.H., 1988. Microbial reduction of manganese oxides: Interactions with iron and sulphur. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 2727-2732.
- Naidu, R., Summer, M.E. and Harter, R.D., 1998. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview. *Environ. Geochem. Health*. 20: 5-9.
- Nakayama, E., Kuwamoto, T., Tsurubo, S. and Fujinaga, T., 1981. Chemical speciation of chromium in sea water. Part 2. Effects of manganese oxides and reducible organic materials on the redox processes of chromium. *Anal. Chim. Acta.*, 130: 401-404.
- Nance, W.B. and Taylor, S.R., 1976. Rare earth element patterns and crustal evolution – I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 1539-1551.
- Neal, C., Robson, A.J., Jeffery, H.A., Harrow, M.L., Neal, M., Smith, C.J. and Jarvie, H.P., 1997. Trace element inter-relationships for the Humble rivers: inferences for hydrological and chemical controls. *Sci. Tot. Environ.*, 194/195: 321-343.

- Nealson, K.H., Rosson, R.A. and Myers, C.R., 1989. Mechanisms of oxidation and reduction of manganese. In *Metal ions and bacteria*. Beveridge, T.J. and Doyle, R.J. (eds). Wiley, New York, pp. 383-411.
- Néel, C., Bril, H., Courtin-Nomade, A. and Dutreuil, J.-P., 2003. Factors affecting natural development of soil on 35-year-old sulphide-rich maine tailings. *Geoderma*, 11: 1-20.
- Négre, Ph., Grobois, C. and Kloppmann, W., 2000. The labile fraction of suspended matter in the Loire River (France): multi-element chemistry and isotopic (Rb–Sr and C–O) systematics. *Chem. Geol.*, 166: 271-285.
- Négre, Ph. and Roy, S., 2002. Investigating the sources of the labile fraction in the sediments from silicate-drained rocks using trace elements, and strontium and lead isotopes. *Sci. Tot. Environ.*, 298: 163-181.
- Nelson, W.O. and Campbell, P.G.C., 1991. The effects of acidification on the geochemistry of Al, Cd, Pb, and Hg in freshwater environment: A literature review. *Environ. Pollut.*, 71: 91-130.
- Nelson, C.H. and Lamothe, P.J., 1993. Heavy metals anomalies in the Tinto and Odiel River and estuary System. *Estuaries*, 16: 496-511.
- Nelson, Y.M., Lo, W., Lion, L.W., Shuler, M.L. and Ghiorse, W.C., 1995. Lead distribution in a simulated aquatic environment: effects of bacterial biofilms and iron oxide. *Water Res.*, 29: 1934-1944.
- Nelson, Y.M., Lion, L.W., Ghiorse, W.C. and Shuler, M.L., 1999a. Production of biogenic Mn oxydes by *Leptothrix discophora* S-1 in a chemically defined growth medium and evaluation of their Pb adsorption characteristics. *Appl. Environ. Microbiol.*, 65: 175-180.
- Nelson, Y.M., Lion, L.W., Shuler, M.L. and Ghiorse, W.C., 1999b. Lead binding to metal oxide and organic phases of natural aquatic biofilms. *Limnol. Oceanogr.*, 44: 1715-1729.
- Nesbitt, H.W., Markovics, G. and Price, R.C., 1980. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 1659-1666.
- Nesbitt, H.W. and Young, G.M., 1982. Early proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299: 715-717.
- Nesbitt, H.W. and Markovics, G., 1997. Weathering of granodiorite crust, long term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliclastic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 1653-1670.
- Nicholson, F.A., Alloway, B.J. and Carlton-Smith, C., 1999. Sources of heavy metals to agricultural soils in England and Wales. In *Fifth International Conference on the Biogeochemistry of Trace Metals*. Wenzel, W.W. et al. (eds), 1: 264-265.
- Nirel, P., Thomas, A.J. and Martin, J.M., 1986. A critical evaluation of sequential extraction techniques. In *Speciation of Fission and Activation Products in the environment*. Bulman, R.A. et Cooper, J.R. (eds). Elsevier, 19-26.
- Nordstrom, D.K. and Ball, J.W., 1986. The Geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters. *Science*, 232: 54-56.
- Nolting, R.F., Helder, W., de Baar, H.G.W. and Geringa, L.J.A., 1999. Contrasting behavior of trace metals in the Scheldt estuary in 1978 compared to recent years. *J. Sea Res.*, 42: 275-290.
- Nowack, B. and Sigg, L., 1996. Adsorption of EDTA and Metal–EDTA Complexes onto Goethite. *J. Coll. Interf. Sci.*, 177: 106-121.
- Nriagu, J.O., 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals. *Nature*, 279: 409-411.
- Nriagu, J.O., 1973. Solubility equilibrium constant of α -hopeite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 2357-2361.
- Nriagu, J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338: 47-49.

- Nyavor, K. and Egiebor, N.O., 1995. Control of pyrite oxidation by phosphatecoating. *Sci. Tot. Environ.*, 162: 225-237.
- O'Connor, D.J. and Connolly, J.P., 1980. the effect of concentration and adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Res.*, 14: 1517-1523.
- O'Day, P.A., Carroll, S.A. and Waychunas, G.A., 1998. Rock-Water interactions controlling Zinc, Cadmium, and Lead concentrations in surface waters and sediments, U.S. Tri-State Mining District. 1. Molecular identification using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 943-955.
- Olivié-Lauquet, G., Allard, T., Benedetti, M. and Muller, J.P., 1998. Chemical distribution of trivalent iron in riverine material from a tropical ecosystem: a quantitative EPR study. *Wat. Res.*, 33: 2726-2734.
- Orsini, L. and Bermond, A., 1993. Application of a sequential extraction procedure to calcareous soil samples: preliminary studies. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 97-108.
- Ouddane, B., Boughriet, A., Fischer, J.C. and Wartel, M., 1997. Speciation of dissolved and particulate manganese in the Seine River estuary. *Mar. Chem.*, 58: 189-201.
- Pacyna, J.M., 1986. Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 17: 33-52.
- Palanques, A., Sanchez-Cabeza, J.A., Masqué, P. and León, L., 1998. Historical record of heavy metals in a highly contaminated Mediterranean deposit : The Besòs prodelta. *Mar. Chem.*, 61: 209-217.
- Palmer, M.R. and Edmond, J.M., 1993. Uranium in river water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 4947-4955.
- Parmar, N., Warren, L.A., Roden, E.E. and Ferris, F.G., 2000. Solid phase capture of strontium by the iron reducing bacteria *Shewanella alga* strain BrY. *Chem. Geol.*, 169: 281-288.
- Patel, N., Mounier, S., Guyot, J.L., Benamou, C. and Benaim, J.Y., 1999. Fluxes of dissolved and colloidal organic carbon, along the Purus and Amazon rivers (Brazil). *Sci. Tot. Environ.*, 229: 53-64.
- Patterson, C., Settle, D., and Glover, B., 1976. Analysis of lead in polluted coastal sea-water. *Mar. Chem.*, 4: 305-319.
- Patterson, C.C. and Settle, D.M., 1987. Review of data on eolian fluxes of industrial and natural lead to the lands and seas in remote regions on a global scale. *Mar. Chem.* 22: 163-177.
- Pedersen, T.F., 1985. Early diagenesis of copper and molybdenum in mine tailings and natural sediments in the Ruppert and Holberg inlets, British Columbia. *Can. J. Earth Sci.*, 22: 1474: 1484.
- Pedersen, T.F., Vogel, J.S. and Southon, J.R., 1986. Copper and Manganese in hemipelagic sediments at 21°N, East Pacific Rise: Diagenetic contrasts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 2019-2031.
- Perdue, E.M., 1989. Effects of humic substances on metal speciation. In *Aquatic Humic Substances. Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. Suffer, I.H. and MacCarthy, P. (eds). American Chemical Society, pp. 281-295.
- Petersen, W., Wallman, K., Li, P., Schroeder, F. and Knauth, H.O., 1995. Exchange of trace elements at the sediment-water interface during early diagenetic processes. *Mar. Freshwater Res.*, 46: 19-26.
- Pettine, M., Millero, F.J. and Passino, R., 1994. Reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide in NaCl media. *Mar. Chem.*, 46: 335-344.
- Pettine, M., D'Ottone, L., Campanella, L., Millero, F.J. and Passino, R., 1998. the reduction of chromium (VI) by iron (II) in aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 1509-1519.
- Phillips, E.J., Lovley, D.R. and Roden, E.E., 1993. Composition of non-microbially reducible Fe(III) in aquatic sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, 59: 2727-2729.

- Pickering, W.F., 1986. Metal ion speciation; soils and sediments (a review). *Ore Geol. Rev.*, 1: 83-146.
- Pinheiro, J.P., Mota, A.M. and Benedetti, M.F., 2000. Effect of aluminium competition on lead and cadmium binding to humic acids at variable ionic strength. *Environ. Sci. Technol.* 34: 5137-5143.
- Piper, D.Z., 1974. Rare Earth Elements in the sedimentary cycle: A summary. *Chem. Geol.*, 14: 285-304.
- Pohl, C. and Hennings, U., 1999. The effect of redox processes on the partitioning of Cd, Pb, Cu and Mn between dissolved and particulate phases in the Baltic Sea. *Mar. Chem.*, 65: 41-53.
- Poinssot, C., Baeyens, B. and Bradbury, M., 1999. Experimental and modelling studies on caesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63 : 3217-3227.
- Postma, D., 1985. Concentration of Mn and separation from Fe in sediments—I. Kinetics and stoichiometry of the reaction between birnessite and dissolved Fe(II) at 10°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 1023-1033.
- Postma, D., 1990. Kinetics of nitrate reduction by detrital Fe(II)-silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 903-908.
- Postma, D. and Jakobsen, R., 1996. Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO₄-reduction interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 3169-3175.
- Potter, P.E., Heling, D., Shimp, M.F. and van Wie, W., 1975. Clay mineralogy of modern alluvial muds of the Mississippi river basin. *Bull. Ctr. Rech. Pau. SNPA*, 9: 353-389.
- Poulton, S.W. and Raiswell, R., 2000. Solid phase associations, oceanic fluxes and the anthropogenic perturbation of transition metals in world river particulates. *Mar. Chem.*, 72: 17-31.
- Probst, J. L., 1983. Hydrologie du bassin de la Garonne. Modèle de mélange – Bilan de l'érosion. Exportation des phosphates et des nitrates. Thèse, Univ. P. Sabatier, Toulouse, 148p.
- Probst, J. L. et Tardy, I., 1985. Fluctuations hydroclimatiques du Bassin d'Aquitaine lors des 70 dernières années. *Rev. Géol. Dynam. Géo. Phys.*, 26, fasc. 1, Paris.
- Puls, R.W., Powell, R.M., Clark, D. and Eldred, C.J., 1991. Effect of pH, solid/solution ratio, ionic strength, and organic acids on Pb and Cd sorption to Kaolinite. *Water, Soil Poll.*, 57-58: 423-430.
- Quémarais, B., Cossa, D., Rondeau, B., Pham, T.T., Gagnon, P. and Fortin, B., 1999. Sources and fluxes of mercury in the St. Lawrence River. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 840-849.
- Quevauviller, P., Ure, A., Muntau, H. and Griepink, B., 1993a. Improvement of analytical measurements within the BCR-program – Single and sequential extraction procedures applied to soil and sediments analysis. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 129-134.
- Quevauviller, P., Ure, A., Muntau, H. and Griepink, B., 1993b. Conclusions of the workshop – Single and sequential extractions in sediments and soils. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 231-235.
- Quevauviller, P., Rauret, G., Muntau, H., Ure, A.M., Rubio, R., López-Sánchez, J.F., Fiedler, H.D. and Griepink, B., 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349: 808-814.
- Quevauviller, P., 1998. *Method Performance Studies for Speciation Analysis*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Quevauviller, P., 1998. Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 1. Standardization. *Trends Anal. Chem.*, 17: 289-298.
- Quevauviller, P., 2002. Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3 : New CRMs for trace-element extractable contents. *Trends Anal. Chem.*, 21: 774-784.

- Radacovitch, O., 1995. Etude du transfert et du dépôt du matériel particulaire par le ^{210}Po et le ^{210}Pb . Application aux marges continentales du Golfe de Gascogne (NE Atlantique) et du Golfe du Lion (NW Méditerranée). Thèse, Univ. de Perpignan, 185p.
- Raiswell, R., Canfield, D.E. and Berner, R.A., 1994. A comparison of iron extraction methods for the determination of degree of pyritization and the recognition of iron-limited pyrite formation. *Chem. Geol.*, 111: 101-110.
- Raksasataya, M., Langdon, A.G. and Kim, N.D., 1996. Assessment of the extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods. *Anal. Chim. Acta*, 332: 1-14.
- Ran, Y., Fu, J.M., Sheng, G.Y., Beckett, R. and Hart, B.T., 2000. Fractionation and composition of colloidal and suspended particulate materials in rivers. *Chemosphere*, 41: 33-43.
- Randall, S.R., Sherman, D.M., Ragnasdottir, K.V. and Collins, C.R., 1999. The mechanism of cadmium complexation on iron oxyhydroxide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 19/20: 2971-2987.
- Rapin, F., Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Carignan, R., 1986. Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. *Environ. Sci. Technol.*, 20: 836-840.
- Rauret, G., Rubio, R., López-Sánchez, J.F. and Casassas, E., 1989a. Specific procedure for metal solid speciation in heavily polluted river sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 35: 89-100.
- Rauret, G., Rubio, R. and López-Sánchez, J.F., 1989b. Optimization of Tessier procedure for metal solid speciation in river sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 36: 69-83.
- Rauret, G., 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46: 449-455.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H. and Richards, F.A., 1963. The influence of organisms on the composition of seawater. In *The Sea*, 2. Hill, M.N. (ed); Wiley Interscience, New York; pp. 26-77.
- Reichardt, W., 1998. Ecotoxicity of certain heavy metals affecting bacteria-mediated biogeochemical pathways in sediments. In *Sediments and Toxic Substances*. Calmano, W. and Förstner, U. (eds); pp. 159-178.
- Ribeiro, A.B. and Mexia, J.T., 1997. A dynamic model for the electrokinetic removal of copper from a polluted soil. *J. Hazard. Mater.*, 56: 257-271.
- Richard, F.C. and Bourg, C.M., 1991. Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Res.*, 25: 807-816.
- Rickard, D., 1997. Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 115-134.
- Rickard, D. and Luther III, G.W., 1997. Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 135-147.
- Riley, J.P. and Chester, R., 1971. *Introduction to Marine Chemistry*. Academic Press, New York, 465 pp.
- Ritchie, J.C. and Mc Henry, J.R., 1990. Application of radioactive fallout cesium 137 for measuring soil erosion and sediment accumulation rates and patterns: a review. *J. Environ. Qual.*, 19: 215-233.
- Ritsema, C.J. and Groenenberg, J.E., 1993. Pyrite oxidation, carbonates weathering, and gypsum formation in a drained potential acid sulphate soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57: 968-976.
- Robert, S., Blanc, G., Lavaux, G., Schäfer, Y. and Abril, G., 2003. Metal mobilization in the Gironde Estuary (France): The role of the soft mud layer in the Maximum Turbidity Zone. *Mar. Chem.* (sous presse).
- Robinson, G.D., 1993. Major element chemistry and micromorphology of Mn-oxides coatings on stream alluvium. *Appl. Geochem.*, 8: 633-642.

- Rose, S. and Elliott, W.C., 2000. The effects of pH regulation upon the release of sulphate from ferric precipitates formed in acid mine drainage. *Appl. Geochem.*, 15: 27-34.
- Rosenberg, E. and Ariese, F., 2001. Quality control in speciation analysis. In Trace element speciation for environment, food and health. Ebdon, L., Pitts, L., Cornelis, R., Crews, H., Donard, O.F.X. and Quevauviller, Ph. (eds), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Rosenthal, Y., Lam, P., Boyle, E.A. and Thomson, J., 1995. Authigenic cadmium enrichments in suboxic sediments: Precipitation and postdepositional mobility. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 132: 99-111.
- Roy, S., Gaillardet, J. and Allègre, C.J., 1999. Geochemistry of dissolved and suspended load of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 1277-1292.
- Rozan, T.F. and Benoit, G., 1999. Geochemical factors controlling free Cu ion concentrations in river water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 3311-3319.
- Rullkötter, J., 2000. Organic matter: The driving force for early diagenesis. In *Marine Geochemistry*. Schultz, H.D. and Zabel, M. (eds). Springer-Verlag, Berlin, 455 pp.
- Salomons, W. and Förstner, U., 1980. Trace Metal Analysis on Polluted Sediments. Part II: Evaluation of Environmental Impact. *Environ. Technol. Lett.*, 1: 506-517.
- Salomons, W. and Förstner, U., 1984. Metals in the hydrocycle (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo).
- Salomons, W., 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *J. Geochem. Explor.*, 52: 5-23.
- Salwan, J.J. and Murray, J.W., 1983. Trace metal remobilization in the interstitial waters of red clay and hemipelagic sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 64: 213-230.
- Samuel, J., Rouault, R. et Besnus, Y., 1985. Analyse multiélémentaire standardisée des matériaux géologiques en spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif. *Analyses*, 13: 312-317.
- Santschi, P.H., Amdurer, M., Adler, D., O'Hara P., Li Y.H. and Doering P., 1987. Relative mobility of radioactive trace elements across the sediment-water interface in the MERL model ecosystems of the Narragansett Bay. *J. Mar. Res.*, 45: 1007-1048.
- Santschi, P.H., Lenhart, J.J. and Honeyman, B.D., 1997. Heterogeneous processes affecting trace contaminant distribution in estuaries: the role of natural organic matter. *Mar. Chem.*, 58: 99-125.
- Sass, B.M. and Rai, D., 1987. Solubility of amorphous chromium(III)iron(III) hydroxide solid solutions. *Inorg. Chem.*, 26: 2228-2232.
- Sawlan, J.J. and Murray, J.W., 1983. Trace metal remobilization in the interstitial waters of red clay and hemipelagic marine sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 64: 213-230.
- Sayles, F.L. and Curry, W.B., 1988. $\delta^{13}\text{C}$, TCO_2 and the metabolism of organic carbon in deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 2963-2978.
- Schäfer, J. and 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.
- Schäfer, J., Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Maneux, E. and Etcheber, H., 2002. Ten-year observation of the Gironde tributary fluvial system: fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium. *Mar. Chem.*, 79: 229-242.
- Schemel, L.E., Kimball, B.A. and Bencala, K.E., 2000. Colloid formation and metal transport through two mixing zones affected by acid mine drainage near Silverton, Colorado. *Appl. Geochem.* 15: 1003-1018.

- Scheuhammer, A.M., 1991. Acidification-related changes in the biogeochemistry and ecotoxicology of mercury, cadmium, lead, and aluminum: Overview. *Environ. Pollut.*, 71: 87-90.
- Schulz, H.D., Dahmke, A., Schnizel, U., Wallmann, K. and Zabel, M., 1994. Early diagenetic processes, fluxes and reaction rates in sediments of the South Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 2041-2060.
- Schwertman, U and Cornell, R.M., 1991. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. VCH.
- Sedlack, D.L. and Chan, P.G., 1997. Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 2185-2192.
- Shafer, M.M., Overdier, J.T., Hurley, J.P., Armstrong, D., Webb, D., 1997. The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metal in two contrasting Wisconsin watersheds (U.S.A.). *Chem. Geol.*, 136: 71-97.
- Shafer, M.M., Overdier, J.T., Phillips, H., Webb, D., Sullivan, J.R. and Armstrong, D.E., 1999. Trace metals levels and partitioning in Wisconsin Rivers. *Wat. Air Soil Poll.*, 110: 273-311.
- Sharma, A. and Rajamani, V., 2000. Weathering of gneissic rocks in the upper reaches of Cauvery river, south India: Implications to neotectonics of the region. *Chem. Geol.*, 166: 203-223.
- Sharp, J.H., 1993. The dissolved organic carbon controversy: an update. *Oceanography*, 6: 45-50.
- Shaw, T.J., Gieskes, J.M. and Jahnke, R.A., 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 1233-1246.
- Shen Xi-En and Chen Qi-Lan, 1983. Effect of a small amount of phosphoric acid in inductively coupled plasma atomic spectroscopy. *Spectrochim. Acta B*, 38: 115-121.
- Shiller, A.M., 1985. Dissolved zinc in rivers. *Nature*, 317: 49-52.
- Shiller, A.M. and Boyle, E.A., 1987. Variability of dissolved trace metals in the Mississippi River. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 3273-3277.
- Shiller, A.M., 1997. Dissolved trace elements in the Mississippi River: seasonal, interannual, and decadal variability. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 4321-4330.
- Sholkovitz, E.R. and Elderfield, H., 1988. The cycling of dissolved rare-earth elements in Chesapeake Bay. *Global Geochem. Cycles*, 2: 157-176.
- Sholkovitz, E.R., 1992. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 114: 77-84.
- Sholkovitz, E.R., 1995. The aquatic geochemistry of the rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquat. Geochem.*, 1: 1-43.
- Shuman, L.M., 1983. Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47: 656-660.
- Simpson, S.L., Apte, S.C. and Batley, G.E., 1998. Effect of short-term resuspension events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 620-625.
- Skrabal, S.A., Donat, J.R. and Burdige, D.J., 1997. Fluxes of copper-complexing ligands from estuarine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 42: 992-996.
- Slaveck, J., Wold, J. and Pickering, W.F., 1982. Extraction of metal ions associated with humic acids. *Talanta*, 29: 743-750.

- Small, T.D, Warren, L.A., Roden, E.E. and Ferris, F.G., 1999. Sorption of strontium by bacteria, Fe(III) oxide and bacteria-Fe(III) oxide composites. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 4465-4470.
- Smith, J.N. and Walton, A., 1979. Sediment accumulation rates and geochronologies measured in the Saguenay fjord using the Pb-210 dating method. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 225-240.
- Smith, J.N. and Ellis, K.M., 1982. Transport mechanism for Pb-210, Cs-137 and Pu fallout radionuclides through fluvial-marine systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 941-954.
- Smith, J.T., Comans, R.N.J., Beresford, N.A., Wright, S.M., Howard, B.J. and Camplins, W.C., 2000. Chernobyl's legacy in food and water. *Nature*, 405:141.
- Sørensen, J., Jørgensen, B.B., Colley, S., Hydes, D.J., Thomson, J. and Wilson, T.R.S., 1987. Depth localization of denitrification in a deep-sea sediment from the Madeira Abyssal Plain. *Limnol. Oceanogr.*, 32: 758-762.
- Stallard, R.F., 1988. Weathering and erosion in the humid tropics. In *Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles*. Lerman, A. and Meybeck, M. (eds), Kluwer, pp. 225-246.
- Steinmann, M. and Stille, P., 1997. Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematics in a heavy metal contaminated soil. *Appl. Geochem.*, 12: 607-624.
- Steinmann, P. and Shotk, W., 1997. Geochemistry, mineralogy, and geochemical mass balance on major elements in two peat bog profiles (Jura Mountains, Switzerland). *Chem. Geol.*, 138: 25-53.
- Sterckeman, T., Gomez, A. and Ciesielsky, H., 1996. Soil and waste analysis for environmental risk assessment in France. *Sci. Tot. Environ.*, 173: 63-69.
- Sterling, M.S., Ashley, K.I. and Bautista, A.B., 2000. Slow release fertilizer for rehabilitating oligotrophic streams: a physical characterization. *Water Qual. Res. J. Canada*, 35: 73-94.
- Strickland, J.D.H. and Parsons T.R., 1972. A practical handbook of sea water analysis. *Bull. Fish. Res. Bd. Can.*, 167, 311 p.
- Stucki, J.R., Komadel, P. and Wilkinson, H.T., 1987. Microbial reduction of structural Iron(III) in smectites. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 51: 1663-1665.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1996. *Aquatic chemistry*. 3rd ed. John Wiley and sons, Inc., New York; 1022 pp.
- Sullivan, A.B. and Drever, J.I., 2001. Spatiotemporal variability in stream chemistry in a high-elevation catchment affected by mine drainage. *J. Hydrol.*, 252: 237-250.
- Sunby, B. and Silverberg, N., 1985. Manganese fluxes in the benthic boundary layer. *Limnol. Oceanogr.*, 37: 1129-1145.
- Suriya, B. and Branica, M., 1995. Distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in carbonate sediments from the Krka River estuary obtained by sequential extraction. *Sci. Tot. Environ.*, 170: 101-118.
- Swaine, D.J., 1990. *Trace Elements in Coal*. Butterworth, London, 278 pp.
- Szefer, P., Glasby, G.P., Pempkowiak, J. and Kaliszan, R., 1995. Extraction studies of heavy metal pollutants in surficial sediments from the Southern Baltic Sea off Poland. *Chem. Geol.*, 120: 111-126.
- Tack, F.M.G. and Verloo, M.G., 1996. Impact of single reagent extraction using NH₄OAc-EDTA on the solid phase distribution of metals in a contaminated dredged sediment. *Sci. Tot. Environ.*, 178: 29-36.
- Tack, F.M.G., Vossius, H.A.H. and Verloo, M.G., 1996. A comparison between sediment metal fractions, obtained from sequential extraction and estimated from single samples. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 63: 61-66.

- Taillefert, M., 2000. Speciation, reactivity, and cycling of Fe and Pb in a meromictic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64 : 169-183.
- Taillefert, M., Bono, A.B. and Luther III, G.W., 2000. Reactivity of freshly formed Fe(III) in synthetic solutions and (pore)waters: Voltametric evidence of an aging process. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2169-2177.
- Taillefert, M., Rozan, T.F., Glazer, B.T., Herszage, J., Trouwborst, R.E. and Luther III, G.W., 2002. Seasonal variations of soluble organic-Fe(III) in sediment porewaters as revealed by voltametric microelectrodes. In *Environmental electrochemistry – Analysis of trace elements biogeochemistry*. Taillefer, M. and Rozan, T.F. (eds). American Chemical Society.
- Talbot, R.W., Andreae, M.O., Andreae, T.W and Harriss, R.C., 1988. Regional aerosol chemistry of the Amazon Basin during the dry season. *J. Geophys. Res.*, 93: 1499-1508.
- Tamura, H., Katayama, N. and Furuichi, R., 1996. Modeling of ion-exchange reactions on metal oxides with the Frumkin Isotherm. 1. Acid-base and charge characteristics of MnO₂, TiO₂, Fe₃O₄, and Al₂O₃ surfaces and adsorption affinity of alkali metal ions. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 1198-1204.
- Tang, D., Warnken, K.W. and Santschi, P.H., 2002. Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Galveston Bay waters. *Mar. Chem.*, 78: 29-45.
- Tanizaki, Y., Shimokawa, T. and Nakamura, M., 1992. Physicochemical speciation of trace elements in river waters by size fractionation. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 1433-1444.
- Taunton, A.E., Welch, S.A and Banfield, J.F., 2000. Geomicrobiological controls on light rare earth element, Y and Ba distributions during granite weathering and soil formation. *J. Alloys Comp.*, 303-304: 30-36.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, London, 312 pp.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1988: The significance of the Rare Earths in Geochemistry and Cosmochemistry. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Gschneider Jr., K.A. and Eyring, L. (eds). Elsevier Science Publishers B.V., 11: 485-578.
- Temple, K.L. and Colmer, A.R., 1951. The autotrophic oxidation of iron by a new bacterium: *Thiobacillus ferrooxidans*. *J. Bacteriol.*, 62: 605-611.
- Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.-G., Muntau, H. and van Leeuwen, H.P., 2000. IUPAC guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of trace elements. *Pure Appl. Chem.*, 72: 72-143.
- ten Hulscher, T.E.M., Mol, G.A.J. and Luers, F., 1992. Release of metals from polluted sediments in a shallow lake; quantifying resuspension. In *Sediment/water interactions*; Proceedings of the Fifth International Symposium; Hart, B.T. and Sly, P.G. (Eds). *Hydrobiologia*, 235/236: 97-105.
- Terashima, S. and Tanigushi, M., 1998. Mineralogical associations of arsenic and antimony in thirty five geochemical reference materials by sequential extraction with hydride generation and atomic absorption spectrometry. *Geostand. Newslett.*, 22:103-112.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51: 844-851.
- Tessier, A. and Campbell, P.G.C., 1987. Partitioning of trace metals in sediments: relationships with bioavailability. *Hydrobiologia*, 149: 43-52.
- Tessier, A. and Campbell, P.G.C., 1988. Partitioning of trace metals in sediment. In *Metals Speciation : Theory, Analysis and Application*. Kramer, J.R. et Allen, H.E. (eds) ; Lewis Publishers, Inc., 183-453.
- Tessier, A. and Campbell, P.G.C., 1991. Comments on " Pitfalls of sequential extractions" by Nirel, M.V. and Morel, F.M.M. *Wat. Res.*, 24: 1055-1056 (1990). *Wat. Res.*, 25: 115-117.

- Tessier, A., 1993. Sorption of trace elements on natural particles in oxic environments. In *Environmental Particles*, 2: 425-453. Buffle, J.R. and van Leeuwen, H.P. (eds), Lewis Publishers.
- Tessier, A., Fortin, D., Belzile, N., DeVitre, R.R. and Leppard, G.G., 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 387-404.
- Theberge, S.M., and Luther, G.W. III, 1997. Determination of the electrochemical properties of a soluble aquaous FeS species present in sulfidic solutions. *Aquatic Geochem.*, 3: 191-212.
- Thomas, R.P., Ure, A.M., Davidson, C.M., Littlejohn, D., Rauret, G., Rubio, R. and Lopez-Sanches, J.F., 1994. Three stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Anal. Chim. Acta*, 286: 423-429.
- Thomson, J., Wallace, H.E., Colley, S. and Toole, J., 1990. Authigenic uranium in Atlantic sediments of the last glacial stage—a diagenetic phenomenon. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 98: 222-232.
- Tipping, E., 1986. Some aspects of the interactions between particulate oxides and aquatic humic substances. *Mar. Chem.*, 18: 161-169.
- Tipping, E. and Hurley, M.A., 1992. An unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 3637-3641.
- Tipping, E., 1994. WHAM; a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/ electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Comput. Geosci.*, 20: 973-1023.
- Tourenq, J.N., Capblancq, J. and Casanova, H., 1978. Bassin versant et hydrologie de la rivière Lot. *Annls Limnol.*, 14: 9-23.
- Towner, J.V., 1985. Studies of chemical extraction techniques used for elucidating the partitioning of trace metals in sediments. Thesis, Liverpool University.
- Tramontano, J.M. Jr. and Bohlen, W.F., 1984. The nutrient and trace metal geochemistry of a dredge plume. *Estuar. Coast Shelf Sci.*, 18: 385-401.
- Tricca, A., Stille, P., Steinmann, M., Kiefel, B., Samuel, J. and Eikenberg, J., 1999. Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater. *Chem. Geol.*, 160: 139-158.
- Trivedi, P. and Axe, L., 2000. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2215-2223.
- Turekian, K.K. and Scott, M.R., 1967. Concentrations of Cr, Ag, Mo, Ni, Co and Mn in suspended material in streams. *Environ. Sci. Technol.*, 1: 940-942.
- Turekian, K.K., 1977. The fate of metals in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41: 1139-1144.
- Ullrich, S.M., Ramsey, M.H. and Helios-Rybicka, E., 1999. total and exchangeable concentrations of heavy metals in soils near Bytom, an area of Pb/Zn mining and smelting in upper Silesia, Poland. *Appl. Geochem.*, 14: 187-196.
- Ure, A.M., Quevauviller, P., Muntau, H. and Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European Communities. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 135-151.
- Ure, A.M., 1996. Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *Sci. Tot. Environ.*, 178: 3-10.

- Van Benschoten, J.E., Matsumoto, M.R. and young, W.H., 1997. Evaluation and analysis of soil washing for seven lead-contaminated soils. *J. Environ. Eng.*, 123: 217-224.
- Van Den Berg, G.A., Loch, J.P.G., Van Der Heijdt, L.M. and Zwolsman, J.J.G., 1999. Mobilisation of heavy metals in contaminated sediments in the river Meuse, The Netherlands. *Wat. Air Soil Pollut.*, 166: 567-586.
- Van der Weijden, C.H. and Middelburg, J.J., 1989. Hydrochemistry of the river Rhine: Long term and seasonal variability, elemental budgets, base levels and pollution. *Wat. Res.*, 23: 1247-1266.
- Van Geen, A., Adkins, J.F., Boyle, E.A., Nelson, C.H. and Palanques, A., 1997. A 120-year record of widespread contamination from mining of the Iberian belt, *Geology*, 25: 291-294.
- Van Veen, E., Gardner, M. and Comber, S., 2001. Temporal variation of copper and zinc complexation in the Humber estuary. *J. Environ. Monit.*, 3: 322-323.
- Vermeer, A.W.P., McCulloch, J.K., van Riemsdijk, W.H. and Koopal, L.K., 1999. Metal ion adsorption to complexes of humic acid and metal oxides: deviations from additivity rule. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 3892-3897.
- Veselý, J., Majer, V., Kučera, J. and Havránek, V., 2001. Solid-water partitioning in Czech freshwaters. *Appl. Geochem.*, 16: 437-450.
- Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Schott, J., Dandurand, J.L. and Braun, J.J., 1997. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): Comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chem. Geol.*, 140: 181-206.
- Vink, J.P.M., 2002. Measurements of heavy metal speciation over redox gradients in natural water – sediment interfaces and implications for uptake by benthic organisms. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 5130-5138.
- Von Gunten, H.R., Karametaxas, G., Krahenbuhl, U., Giovanoli, R., Hoehn, E. and Keil, R., 1991. Seasonal biogeochemical cycles in riverborne groundwater. *Geochem. Cosmochim. Acta.*, 55: 3597-3609.
- Von Gunten, H.R., Sturm, M. and Moser, R.N., 1997. 200-year record of metals in lake sediments and natural background concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2193-2197.
- Vuceta, J. and Morgan, J.J., 1978. Chemical modeling of trace metals in fresh waters: role of complexation and adsorption. *Environ. Sci. Technol.*, 12: 1302-1309.
- Wang, Y. and Van Cappellen, P., 1996. A multicomponent reactive transport model of early diagenesis: Application to redox cycling in coastal marine sediments. *Geochem. Cosmochim. Acta.*, 60: 2993-3014.
- Warren, L.A. and Zimmerman, A.P., 1993. Trace metal/SPM associations in a fluvial system: physical and chemical influences. In *Particulate Matter and Aquatic Contaminants*. Rao, S. (ed); CRC Press, Boca Raton, FL; pp. 127-155.
- Warren, L.A. and Zimmerman, A.P., 1994. The importance of surface area in metal sorption by oxides and organic matter in a heterogeneous natural sediment. *Appl. Geochem.*, 9: 245-254.
- Warren, L.A. and Haack, E.A., 2001. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth-Sci. Rev.*, 54: 261-320.
- Webster, J.G., Swedlund, P.J. and Webster, K.S., 1998. Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron (III) oxyhydroxysulfate. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 1361-1368.
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 1217-1232.
- Wen, L.S., Santschi, P.H. and Tang, D., 1997. Interactions between radioactively labeled colloids and natural particles: evidence for colloidal pumping. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 2867-2878.

- Wehrli, B. and Stumm, W., 1989. Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 69-77.
- Whalley, C. and Grant, A., 1994. Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR). Sequential extraction procedure for metals in sediment. *Anal. Chim. Acta*, 291: 287-295.
- White, A.F. and Blum, A.E., 1995. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 1729-1747.
- Whitehouse, B.G., McDonald, R.W., Iseki, K., Yunker, M. and McLaughlin, F., 1989. Organic carbon and colloids in the Mackenzie river and Beaufort sea. *Mar Chem.*, 26: 371-378.
- Whiteley, J.D. and Pearce, N.J.G., 2003. Metal distribution during diagenesis in the contaminated sediments of Dulas Bay, Anglesey, N. Wales, UK. *Appl. Geochem.*, 18: 901-913.
- Wild, A., 1993. *Soils and the Environment, an introduction*. Cambridge University Press: Cambridge, UK, 280 pp.
- Williams, N.J., Kool, K.M. and Simpson, R.D., 1991. Copper toxicity to fishes and an extremely sensitive shrimp in relation to a potential Australian tropical mining-waste seep. *Int. J. Environ. Stud.*, 38: 165-180.
- Windom, H.L., Byrd, J.T., Smith Jr., R.G. and Huan, F., 1991. Inadequacy of NASQAN data for assessing metal trends in the nation's rivers. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 1137-1142.
- Wood, E.D., Armstrong, F.A.J. and Richards, F.A., 1967. Determination of nitrate in sea water by cadmium copper reduction to nitrite. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 47: 23-31.
- Xue, H., Kistler, D. and Sigg, L., 1995. Competition of copper and zinc for strong ligands in a eutrophic lake. *Limnol. Oceanogr.*, 40: 1142-1152.
- Yang, S.Y., Jung, H.S., Choi, M.S. and Li, C.X., 2002. The rare earth compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 201: 407-419.
- Yang, H., Rose, N.L. and Battarbee, R.W., 2002. Distribution of some trace metals in Lochnagar, a Scottish mountain lake ecosystem and its catchment. *Sci. Tot. Environ.*, 285: 197-208.
- Yao, W. and Millero, F.J., 1993. The rate of sulfide oxydation by δMnO_2 in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 3359-3365.
- Zachara, J.M., Girvin, D.C., Schmidt, R.L. and Resch, C.T., 1987. Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions. *Environ. Sci. Technol.*, 21: 589-594.
- Zachara, J.M., Resch, C.T. and Smith, S.C., 1994. Influence of humic substances on Co^{2+} sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogic components. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 533-566.
- Zhang, J., 1995. Geochemistry of Trace Metals from Chinese River/Estuary Systems: An Overview. *Estuar. Coast. Shelf. Sci.*, 41: 631-658.
- Zhang, Y.L. and Evangelou, V.P., 1996. Influence of iron oxide forming conditions on pyrite oxidation. *Soil Sci.*, 161: 852-864.
- Zhuang, Y., Allen, H.E. and Fu, G., 1994. Effect of aeration of sediment on cadmium binding. *Environ. Toxicol. Chem.*, 13: 717-724.
- Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L. and Calmano, W., 2001. contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Sci. Tot. Environ.*, 266: 195-202.
- Zuyi, T., Taiwei, C., Jinzhou, D., XiongXin, D. and Yingjie, G., 2000. Effect of fulvic acids on sorption of U(VI), Zn, Yb, I and Se(IV) onto oxides of aluminium, iron and silicon. *Appl. Geochem.*, 15: 133-139.

ANNEXES

Site	Date	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)
BP	03/04/01	46,3	16,8	1,90	1,91	7,2	0,27	0,87	0,76	3,11	0,38
BP	15/05/01	47,7	21,2	2,18	1,22	7,8	0,16	0,72	0,59	4,20	0,24
Cabrerets	23/04/01	54,1	15,2	1,55	2,25	5,9	0,17	0,77	1,03	2,77	0,29
Cabrerets	19/06/01	52,3	11,3	1,43	3,15	5,3	0,16	0,51	0,49	1,97	0,52
Viviez	03/04/01	37,9	15,0	2,24	2,65	9,5	0,26	0,59	0,66	2,71	0,75
Viviez	23/04/01	28,7	11,0	1,79	2,07	9,6	0,21	0,46	0,39	2,17	0,81
Viviez	15/05/01	50,0	16,6	1,99	1,54	7,6	0,24	0,73	0,82	3,36	0,42
Viviez	19/06/01	28,9	11,2	3,24	5,23	9,4	0,30	0,50	0,70	2,08	1,42
Cajarc	03/04/01	46,6	17,4	2,09	2,24	7,3	0,28	0,87	0,82	3,27	0,37
Cajarc	23/04/01	43,9	16,0	2,03	2,23	7,5	0,37	0,83	0,69	2,88	0,56
Cajarc	15/05/01	45,1	21,1	2,16	1,29	8,6	0,27	0,78	0,63	4,06	0,30
Cajarc	19/06/01	49,3	14,4	2,02	1,86	6,8	0,51	0,66	0,61	2,85	0,51
Albas	04/04/01	46,0	17,4	2,14	2,58	7,6	0,28	0,83	0,70	3,31	0,36
Albas	24/04/01	44,4	16,6	2,03	2,31	7,3	0,33	0,80	0,69	3,06	0,45
Albas	16/05/01	47,0	16,7	2,06	2,55	7,5	0,35	0,84	0,72	3,10	0,35
Albas	20/06/01	44,6	18,4	2,23	4,07	7,6	0,23	0,80	0,50	3,20	0,40
Temple	04/04/01	45,2	16,9	2,11	4,49	7,1	0,18	0,84	0,63	3,08	0,30
Temple	24/04/01	45,8	16,6	2,31	5,03	6,9	0,17	0,82	0,58	2,84	0,37
Temple	16/05/01	45,9	17,4	2,15	5,05	7,6	0,19	0,80	0,58	2,99	0,36
Temple	20/06/01	46,4	17,9	2,21	2,29	7,4	0,30	0,78	0,60	3,48	0,37
PSM	04/04/01	49,9	15,0	1,90	7,03	6,0	0,18	0,79	0,45	2,57	0,28
PSM	24/04/01	50,0	14,4	1,85	6,97	5,9	0,15	0,78	0,46	2,51	0,30
PSM	16/05/01	47,8	18,2	2,47	4,93	7,5	0,11	0,83	0,33	2,81	0,21
PSM	20/06/01	49,5	17,0	2,22	5,36	6,8	0,20	0,83	0,43	2,73	0,25
La Réole	05/04/01	49,4	15,4	1,89	6,16	6,1	0,20	0,81	0,49	2,61	0,30
La Réole	25/04/01	60,9	13,5	1,44	3,96	5,2	0,13	0,85	0,61	2,45	0,22
La Réole	17/05/01	48,6	18,6	2,50	4,87	7,7	0,12	0,83	0,37	2,86	0,23
La Réole	21/06/01	49,6	16,3	2,11	5,39	6,5	0,22	0,82	0,41	2,65	0,26

*Annexe 1 : Concentrations en éléments majeurs dans les MES du Lot et de la Garonne ;
BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.*

Site	Date	Sr (ppm)	Ba (ppm)	Sc (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)	Rb (ppm)	Cs (ppm)
BP	03/04/01	136	685	13,5	31,6	182	190	33,4
BP	15/05/01	113	768	16,3	34,4	162	217	32,6
Cabrerets	23/04/01	104	750	12,6	29,0	184	123	11,7
Cabrerets	19/06/01	102	515	9,8	21,6	106	89,5	11,2
Viviez	03/04/01	313	12689	11,1	33,0	142	139	15,8
Viviez	23/04/01	290	10974	8,7	23,6	117	99,5	15,9
Viviez	15/05/01	185	3865	13,8	35,2	174	148	22,3
Viviez	19/06/01	323	5889	9,2	23,7	95	102	14,5
Cajarc	03/04/01	138	836	13,9	34,5	189	203	32,6
Cajarc	23/04/01	139	895	13,3	31,2	150	150	27,8
Cajarc	15/05/01	129	1651	17,1	32,5	164	202	35,4
Cajarc	19/06/01	127	816	12,4	29,1	146	167	27,9
Albas	04/04/01	126	812	14,8	32,5	175	177	29,0
Albas	24/04/01	125	791	13,6	32,4	161	155	26,5
Albas	16/05/01	121	845	14,5	33,6	172	162	26,4
Albas	20/06/01	127	682	15,3	28,9	130	195	31,5
Temple	04/04/01	124	674	14,4	31,6	165	167	25,3
Temple	24/04/01	125	637	14,0	28,5	143	154	19,9
Temple	16/05/01	124	704	14,5	31,9	154	153	24,5
Temple	20/06/01	124	730	14,2	31,8	156	187	27,9
PSM	04/04/01	130	504	12,8	29,3	167	129	9,17
PSM	24/04/01	126	482	12,9	28,7	161	119	8,69
PSM	16/05/01	115	520	16,5	27,3	109	133	9,31
PSM	20/06/01	128	522	14,8	29,3	135	153	9,98
La Réole	05/04/01	130	548	13,2	30,1	177	136	13,5
La Réole	25/04/01	105	478	11,8	31,9	235	113	7,82
La Réole	17/05/01	118	558	17,2	28,3	120	140	10,6
La Réole	21/06/01	125	522	14,4	28,4	142	144	10,4

Annexe 2 : Concentrations en éléments traces sélectionnés dans les MES du Lot et de la Garonne ; BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.

Site	Date	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣTR
		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
BP	03/04/01	48,9	92,4	10,5	38,3	7,52	1,63	6,24	0,97	5,23	1,07	2,73	0,45	2,54	0,40	218
BP	15/05/01	56,7	110	12,7	46,9	8,82	1,81	7,03	1,12	5,92	1,19	2,97	0,50	2,77	0,43	259
Cabrerets	23/04/01	40,2	78,1	8,79	33,2	6,24	1,29	5,30	0,86	4,74	0,96	2,46	0,42	2,27	0,38	185
Cabrerets	19/06/01	32,9	62,9	7,34	27,5	5,27	1,13	4,21	0,69	3,80	0,80	1,97	0,34	1,77	0,28	151
Viviez	03/04/01	39,9	73,9	8,69	32,9	6,41	2,48	5,80	0,95	5,13	1,01	2,69	0,43	2,34	0,39	183
Viviez	23/04/01	32,8	60,7	7,18	26,2	4,96	2,11	4,48	0,68	3,78	0,74	1,86	0,30	1,58	0,27	148
Viviez	15/05/01	46,8	90,2	10,5	39,5	7,52	1,87	6,35	1,00	5,43	1,08	2,89	0,48	2,63	0,42	217
Viviez	19/06/01	30,2	55,1	6,64	24,8	4,90	1,48	4,35	0,67	3,43	0,73	1,83	0,27	1,64	0,25	136
Cajarc	03/04/01	51,4	97,3	11,2	41,3	8,24	1,77	6,81	1,12	5,90	1,30	3,12	0,50	3,08	0,47	233
Cajarc	23/04/01	46,9	89,3	10,4	38,7	7,53	1,71	6,40	1,00	5,38	1,10	2,82	0,46	2,54	0,41	215
Cajarc	15/05/01	53,1	105	11,9	43,8	8,40	1,83	6,80	1,06	5,81	1,16	2,99	0,49	2,18	0,43	245
Cajarc	19/06/01	43,8	83,3	9,83	36,1	6,98	1,51	5,97	0,94	4,81	1,04	2,54	0,39	2,41	0,37	200
Albas	04/04/01	47,6	91,2	10,5	38,8	7,47	1,64	6,26	1,02	5,54	1,12	2,89	0,48	2,61	0,43	218
Albas	24/04/01	46,9	89,3	10,4	38,7	7,53	1,71	6,40	1,00	5,38	1,10	2,82	0,46	2,54	0,41	215
Albas	16/05/01	49,7	95,9	11,2	41,4	8,14	1,79	6,78	1,09	5,74	1,19	3,05	0,51	2,72	0,46	230
Albas	20/06/01	48,8	92,7	10,8	40,3	7,66	1,63	6,59	1,04	5,41	1,19	2,91	0,47	2,93	0,44	223
Temple	04/04/01	45,9	88,5	10,2	38,3	7,19	1,58	6,22	1,00	5,61	1,13	2,96	0,50	2,72	0,44	212
Temple	24/04/01	43,1	83,3	9,45	35,7	6,66	1,43	5,57	0,86	4,82	0,96	2,51	0,41	2,36	0,37	197
Temple	16/05/01	47,5	92,0	10,6	40,3	7,79	1,71	6,40	1,01	5,60	1,12	2,88	0,48	2,61	0,42	220
Temple	20/06/01	45,5	87,7	10,0	37,6	7,11	1,57	6,06	0,95	4,95	1,06	2,61	0,42	2,52	0,40	209
PSM	04/04/01	39,6	76,3	8,78	32,4	6,22	1,29	5,28	0,85	4,76	0,98	2,54	0,44	2,38	0,38	182
PSM	24/04/01	38,5	75,3	8,66	32,8	6,22	1,29	5,27	0,88	4,85	1,00	2,65	0,44	2,42	0,40	181
PSM	16/05/01	39,8	75,0	9,01	33,1	6,52	1,47	5,35	0,90	4,91	0,95	2,54	0,42	2,32	0,39	183
PSM	20/06/01	42,6	79,7	9,26	34,8	6,59	1,38	5,78	0,93	4,90	1,06	2,69	0,43	2,60	0,40	193
La Réole	05/04/01	41,8	80,7	9,27	34,2	6,54	1,38	5,52	0,90	4,91	1,04	2,67	0,46	2,52	0,41	192
La Réole	25/04/01	41,4	81,3	9,27	34,6	6,81	1,31	5,51	0,95	5,49	1,11	3,03	0,51	2,82	0,46	195
La Réole	17/05/01	43,5	82,8	9,79	36,3	7,17	1,48	5,71	0,96	5,01	1,04	2,73	0,44	2,40	0,39	200
La Réole	21/06/01	40,1	76,1	9,03	33,2	6,48	1,34	5,29	0,86	4,71	1,01	2,61	0,40	2,48	0,38	184

Annexe 3 : Concentrations en terres rares (TR) dans les MES du Lot et de la Garonne ; BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.

Annexes

Site	Date	T (°C)	Conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	pH	Eh (mV)	O ₂ dissous ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Sat. O ₂ (%)
BP	13/11/00	10,2	150	7,6	199	11,4	102
BP	06/02/01	8,4	135	7,9	209	11,4	97
BP	03/04/01	10,6	113	7,4	195	10,2	92
BP	15/05/01	14,2	121	7,7	222	7,1	68
BP	16/07/01	20,4	342	7,3	239	8,7	96
BP	24/09/01	15,5	104	7,9	235	8,5	82
BP	23/10/01	14,6	118	7,8	174	9,8	95
Cabrerets	23/04/01	10,7	221	7,5	200	8,02	73
Cabrerets	19/06/01	18,5	250	7,8	269	10,3	120
Cabrerets	20/08/01	23,0	275	7,1	242	9,7	106
Cabrerets	19/11/01	7,0	237	7,3	174	11,3	94
Viviez	13/11/00	12,3	517	7,6	186	10,1	105
Viviez	06/02/01	10,7	427	8,1	168	7,9	72
Viviez	03/04/01	13,5	530	7,4	263	8,7	85
Viviez	23/04/01	12,2	613	7,6	210	7,6	74
Viviez	15/05/01	16,7	389	7,8	272	6,6	70
Viviez	19/06/01	19,6	600	7,3	260	9,1	101
Viviez	16/07/01	20,3	1434	7,3	237	7,5	84
Viviez	20/08/01	19,5	1893	7,3	264	8,8	97
Viviez	24/09/01	16,0	720	7,5	217	8,0	79
Viviez	23/10/01	15,8	826	6,8	194	8,4	84
Viviez	19/11/01	10,4	641	7,1	180	9,2	82
Cajarc	13/11/00	10,8	169	7,6	190	11,8	103
Cajarc	06/02/01	8,6	150	7,9	167	12,1	105
Cajarc	03/04/01	9,9	132	7,6	265	10,1	91
Cajarc	23/04/01	9,6	144	7,2	260	8,5	77
Cajarc	15/05/01	13,7	132	7,9	297	7,2	71
Cajarc	19/06/01	17,6	145	7,6	300	9,4	102
Cajarc	16/07/01	20,6	157	7,1	253	7,9	88
Cajarc	20/08/01	21,4	168	6,7	307	9,3	106
Cajarc	24/09/01	16,7	105	7,4	205	8,0	82
Cajarc	23/10/01	15,4	113	7,4	174	10,2	100
Cajarc	19/11/01	8,6	132	7,3	173	10,5	91
Albas	14/11/00	11,5	188	7,4	291	11,9	109
Albas	07/02/01	9,2	217	7,8	187	9,5	85
Albas	04/04/01	11,8	207	7,6	240	8,3	76
Albas	24/04/01	10,5	145	7,5	255	8,0	83
Albas	16/05/01	14,7	153	7,8	282	7,4	71
Albas	20/06/01	18,5	200	6,9	312	7,9	99
Albas	17/07/01	19,4	250	7,1	279	7,6	83
Albas	21/08/01	21,7	216	7,2	315	7,3	83
Albas	25/09/01	16,5	169	7,2	189	8,2	82
Albas	24/10/01	15,0	124	7,8	195	9,6	96
Albas	20/11/01	8,5	145	7,7	182	11,9	105
Temple	14/11/00	11,4	204	7,5	252	11,7	108
Temple	07/02/01	9,0	233	7,9	162	10,4	91
Temple	04/04/01	12,0	241	7,5	292	8,2	77
Temple	24/04/01	11,7	183	7,7	232	8,1	78
Temple	16/05/01	16,6	200	7,9	284	6,5	66
Temple	20/06/01	22,8	308	7,0	295	6,7	71
Temple	17/07/01	22,8	311	7,8	256	11,1	128
Temple	21/08/01	26,3	267	7,8	284	7,2	89
Temple	25/09/01	19,1	234	7,7	200	6,4	69
Temple	24/10/01	18,9	196	7,6	185	9,5	105
Temple	20/11/01	9,2	155	7,7	195	10,5	91
PSM	15/11/00	10,3	359	7,8	154	10,3	96
PSM	07/02/01	10,7	356	7,8	184	10,3	95
PSM	04/04/01	13,8	321	7,8	285	7,8	77
PSM	24/04/01	14,1	300	7,7	214	7,9	79
PSM	16/05/01	18,5	265	7,9	248	6,2	63
PSM	20/06/01	22,5	280	7,2	267	7,7	97
PSM	17/07/01	23,0	300	7,2	231	7,6	88
PSM	21/08/01	26,4	316	7,3	227	9,1	111
PSM	25/09/01	19,1	312	7,4	196	8,4	91
PSM	24/10/01	12,2	282	8,2	197	11,3	137
PSM	20/11/01	8,1	302	7,9	206	16,5	140
La Réole	15/11/00	11,3	288	7,7	157	10,5	99
La Réole	08/02/01	9,4	325	7,8	156	10,3	87
La Réole	05/04/01	12,2	296	7,9	244	8,2	77
La Réole	25/04/01	12,2	271	7,7	214	8,9	84
La Réole	17/05/01	17,2	255	7,9	203	5,9	62
La Réole	21/06/01	21,7	330	7,1	262	7,8	92
La Réole	18/07/01	21,3	323	7,3	235	7,7	86
La Réole	22/08/01	23,7	308	7,4	234	8,2	97
La Réole	26/09/01	17,4	306	7,6	197	8,1	98
La Réole	25/10/01	16,7	269	7,6	166	9,4	96
La Réole	21/11/01	8,2	291	7,8	157	10,6	90

Annexe 4 : Paramètres physico-chimiques des eaux du Lot et de la Garonne ; BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.

Site	Date	COP (%)	C _{inorg.} (%)	C _{total} (%)	S _{total} (%)
BP	13/11/00	6,10	1,51	7,61	0,13
BP	06/02/01	7,80	1,20	9,00	0,16
BP	03/04/01	6,35	1,04	7,39	0,11
BP	15/05/01	3,80	0,87	4,67	0,08
BP	16/07/01	6,20	1,02	7,22	0,16
BP	24/09/01	6,20	4,30	10,5	0,21
BP	23/10/01	8,15	0,91	9,06	0,16
Cabrerets	23/04/01	7,35	1,04	8,39	0,11
Cabrerets	19/06/01	5,50	3,17	8,67	0,26
Cabrerets	20/08/01	6,75	1,81	8,56	0,21
Cabrerets	19/11/01	9,90	1,60	11,5	0,32
Viviez	13/11/00	22,9	3,10	26,0	1,38
Viviez	06/02/01	24,4	3,72	28,2	1,17
Viviez	03/04/01	9,4	1,38	10,8	1,12
Viviez	23/04/01	11,4	1,83	13,3	0,80
Viviez	15/05/01	5,55	0,84	6,39	0,32
Viviez	19/06/01	8,40	4,93	13,3	2,23
Viviez	16/07/01	10,1	9,35	19,5	1,70
Viviez	20/08/01	9,20	2,08	11,3	4,63
Viviez	24/09/01	16,7	2,15	16,7	6,44
Viviez	23/10/01	14,4	2,43	16,8	1,38
Viviez	19/11/01	15,7	2,97	18,7	0,74
Cajarc	13/11/00	6,80	1,42	8,22	0,16
Cajarc	06/02/01	7,35	1,37	8,72	0,21
Cajarc	03/04/01	6,00	1,00	7,00	0,16
Cajarc	23/04/01	7,45	1,11	8,55	0,21
Cajarc	15/05/01	4,80	0,59	5,38	0,08
Cajarc	19/06/01	7,50	1,06	8,55	0,21
Cajarc	16/07/01	6,20	1,08	7,28	0,21
Cajarc	20/08/01	6,20	2,19	8,39	0,21
Cajarc	24/09/01	6,20	4,52	10,7	0,26
Cajarc	23/10/01	6,60	0,90	7,50	0,16
Cajarc	19/11/01	7,90	0,77	8,67	0,21
Albas	14/11/00	6,65	2,13	8,78	0,16
Albas	07/02/01	6,95	1,05	8,00	0,16
Albas	04/04/01	6,10	1,23	7,33	0,16
Albas	24/04/01	5,45	2,88	8,33	0,16
Albas	16/05/01	5,95	1,27	7,22	0,16
Albas	20/06/01	7,15	1,74	8,89	0,16
Albas	17/07/01	5,90	1,77	7,67	0,21
Albas	21/08/01	6,55	1,34	7,89	0,21
Albas	25/09/01	4,45	2,77	7,22	0,16
Albas	24/10/01	5,85	0,82	6,67	0,16
Albas	20/11/01	6,75	1,19	7,94	0,16
Temple	14/11/00	4,65	1,24	5,89	0,16
Temple	07/02/01	4,75	1,64	6,39	0,16
Temple	04/04/01	5,05	1,39	6,44	0,11
Temple	24/04/01	4,20	1,36	5,56	0,16
Temple	16/05/01	4,40	1,38	5,78	0,11
Temple	20/06/01	4,05	1,39	5,44	0,16
Temple	17/07/01	17,5	2,45	17,5	0,16
Temple	21/08/01	14,9	2,87	17,8	0,37
Temple	25/09/01	5,00	16,8	21,8	0,32
Temple	24/10/01	3,70	1,24	4,95	0,11
Temple	20/11/01	4,65	0,57	5,22	0,09
PSM	15/11/00	2,74	2,04	4,78	0,11
PSM	07/02/01	2,65	1,85	4,50	0,11
PSM	04/04/01	2,90	1,71	4,61	0,11
PSM	24/04/01	1,85	2,76	4,61	0,10
PSM	16/05/01	1,75	1,14	2,89	0,06
PSM	20/06/01	2,90	0,32	3,22	0,09
PSM	17/07/01	1,80	2,31	4,11	0,10
PSM	21/08/01	2,10	1,57	3,67	0,09
PSM	25/09/01	2,60	0,40	3,00	0,09
PSM	24/10/01	2,35	1,37	3,72	0,07
PSM	20/11/01	2,85	1,43	4,28	0,11
La Réole	15/11/00	3,40	1,60	5,00	0,10
La Réole	08/02/01	2,10	1,57	3,67	0,07
La Réole	05/04/01	3,20	1,75	4,94	0,10
La Réole	25/04/01	2,30	0,76	3,05	0,08
La Réole	17/05/01	1,95	1,11	3,05	0,06
La Réole	21/06/01	2,00	1,63	3,63	0,08
La Réole	18/07/01	2,05	2,89	4,94	0,11
La Réole	22/08/01	2,75	1,97	4,72	0,11
La Réole	26/09/01	3,00	0,33	3,33	0,07
La Réole	25/10/01	2,65	1,52	4,17	0,08
La Réole	21/11/01	3,45	1,55	5,00	0,11

Annexe 5 : Concentrations en carbone organique, inorganique, total et soufre total particuliers dans les MES du Lot et de la Garonne ; BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.

Site	Date	Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	Talk (meq.L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (µmol.L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ (µmol.L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (µmol.L ⁻¹)	PO ₄ (µmol.L ⁻¹)	Chl. a (µg.L ⁻¹)	COD (mg.L ⁻¹)
BP	13/11/00	7,99	6,56	0,93	72,6	0,35	10,5	0,42	0,87	3,34
BP	06/02/01	7,98	6,21	1,10	47,8	0,69	<l.d.	<l.d.	1,09	2,45
BP	03/04/01	7,48	5,69	0,96	13,5	0,68	<l.d.	0,09	1,59	4,12
BP	15/05/01	5,23	5,67	0,88	32,5	0,34	<l.d.	0,24	2,56	3,38
BP	16/07/01	5,62	6,00	1,16	46,3	0,52	<l.d.	0,04	2,24	2,67
BP	24/09/01	5,7,0	5,17	0,95	45,3	<l.d.	23,4	0,63	0,77	4,68
BP	23/10/01	5,71	4,98	0,81	39,5	0,35	8,48	0,42	2,40	3,45
Cabrerets	23/04/01	8,25	10,0	1,75	87,2	0,17	<l.d.	0,24	1,20	7,12
Cabrerets	19/06/01	6,92	12,0	1,51	104	0,52	<l.d.	0,09	3,24	2,50
Cabrerets	20/08/01	7,77	14,0	2,30	124	<l.d.	<l.d.	0,38	0,13	1,90
Cabrerets	19/11/01	7,99	15,0	1,56	112	0,35	<l.d.	0,42	0,20	2,15
Viviez	13/11/00	28,5	160	1,96	125	3,12	55,1	6,56	0,93	6,53
Viviez	06/02/01	25,9	134	1,76	52,6	1,04	49,3	1,18	1,31	3,62
Viviez	03/04/01	25,6	178	1,76	40,6	0,88	<l.d.	0,67	3,30	3,69
Viviez	23/04/01	26,2	212	2,06	64,2	1,88	24,5	4,28	1,90	6,87
Viviez	15/05/01	24,7	108	1,75	55,1	1,39	20,5	1,84	5,67	4,36
Viviez	19/06/01	30,1	586	2,83	197	8,15	63,0	9,06	0,83	4,42
Viviez	16/07/01	19,6	739	3,37	191	9,36	67,6	11,5	2,87	6,12
Viviez	20/08/01	39,9	1181	3,53	267	11,1	74,5	12,9	2,54	4,16
Viviez	24/09/01	36,6	28,0	1,96	35,3	6,83	6,04	13,9	1,40	6,81
Viviez	23/10/01	28,1	409	2,11	190	6,76	88,6	11,2	0,70	5,78
Viviez	19/11/01	26,3	224	1,64	170	6,41	58,0	5,71	2,34	5,95
Cajarc	13/11/00	8,28	8,72	1,39	67,8	0,52	3,67	0,57	1,07	3,23
Cajarc	06/02/01	8,12	8,21	1,26	58,7	2,08	<l.d.	<l.d.	1,30	2,99
Cajarc	03/04/01	7,67	8,13	1,13	50,6	0,85	<l.d.	0,05	1,03	4,86
Cajarc	23/04/01	8,15	10,0	1,12	30,1	0,17	<l.d.	0,58	0,63	9,43
Cajarc	15/05/01	5,46	7,43	1,10	37,5	0,35	<l.d.	0,38	0,70	4,61
Cajarc	19/06/01	5,71	9,94	1,06	43,6	0,35	2,62	<l.d.	2,17	2,40
Cajarc	16/07/01	6,12	15,1	1,45	53,3	0,52	2,36	0,24	2,87	2,56
Cajarc	20/08/01	6,37	18,6	1,17	43,6	0,17	<l.d.	0,71	1,13	1,88
Cajarc	24/09/01	5,68	8,69	0,76	35,3	0,34	4,15	0,63	0,07	2,99
Cajarc	23/10/01	6,58	8,75	0,85	46,4	0,35	6,13	0,57	0,40	2,85
Cajarc	19/11/01	5,88	8,25	0,88	41,5	0,17	2,36	0,42	0,10	3,45
Albas	14/11/00	8,26	8,61	1,64	80,5	0,87	<l.d.	<l.d.	2,47	3,43
Albas	07/02/01	9,65	10,1	1,95	73,2	0,17	3,15	0,42	2,47	2,54
Albas	04/04/01	7,68	9,97	1,91	27,1	<l.d.	<l.d.	0,19	2,14	5,23
Albas	24/04/01	4,84	3,44	1,23	14,7	0,51	<l.d.	0,38	1,87	5,63
Albas	16/05/01	5,56	7,48	1,34	27,5	0,34	<l.d.	0,09	3,84	2,56
Albas	20/06/01	5,79	9,32	1,31	48,4	0,17	<l.d.	0,09	0,60	3,10
Albas	17/07/01	6,71	11,5	2,29	89,3	0,69	<l.d.	0,33	0,40	2,33
Albas	21/08/01	6,69	16,7	1,76	64,1	0,35	2,09	0,71	1,33	1,81
Albas	25/09/01	6,29	10,9	1,38	42,4	0,34	<l.d.	0,10	3,44	6,17
Albas	24/10/01	6,11	7,75	0,97	47,8	0,17	5,65	0,94	0,27	2,67
Albas	20/11/01	6,08	7,31	1,05	47,1	0,35	7,54	0,61	0,27	3,55
Temple	14/11/00	8,85	8,60	1,78	88,3	0,17	<l.d.	0,09	0,57	3,88
Temple	07/02/01	8,97	9,26	2,13	74,4	0,87	<l.d.	<l.d.	0,32	2,93
Temple	04/04/01	8,31	9,04	2,29	58,3	0,17	<l.d.	0,38	6,81	8,38
Temple	24/04/01	8,62	9,07	1,57	49,5	0,34	<l.d.	0,43	0,57	7,14
Temple	16/05/01	6,79	9,52	1,80	81,7	0,51	<l.d.	0,58	0,57	2,14
Temple	20/06/01	6,48	9,58	1,68	59,9	0,35	3,15	0,52	0,57	3,37
Temple	17/07/01	6,92	11,2	3,09	86,5	0,87	<l.d.	<l.d.	11,2	2,43
Temple	21/08/01	15,9	22,9	2,33	68,4	1,39	5,25	0,28	1,00	1,80
Temple	25/09/01	7,72	12,8	2,07	40,0	0,34	<l.d.	1,10	0,60	5,08
Temple	24/10/01	7,32	11,5	1,64	82,4	0,52	14,1	1,27	0,83	2,45
Temple	20/11/01	6,52	7,88	1,18	50,5	0,35	17,4	0,85	0,37	3,83
PSM	15/11/00	18,5	23,4	2,83	150	1,73	3,67	0,90	0,93	3,13
PSM	07/02/01	15,1	20,6	2,98	88,3	0,69	7,87	0,94	1,57	2,36
PSM	04/04/01	13,2	18,1	2,75	144	2,22	4,15	0,77	2,09	4,05
PSM	24/04/01	14,2	18,4	2,42	122	2,22	1,51	0,77	0,70	6,34
PSM	16/05/01	9,37	14,9	2,26	66,2	1,54	<l.d.	0,05	1,07	8,01
PSM	20/06/01	13,2	18,8	2,36	150	1,73	<l.d.	1,46	0,20	2,40
PSM	17/07/01	14,1	22,2	2,21	176	2,25	<l.d.	1,89	0,30	1,82
PSM	21/08/01	7,91	14,5	2,24	128	0,87	4,2	1,84	1,03	1,75
PSM	25/09/01	17,9	24,2	2,24	59,6	2,39	<l.d.	2,55	0,07	5,09
PSM	24/10/01	11,0	19,7	2,31	109	2,77	7,54	1,46	0,93	2,12
PSM	20/11/01	11,8	20,9	2,04	114	3,47	7,54	2,50	0,27	2,85
La Réole	15/11/00	13,3	15,8	2,34	146	0,87	26,2	0,75	0,23	3,49
La Réole	08/02/01	13,6	17,8	2,78	151	1,21	3,67	0,80	0,56	2,64
La Réole	05/04/01	11,8	14,8	2,61	76,6	<l.d.	<l.d.	0,34	2,30	8,06
La Réole	25/04/01	12,7	15,7	2,16	42,4	1,02	<l.d.	0,14	0,13	4,89
La Réole	17/05/01	8,81	13,7	2,18	93,8	0,35	<l.d.	0,85	2,58	2,03
La Réole	21/06/01	11,9	17,2	2,19	146	0,69	<l.d.	0,66	0,56	2,25
La Réole	18/07/01	14,1	21,7	2,17	209	1,39	3,29	1,37	0,37	1,88
La Réole	22/08/01	14,0	21,4	2,29	88,3	0,69	2,09	1,56	0,80	1,72
La Réole	26/09/01	14,7	21,2	2,30	52,3	1,19	<l.d.	2,89	1,03	2,62
La Réole	25/10/01	10,0	17,6	2,18	112	2,25	10,8	1,65	1,07	1,92
La Réole	21/11/01	11,3	18,7	1,95	109	2,43	10,4	1,42	0,01	2,88

Annexe 6 : Concentrations en chlorures, sulfates, alcalinité totale (Talk), nitrates, nitrites, ammonium, phosphates, chlorophylle a et COD des eaux du Lot et de la Garonne ; BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie ; l. d. = limite de détection.

Site	Date	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Pb	Th	U
		($\mu\text{g.L}^{-1}$)	($\mu\text{g.L}^{-1}$)	($\mu\text{g.L}^{-1}$)	($\mu\text{g.L}^{-1}$)	($\mu\text{g.L}^{-1}$)	($\mu\text{g.L}^{-1}$)	($\mu\text{g.L}^{-1}$)	($\mu\text{g.L}^{-1}$)	($\mu\text{g.L}^{-1}$)	($\mu\text{g.L}^{-1}$)	($\mu\text{g.L}^{-1}$)
BP	13/11/00	0,403	0,331	0,063	0,585	0,692	3,43	0,089	0,025	0,087	0,014	0,328
BP	06/02/01	0,371	0,400	0,075	0,459	0,757	2,83	0,080	0,016	0,057	0,016	0,282
BP	03/04/01	0,402	0,414	0,076	0,466	0,806	4,23	0,075	0,025	0,071	0,020	0,243
BP	15/05/01	0,474	0,389	0,101	0,497	1,35	1,68	0,094	0,022	0,089	0,031	0,281
BP	16/07/01	0,434	0,304	0,079	0,324	0,687	2,60	0,143	0,019	0,092	0,014	0,306
BP	24/09/01	0,340	0,215	0,080	0,584	0,840	2,25	0,164	0,027	0,068	0,015	0,197
BP	23/10/01	0,303	0,234	0,073	0,722	0,752	3,46	0,114	0,012	0,104	0,014	0,140
Cabrerets	23/04/01	0,304	0,441	0,064	0,120	0,302	2,20	0,087	0,010	0,053	0,012	0,228
Cabrerets	19/06/01	0,521	0,339	0,070	0,243	0,715	3,05	0,201	0,044	0,124	0,019	0,180
Cabrerets	20/08/01	0,620	0,324	0,080	0,164	0,915	2,45	0,175	0,015	0,097	0,018	0,235
Cabrerets	19/11/01	0,272	0,488	0,071	0,386	0,382	2,09	0,418	0,017	0,092	0,006	0,177
Viviez	13/11/00	0,389	0,346	1,67	6,90	2,53	914	0,650	14,348	0,414	0,010	0,767
Viviez	06/02/01	0,281	0,138	1,44	5,37	1,96	774	0,546	15,821	0,160	0,014	0,662
Viviez	03/04/01	0,307	0,184	2,18	6,85	2,01	798	0,368	15,152	0,095	0,006	0,661
Viviez	23/04/01	0,336	0,154	2,27	6,34	2,79	884	0,426	11,437	0,210	0,010	0,842
Viviez	15/05/01	0,533	0,290	0,924	4,17	2,65	345	0,379	5,787	0,212	0,044	0,593
Viviez	19/06/01	0,413	0,480	3,58	15,11	3,76	2656	0,992	7,320	0,124	0,013	0,933
Viviez	16/07/01	0,491	0,501	2,68	15,16	4,67	1484	1,16	34,233	0,181	0,007	1,077
Viviez	20/08/01	0,490	0,535	3,01	10,25	3,99	1395	1,26	31,387	0,168	0,005	1,052
Viviez	24/09/01	0,548	0,358	1,81	8,55	2,91	1433	1,15	24,896	0,393	0,005	0,657
Viviez	23/10/01	0,413	0,374	2,17	7,18	2,94	1239	1,02	17,567	0,248	0,035	0,524
Viviez	19/11/01	0,478	0,351	1,79	7,56	1,84	1200	0,806	13,349	0,395	0,034	0,449
Cajarc	13/11/00	0,396	0,285	0,078	0,744	0,752	8,04	0,111	0,107	0,148	0,015	0,368
Cajarc	06/02/01	0,381	0,515	0,080	0,637	0,894	17,06	0,108	0,266	0,163	0,015	0,326
Cajarc	03/04/01	0,406	0,366	0,089	0,466	0,809	16,38	0,093	0,215	0,070	0,019	0,278
Cajarc	23/04/01	0,409	0,467	0,099	0,484	0,749	12,13	0,095	0,180	0,064	0,017	0,349
Cajarc	15/05/01	0,483	0,324	0,080	0,464	0,973	9,84	0,100	0,133	0,146	0,027	0,330
Cajarc	19/06/01	0,439	0,289	0,076	0,501	1,01	9,03	0,126	0,146	0,187	0,016	0,318
Cajarc	16/07/01	0,519	0,251	0,068	0,474	1,28	12,52	0,160	0,116	0,154	0,017	0,290
Cajarc	20/08/01	0,553	0,242	0,060	0,508	1,14	11,97	0,173	0,146	0,134	0,013	0,247
Cajarc	24/09/01	0,359	0,223	0,052	0,465	1,10	10,20	0,148	0,107	0,184	0,015	0,109
Cajarc	23/10/01	0,322	0,383	0,082	0,705	0,887	13,88	0,170	0,122	0,195	0,013	0,223
Cajarc	19/11/01	0,277	0,313	0,074	0,722	0,758	8,58	0,120	0,144	0,154	0,012	0,225
Albas	14/11/00	0,400	0,289	0,078	0,754	0,752	8,13	0,110	0,107	0,148	0,015	0,368
Albas	07/02/01	0,378	0,654	0,088	0,434	0,709	9,88	0,132	0,128	0,069	0,013	0,436
Albas	04/04/01	0,421	0,546	0,084	0,466	0,684	9,56	0,113	0,144	0,082	0,016	0,410
Albas	24/04/01	0,443	0,351	0,082	0,471	0,805	9,32	0,108	0,124	0,077	0,021	0,285
Albas	16/05/01	0,440	0,380	0,057	0,430	0,757	8,62	0,099	0,119	0,192	0,018	0,299
Albas	20/06/01	0,518	0,298	0,066	2,41	0,959	5,94	0,159	0,096	0,130	0,015	0,293
Albas	17/07/01	0,630	0,335	0,095	0,420	0,986	5,56	0,164	0,058	0,154	0,014	0,397
Albas	21/08/01	0,819	0,392	0,066	0,260	1,11	4,78	0,193	0,049	0,063	0,010	0,303
Albas	25/09/01	0,527	0,365	0,076	0,451	1,23	11,49	0,211	0,063	0,291	0,015	0,306
Albas	24/10/01	0,437	0,392	0,079	0,897	0,892	5,73	0,192	0,059	0,238	0,012	0,157
Albas	20/11/01	0,318	0,288	0,073	0,611	0,777	6,03	0,121	0,062	0,212	0,011	0,228
Temple	14/11/00	0,580	0,260	0,093	0,932	0,835	11,73	0,117	0,033	0,147	0,020	0,394
Temple	07/02/01	0,470	0,524	0,110	0,441	0,691	6,42	0,121	0,056	0,073	0,012	0,420
Temple	04/04/01	0,556	0,454	0,107	0,333	0,764	4,94	0,108	0,065	0,084	0,023	0,433
Temple	24/04/01	0,552	0,341	0,096	0,471	0,966	7,02	0,111	0,069	0,098	0,020	0,343
Temple	16/05/01	0,516	0,311	0,089	0,435	0,784	6,72	0,110	0,073	0,096	0,015	0,391
Temple	20/06/01	0,751	0,303	0,094	0,324	0,909	3,39	0,139	0,026	0,139	0,014	0,363
Temple	17/07/01	0,895	0,512	0,102	0,406	1,23	3,07	0,187	0,010	0,049	0,011	0,536
Temple	21/08/01	1,070	0,334	0,084	0,329	1,04	3,51	0,221	0,018	0,050	0,013	0,486
Temple	25/09/01	0,990	0,297	0,090	0,301	1,00	6,35	0,225	0,015	0,098	0,011	0,525
Temple	24/10/01	0,757	0,311	0,116	0,731	0,910	3,25	0,206	0,018	0,190	0,010	0,283
Temple	20/11/01	0,453	0,366	0,082	0,635	0,820	4,13	0,149	0,029	0,321	0,011	0,206
PSM	15/11/00	0,775	0,373	0,111	1,25	0,952	3,04	0,325	0,014	0,156	0,011	0,934
PSM	07/02/01	0,614	0,575	0,125	0,316	0,798	2,36	0,267	0,012	0,075	0,015	1,055
PSM	04/04/01	0,725	1,07	0,120	0,750	0,953	2,44	0,417	0,012	0,123	0,016	0,883
PSM	24/04/01	0,601	0,647	0,109	0,213	0,880	2,30	0,255	0,008	0,103	0,013	0,932
PSM	16/05/01	0,749	0,454	0,086	0,199	0,893	1,44	0,279	0,009	0,052	0,012	0,783
PSM	20/06/01	1,060	0,486	0,118	0,324	1,30	2,65	0,376	0,020	0,110	0,012	0,923
PSM	17/07/01	1,430	0,518	0,139	0,583	1,43	1,82	0,535	0,009	0,067	0,017	0,920
PSM	21/08/01	1,520	0,561	0,139	0,292	1,56	2,13	0,565	0,015	0,102	0,014	0,927
PSM	25/09/01	1,110	0,584	0,156	0,443	1,40	2,60	0,570	0,009	0,148	0,012	0,911
PSM	24/10/01	0,850	0,266	0,130	0,681	0,726	2,17	0,397	0,006	0,115	0,008	0,618
PSM	20/11/01	0,608	0,593	0,121	0,451	0,687	2,28	0,383	0,012	0,171	0,008	0,727
La Réole	15/11/00	0,690	0,455	0,102	1,03	1,31	3,66	0,373	0,029	0,156	0,013	0,695
La Réole	08/02/01	0,578	0,549	0,103	0,280	0,881	3,49	0,257	0,021	0,141	0,011	0,854
La Réole	05/04/01	0,662	2,12	0,112	1,14	0,905	3,01	0,307	0,034	0,082	0,017	0,762
La Réole	25/04/01	0,659	0,500	0,109	0,303	1,14	2,60	0,244	0,023	0,062	0,017	0,755
La Réole	17/05/01	0,711	0,422	0,075	0,392	0,891	1,97	0,241	0,024	0,042	0,015	0,683
La Réole	21/06/01	0,985	0,603	0,098	0,351	1,13	2,51	0,318	0,023	0,074	0,014	0,800
La Réole	18/07/01	1,320	0,580	0,123	0,398	1,35	2,24	0,476	0,024	0,065	0,016	0,992
La Réole	22/08/01	1,430	0,522	0,119	0,292	1,37	2,19	0,503	0,030	0,063	0,012	0,841
La Réole	26/09/01	1,130	0,571	0,134	0,348	1,25	3,13	0,466	0,027	0,083	0,011	0,847
La Réole	25/10/01	0,868	0,369	0,107	0,731	0,890	2,74	0,353	0,017	0,205	0,009	0,537
La Réole	21/11/01	0,618	0,417	0,118	0,434	0,755	2,32	0,355	0,022	0,169	0,008	0,686

Annexe 7 : Concentrations en éléments traces métalliques dissous des eaux du Lot et de la Garonne ; BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.

Annexes

Site	Date	MES (mg.L ⁻¹)	V (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Co (mg.kg ⁻¹)	Ni (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)	Mo (mg.kg ⁻¹)	Cd (mg.kg ⁻¹)	Pb (mg.kg ⁻¹)	Th (mg.kg ⁻¹)	U (mg.kg ⁻¹)	Fe (mg.kg ⁻¹)	Mn (mg.kg ⁻¹)
BP	13/11/00	7,1	96,6	95,9	21,0	78,0	52,2	619	3,10	n.d.	133	9,43	5,66	43136	2246
BP	06/02/01	5,6	107	167	25,1	156	80,8	418	12,7	2,03	101	9,79	6,61	50524	2459
BP	03/04/01	7,0	105	107	21,5	90,3	40,2	297	10,2	1,78	74,5	15,7	6,87	46022	1905
BP	15/05/01	8,6	105	69,6	18,9	43,4	43,7	237	1,42	1,07	65,2	10,8	5,19	46855	970
BP	16/07/01	6,6	78,0	229	20,1	230	63,9	375	45,0	2,64	126	13,8	4,44	39279	3154
BP	24/09/01	10,7	86,3	65,8	22,9	112	197	554	3,32	3,80	202	16,5	6,66	46441	4539
BP	23/10/01	4,2	87,3	63,4	26,0	71,8	55,7	443	4,04	3,05	86,3	16,0	8,37	49759	5704
Cabrerets	23/04/01	9,2	92,3	61,1	15,4	48,4	31,5	295	2,21	1,22	61,5	7,80	3,40	37639	1118
Cabrerets	19/06/01	3,6	74,3	92,6	13,1	84,4	27,2	545	10,7	4,67	140	12,2	2,74	31555	1105
Cabrerets	20/08/01	2,8	93,0	73,8	16,1	230	44,4	664	4,23	5,45	180	15,8	3,43	41593	1377
Cabrerets	19/11/01	2,2	91,7	85,9	15,4	178	43,8	646	7,60	5,18	79,1	14,9	3,47	42706	1752
Viviez	13/11/00	20,6	78,9	69,4	19,1	68,6	188	33241	6,62	129	207	9,56	5,03	43137	1284
Viviez	06/02/01	18,2	78,0	73,2	15,6	90,3	116	11200	5,01	121	155	10,2	4,31	46806	1044
Viviez	03/04/01	9,4	81,8	74,0	22,6	92,6	116	18421	4,68	224	229	12,4	4,16	60720	1878
Viviez	23/04/01	13,4	71,8	91,9	17,1	121	306	25275	9,53	185	156	10,8	2,77	58503	1420
Viviez	15/05/01	30,3	96,9	74,8	20,3	65,7	95,9	4650	3,42	64,6	107	14,2	4,03	50325	1729
Viviez	19/06/01	4,2	76,4	151	21,4	180	220	24894	23,7	433	573	11,9	3,01	58127	2165
Viviez	16/07/01	3,6	44,9	77,9	13,9	99,8	146	17243	10,1	324	126	6,32	1,81	42798	1753
Viviez	20/08/01	3,4	46,8	42,0	16,1	55,5	164	23080	4,78	721	188	9,04	2,18	91618	2476
Viviez	24/09/01	12,0	63,0	62,6	19,3	106	290	26089	5,43	912	427	10,8	3,20	62319	1798
Viviez	23/10/01	11,6	83,4	63,3	19,5	77,0	185	23445	7,61	320	371	11,4	3,51	81638	2004
Viviez	19/11/01	17,4	85,0	69,6	16,7	346,3	200	16008	6,04	300	591	12,0	3,12	51481	1704
Cajarc	13/11/00	24,8	96,5	94,2	21,0	68,9	50,8	971	3,13	13,0	128	9,94	4,88	45068	2264
Cajarc	06/02/01	6,6	106	98,1	23,5	109	59,1	986	3,20	13,6	138	11,8	5,38	49685	2361
Cajarc	03/04/01	12,8	106	77,3	21,0	66,7	35,3	874	3,40	14,0	108	17,3	5,75	45473	2094
Cajarc	23/04/01	3,6	103	78,9	24,6	110	46,5	2656	3,76	19,1	144	11,3	6,14	48214	2576
Cajarc	15/05/01	37,5	111	74,7	20,1	100	35,6	561	1,67	6,48	124	9,25	4,03	47859	1489
Cajarc	19/06/01	5,8	89,8	69,6	23,5	82,9	41,3	1459	3,65	22,4	147	15,3	4,32	43054	3564
Cajarc	16/07/01	3,4	93,3	70,7	21,1	59,6	45,5	1384	3,83	25,8	149	16,3	5,39	42549	2710
Cajarc	20/08/01	3,8	102,1	76,3	22,3	94,6	46,1	1390	2,83	27,1	272	20,0	5,75	47012	2210
Cajarc	24/09/01	14,4	81,3	68,3	19,2	106	49,3	1245	3,99	26,7	158	15,1	5,02	40014	2685
Cajarc	23/10/01	5,8	100	69,2	27,3	63,8	52,5	1699	2,84	38,3	185	18,8	7,48	50561	5333
Cajarc	19/11/01	3,0	98,9	80,3	28,1	179	59,6	1485	5,42	32,4	174	17,5	7,08	51863	5504
Albas	14/11/00	14,3	104	118	22,8	87,8	51,7	894	5,71	16,0	126	11,5	4,76	46980	2200
Albas	07/02/01	4,0	109	96,6	22,5	87,0	56,7	905	2,45	14,8	122	13,2	4,67	49010	2181
Albas	04/04/01	12,2	108	100	22,1	90,3	41,5	893	8,75	16,6	123	18,3	4,72	46915	2028
Albas	24/04/01	4,4	105	87,6	23,7	88,2	47,9	1499	5,44	19,2	138	11,6	4,97	47479	2328
Albas	16/05/01	10,8	102	109	22,3	110	37,8	900	16,6	15,7	256	8,66	4,06	43688	2124
Albas	20/06/01	5,2	107	82,5	20,8	85,8	40,3	965	4,38	18,3	151	16,6	4,44	44834	1856
Albas	17/07/01	5,2	108	99,4	21,1	104	51,8	981	8,96	18,1	128	17,9	3,95	48652	2458
Albas	21/08/01	3,6	102	80,1	21,1	81,9	54,8	1096	4,30	22,3	234	19,4	4,05	44678	2757
Albas	25/09/01	16,4	94,8	95,6	19,7	134	58,2	1067	8,04	23,4	137	17,8	3,95	44297	2406
Albas	24/10/01	5,0	106	85,3	21,7	83,8	51,4	1158	5,36	22,6	141	20,0	4,56	47870	2698
Albas	20/11/01	3,7	100	71,3	22,7	60,9	49,2	1221	2,92	23,0	167	17,0	4,61	48420	3381
Temple	14/11/00	16,0	110	96,1	20,9	69,2	49,1	751	2,25	12,6	107	13,8	3,81	47625	1665
Temple	07/02/01	8,2	44,1	35,6	4,92	39,8	10,2	52	1,94	0,26	13,9	3,75	1,56	39238	1289
Temple	04/04/01	17,8	107	80,2	18,9	78,9	37,0	710	3,76	12,5	107	19,7	3,75	45122	1274
Temple	24/04/01	6,8	112	111	18,3	109	35,2	719	9,85	10,3	69,7	9,89	3,36	43306	1227
Temple	16/05/01	11,4	113	129	19,7	115	37,0	852	14,4	14,3	183	10,3	3,68	46364	1354
Temple	20/06/01	0,2	114	97,3	20,4	198	47,2	770	5,58	11,7	101	16,7	3,52	47754	1633
Temple	17/07/01	4,8	72,1	96,8	15,0	107	89,7	579	13,7	6,46	66,8	12,2	2,00	32590	2620
Temple	21/08/01	2,2	81,5	64,0	15,6	96,5	66,7	678	3,03	7,84	116	15,5	2,35	34720	2675
Temple	25/09/01	27,2	116	82,1	21,3	74,0	47,1	749	2,24	12,7	103	21,7	3,50	51367	2369
Temple	24/10/01	4,6	115	81,9	20,9	77,0	42,5	721	3,77	12,4	99,3	21,8	3,48	50487	1992
Temple	20/11/01	5,8	114	82,6	21,4	73,2	47,0	801	3,64	12,9	118	20,0	3,48	50651	2004
PSM	15/11/00	21,9	106	97,6	15,6	59,2	38,9	231	2,37	0,99	56,9	11,1	2,25	37378	1316
PSM	07/02/01	30,2	111	91,3	15,7	89,3	45,6	225	1,92	1,04	57,3	11,2	2,30	37985	1089
PSM	04/04/01	23,2	112	88,0	15,2	60,6	28,9	216	5,06	0,88	56,9	17,4	2,50	38190	1224
PSM	24/04/01	18,8	110	85,3	15,0	54,3	33,9	276	3,52	1,14	48,6	16,8	2,61	39054	1115
PSM	16/05/01	116	176	83,0	17,0	56,1	33,4	212	2,37	0,75	45,0	10,4	2,35	47104	803
PSM	20/06/01	16,6	136	80,0	16,5	58,7	31,4	237	3,01	0,92	125	13,2	2,70	40410	1434
PSM	17/07/01	27,4	145	89,4	17,7	57,6	32,3	222	3,53	0,61	37,3	21,4	2,77	46266	1385
PSM	21/08/01	12,7	135	80,0	17,7	57,4	33,2	243	2,49	0,68	83,2	19,6	2,75	43216	1556
PSM	25/09/01	16,2	135	81,6	16,9	56,9	47,2	248	2,57	0,78	50,7	18,9	2,66	43724	1721
PSM	24/10/01	18,8	127	81,6	16,8	51,9	34,8	240	2,01	0,92	56,4	19,5	2,67	43269	1410
PSM	20/11/01	6,8	129	83,4	17,2	53,7	39,6	324	2,62	0,78	60,3	18,6	2,48	44518	1762
La Réole	15/11/00	21,9	92,9	101	13,9	71,3	35,1	241	4,38	0,87	96,6	9,16	2,09	39685	1470
La Réole	08/02/01	31,2	97,6	85,1	16,3	54,2	36,7	403	1,74	5,34	70,0	9,84	2,80	32971	893
La Réole	05/04/01	21,6	112	79,6	16,2	58,8	29,8	350	3,31	4,30	65,9	14,7	2,98	38798	1504
La Réole	25/04/01	48,3	98,2	63,0	13,0	41,4	37,8	219	1,90	1,35	34,3	13,2	2,43	33088	919
La Réole	17/05/01	95,3	172	81,3	17,1	55,6	34,2	239	2,38	1,27	35,6	8,40	2,35	46366	832
La Réole	21/06/01	14,2	134	83,1	17,6	58,4	31,0	284	3,53	1,74	69,3	16,7	2,71	40272	1595
La Réole	18/07/01	22,0	138	86,4	17,3	60,3	32,0	253	3,28	1,17	42,0	20,3	2,86	43910	1494
La Réole	22/08/01	7,3	117	72,6	16,3	64,9	38,7	319	2,53	1,42	66,9	17,9	2,71	38609	1584
La Réole	26/09/01	17,8	114	73,9	15,9	58,2	44,4	285	2,80	1,66	50,3	18,1	2,62	38599	1932
La Réole	25/10/01	22,4	122	78,2	17,7	49,1	35,9	283	1,92	1,95	61,2	18,8	2,67	42903	1731
La Réole	21/11/01	5,2	126	83,2	19,1	57,6	38,1	457	3,36	2,71	68,4	19,2	2,98	45042	2077

Annexe 8 : Concentrations en ETM particulières des MES du Lot et de la Garonne ;
BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.

Site	Date	Co (mg.kg ⁻¹)	Ni (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)	Cd (mg.kg ⁻¹)	Pb (mg.kg ⁻¹)	Th (mg.kg ⁻¹)	U (mg.kg ⁻¹)	Fe (mg.kg ⁻¹)	Mn (mg.kg ⁻¹)
BP	13/11/00	12,0	26,7	22,1	321	2,04	115	0,53	2,70	12314	1956
BP	06/02/01	15,1	55,6	47,1	297	2,02	71,4	0,39	3,80	16620	2052
BP	03/04/01	11,8	29,8	27,6	193	1,50	50,6	0,25	3,15	14383	1546
BP	15/05/01	10,2	11,3	25,1	90	1,16	40,9	0,29	2,43	9147	741
BP	16/07/01	11,9	223	37,1	259	2,47	53,8	0,25	1,85	12135	2641
BP	24/09/01	17,8	80,6	183	445	3,72	65,3	0,30	4,36	19703	4320
BP	23/10/01	20,8	64,4	42,9	356	3,29	65,6	0,39	5,48	21722	5103
Cabrerets	23/04/01	8,98	66,0	21,3	228	1,25	54,2	0,22	1,33	11952	859
Cabrerets	19/06/01	6,49	56,8	19,4	378	4,52	52,5	0,37	0,69	10252	819
Cabrerets	20/08/01	9,02	64,7	38,9	461	4,90	90,6	0,27	0,76	12128	1044
Cabrerets	19/11/01	7,12	38,4	31,0	429	4,47	54,6	0,46	0,95	15349	1395
Viviez	13/11/00	11,7	35,8	131	33200	135	187	0,30	1,21	17732	1061
Viviez	06/02/01	9,39	40,8	75,7	11496	123	128	0,26	1,42	23632	843
Viviez	03/04/01	15,7	47,6	93,5	15036	195	169	0,44	1,74	33194	1540
Viviez	23/04/01	12,3	56,6	281	167711	167	130	1,17	1,37	35822	1211
Viviez	15/05/01	11,1	36,6	39,7	3580	58,6	94	0,47	1,39	16888	1422
Viviez	19/06/01	13,6	82,2	204	19006	370	539	0,52	1,34	33916	1459
Viviez	16/07/01	9,49	66,7	148	13509	280	216	0,47	0,97	25244	1749
Viviez	20/08/01	11,7	37,4	162	18715	637	222	0,52	0,98	77927	2064
Viviez	24/09/01	13,6	93,1	219	20223	765	335	1,36	1,27	38345	1567
Viviez	23/10/01	12,5	37,1	163	18520	274	258	0,57	1,18	52803	1641
Viviez	19/11/01	9,77	34,2	169	12579	255	314	0,36	0,93	24141	1412
Cajarc	13/11/00	12,8	21,6	27,8	896	16,4	119	0,42	2,32	11543	1936
Cajarc	06/02/01	14,8	65,1	34,3	853	14,3	115	0,35	2,54	14916	1981
Cajarc	03/04/01	12,7	51,3	29,5	764	12,9	80,3	0,26	2,42	12963	1441
Cajarc	23/04/01	16,7	38,1	38,4	2485	18,8	142	0,73	2,97	16327	2194
Cajarc	15/05/01	11,9	21,4	28,1	464	6,88	71,1	0,33	1,66	11767	1416
Cajarc	19/06/01	14,9	61,7	30,5	1194	21,9	126	0,29	1,72	13664	1995
Cajarc	16/07/01	12,5	35,8	32,0	1222	24,2	129	0,26	2,10	11167	2346
Cajarc	20/08/01	13,6	31,2	32,9	1233	24,9	149	0,23	2,57	11663	1895
Cajarc	24/09/01	15,3	36,0	41,2	1284	21,7	156	0,77	2,77	13702	2563
Cajarc	23/10/01	20,0	41,1	38,1	1438	34,9	143	0,32	4,09	17581	4473
Cajarc	19/11/01	20,1	46,5	46,3	1218	29,5	142	0,40	3,85	19294	4807
Albas	14/11/00	12,7	22,2	25,0	744	17,9	105	0,34	1,84	12476	1856
Albas	07/02/01	13,6	62,4	32,1	820	17,1	107	0,31	1,92	21034	1819
Albas	04/04/01	12,7	53,9	25,7	771	15,2	91,6	0,74	1,59	12995	1478
Albas	24/04/01	14,4	80,8	31,6	1165	17,2	114	0,40	1,86	14281	2010
Albas	16/05/01	16,1	96,6	30,7	822	16,4	113	0,32	1,71	15113	2077
Albas	20/06/01	12,5	39,4	26,8	856	18,1	121	0,27	1,52	11509	1585
Albas	17/07/01	12,8	59,9	35,9	829	18,2	115	0,20	1,12	12213	2262
Albas	21/08/01	11,9	51,4	39,9	890	21,4	121	0,73	1,13	11523	2300
Albas	25/09/01	13,4	118	44,4	967	23,7	121	0,41	1,25	13026	2259
Albas	24/10/01	13,7	27,2	36,6	981	21,3	115	0,27	1,84	12661	2285
Albas	20/11/01	15,1	28,2	38,6	1041	22,4	141	0,28	1,99	15831	3118
Temple	14/11/00	10,3	16,8	23,5	591	12,7	87,4	0,28	1,08	10879	1247
Temple	07/02/01	9,83	55,8	25,9	721	12,9	88,9	0,66	1,01	12249	1007
Temple	04/04/01	9,23	31,8	25,2	568	11,9	105	0,34	0,93	10516	995
Temple	24/04/01	8,99	41,8	20,9	597	9,75	61,3	0,29	0,84	9418	979
Temple	16/05/01	10,2	50,9	23,6	700	13,3	82,2	0,28	0,99	11694	1099
Temple	20/06/01	10,8	49,3	30,4	677	11,6	90,8	0,25	0,90	11452	1051
Temple	17/07/01	7,51	78,7	63,7	513	6,55	62,1	0,65	0,30	7201	2479
Temple	21/08/01	8,91	77,2	48,3	674	8,16	79,4	0,32	0,49	8328	2362
Temple	25/09/01	11,0	34,0	30,6	579	11,4	74,8	0,34	0,79	13374	1998
Temple	24/10/01	11,7	35,5	28,6	594	11,4	76,0	0,28	0,89	12432	1641
Temple	20/11/01	13,0	28,4	34,4	687	12,3	86,7	0,30	1,04	17526	1678
PSM	15/11/00	6,39	10,2	17,8	146	1,22	49,2	0,65	0,65	5976	1047
PSM	07/02/01	6,16	23,7	22,2	139	0,87	44,0	0,27	0,63	6286	835
PSM	04/04/01	6,35	29,7	21,7	123	0,80	44,0	0,22	0,56	6283	962
PSM	24/04/01	6,58	31,3	23,0	128	0,80	46,0	0,20	0,56	6390	834
PSM	16/05/01	5,59	9,94	12,6	71	0,64	26,0	0,23	0,54	5434	555
PSM	20/06/01	6,95	37,7	14,4	113	0,72	35,3	0,68	0,57	5836	919
PSM	17/07/01	8,19	15,5	16,1	106	0,54	34,0	0,28	0,70	7038	1113
PSM	21/08/01	7,99	17,6	16,5	124	0,63	36,9	0,26	0,69	7545	1194
PSM	25/09/01	7,89	24,0	29,1	140	0,71	37,6	0,24	0,75	8425	1432
PSM	24/10/01	8,11	14,0	20,9	142	0,70	43,4	0,26	0,62	8728	1138
PSM	20/11/01	8,26	16,8	25,1	199	0,73	44,4	0,67	0,73	8920	1404
La Réole	15/11/00	8,18	11,3	18,6	196	6,66	57,6	0,35	0,76	7881	1217
La Réole	08/02/01	5,38	25,1	15,3	164	1,47	65,3	0,22	0,57	5248	688
La Réole	05/04/01	7,80	18,1	17,4	248	4,13	50,8	0,24	0,66	7374	1153
La Réole	25/04/01	6,66	20,0	20,6	138	1,34	32,1	0,21	0,62	5785	694
La Réole	17/05/01	6,16	13,0	13,1	105	1,13	30,0	0,56	0,54	5624	599
La Réole	21/06/01	7,78	20,0	14,6	162	1,62	40,6	0,36	0,64	6326	1108
La Réole	18/07/01	8,47	14,4	16,0	137	1,02	38,9	0,26	0,69	6827	1226
La Réole	22/08/01	7,44	36,0	27,1	201	1,44	39,9	0,21	0,72	6403	1325
La Réole	26/09/01	7,61	28,4	33,9	191	1,53	41,1	0,20	0,69	6749	1668
La Réole	25/10/01	8,53	20,5	22,3	183	1,81	46,5	0,66	0,67	7684	1399
La Réole	21/11/01	9,19	15,8	21,4	305	2,49	49,7	0,30	0,76	8611	1640

Annexe 9 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par HCl (1N) des MES du Lot et de la Garonne. BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.

Site	Date	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Th	U	Fe	Mn
		(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
BP	13/11/00	9,10	5,52	7,66	8,94	3,31	83,7	0,06	24,2	2,86	2,43	4787	1471
BP	06/02/01	14,7	6,61	7,62	14,2	1,66	60,6	0,04	6,45	3,39	3,39	7256	1762
BP	03/04/01	12,3	5,17	4,24	7,54	1,34	35,4	0,04	6,43	2,88	3,06	4730	1091
BP	15/05/01	5,46	4,11	3,23	2,93	2,20	8,27	0,05	5,59	2,95	2,18	3687	479
BP	16/07/01	8,81	5,19	4,89	10,4	2,29	26,0	0,02	5,52	2,95	2,65	6720	2648
BP	24/09/01	7,22	4,93	13,9	37,3	16,65	99,4	0,44	11,4	3,33	3,65	5021	4178
BP	23/10/01	11,8	7,27	12,5	14,2	4,06	81,0	0,04	5,01	3,99	5,55	7810	4826
Cabrerets	23/04/01	5,78	4,36	2,05	4,11	0,62	17,8	0,01	7,95	2,31	0,94	3333	510
Cabrerets	19/06/01	8,09	3,85	0,98	5,35	2,23	13,1	0,26	5,62	3,32	0,49	2686	190
Cabrerets	20/08/01	5,36	4,29	2,51	9,82	3,60	7,37	0,15	4,06	2,91	0,48	2137	94
Cabrerets	19/11/01	7,58	8,28	2,57	8,89	4,20	25,5	0,16	4,26	2,61	0,68	3620	341
Viviez	13/11/00	6,29	5,17	7,68	14,2	9,46	32396	7,46	39,1	1,75	0,79	9359	987
Viviez	06/02/01	4,68	4,50	3,49	9,05	1,12	5767	0,92	31,0	1,37	0,91	12609	620
Viviez	03/04/01	7,05	5,34	5,22	10,7	1,42	6863	3,61	44,1	3,47	1,58	17496	1366
Viviez	23/04/01	12,0	8,00	7,88	17,5	33,7	152055	51,7	27,9	2,18	1,02	10792	881
Viviez	15/05/01	6,73	4,53	2,34	7,48	0,55	969	0,77	16,4	3,02	1,20	7539	1028
Viviez	19/06/01	7,29	7,49	4,46	15,8	1,78	10216	4,06	94,1	1,63	1,05	13560	1595
Viviez	16/07/01	5,24	4,91	3,62	12,2	2,63	6955	5,86	34,9	0,80	0,70	11758	1235
Viviez	20/08/01	5,54	3,25	2,73	8,61	1,80	5812	4,93	16,2	1,50	0,60	20561	1473
Viviez	24/09/01	9,71	8,55	5,12	21,4	1,90	6549	6,18	50,4	2,61	1,12	21471	1036
Viviez	23/10/01	7,37	6,55	5,97	10,7	2,26	11982	2,83	42,0	1,63	0,88	27424	1128
Viviez	19/11/01	6,47	7,14	4,86	11,9	1,95	6808	3,98	49,4	1,45	0,68	15137	914
Cajarc	13/11/00	7,44	5,25	7,00	6,78	1,66	232	0,11	21,3	2,64	2,01	4399	1645
Cajarc	06/02/01	9,73	5,40	11,3	17,2	5,70	219	2,70	17,7	2,96	2,16	5488	1701
Cajarc	03/04/01	10,5	4,69	4,59	8,86	0,07	117	0,12	5,01	2,60	2,04	4711	1205
Cajarc	23/04/01	10,4	5,82	8,63	24,8	5,83	558	1,94	70,5	3,17	2,38	5183	1720
Cajarc	15/05/01	10,3	4,81	2,56	5,51	0,46	44,9	0,09	4,05	3,57	1,56	4576	993
Cajarc	19/06/01	6,93	4,36	4,42	9,81	0,79	129	0,08	10,0	2,43	1,34	4049	2168
Cajarc	16/07/01	9,90	4,62	3,72	6,64	0,49	70,7	0,08	9,76	4,23	2,11	4636	1981
Cajarc	20/08/01	7,67	4,46	4,20	6,95	0,82	93,0	0,10	11,7	2,87	2,33	3606	1518
Cajarc	24/09/01	5,46	4,06	10,6	14,8	4,46	186	3,84	9,55	2,36	1,93	2524	2302
Cajarc	23/10/01	8,48	5,52	17,3	16,9	6,53	514	5,92	15,2	3,27	4,08	5475	4487
Cajarc	19/11/01	8,92	4,98	14,2	16,0	6,32	246	0,51	9,40	3,67	3,05	5406	3586
Albas	14/11/00	8,08	5,37	8,28	5,74	2,34	170	0,16	20,6	3,00	1,50	4915	1534
Albas	07/02/01	8,98	4,95	7,53	16,3	1,82	155	0,32	18,0	3,10	1,46	5370	1237
Albas	04/04/01	7,82	4,61	6,02	10,7	2,28	135	0,17	15,7	3,94	1,29	4570	1203
Albas	24/04/01	9,12	5,55	9,00	15,6	3,03	262	0,22	15,1	2,83	1,56	4843	1561
Albas	16/05/01	7,01	4,83	8,43	17,9	2,13	162	0,16	14,0	3,21	1,34	3843	1677
Albas	20/06/01	7,92	4,18	3,56	11,9	0,86	109	0,21	8,98	2,89	1,15	3697	1158
Albas	17/07/01	7,77	6,31	4,24	7,45	2,68	120	0,09	17,5	3,36	0,71	4245	1300
Albas	21/08/01	7,26	4,61	2,57	7,27	0,78	60,1	0,09	3,68	2,88	0,78	3271	999
Albas	25/09/01	7,26	5,42	7,50	20,7	3,62	167	0,94	15,3	2,89	0,87	4133	1495
Albas	24/10/01	6,08	5,86	8,86	10,4	5,27	242	5,60	12,6	3,06	1,45	3425	2283
Albas	20/11/01	8,01	5,96	9,53	10,3	5,21	196	0,72	14,3	3,14	1,49	4455	2229
Temple	14/11/00	6,54	4,55	5,54	5,29	2,31	84,2	0,08	14,5	3,11	0,76	3422	635
Temple	07/02/01	6,79	5,02	4,17	11,3	3,34	87,8	0,71	18,6	3,94	0,63	3901	242
Temple	04/04/01	8,00	4,77	2,94	7,49	0,47	61,3	0,11	9,30	3,19	0,76	3380	356
Temple	24/04/01	7,25	4,36	2,43	5,89	0,41	45,8	0,04	7,14	4,19	0,54	2678	269
Temple	16/05/01	7,76	4,16	2,94	9,13	0,97	87,9	0,12	10,3	2,73	0,64	3165	421
Temple	20/06/01	6,03	4,23	1,66	9,25	0,48	44,5	0,06	8,78	3,02	0,52	2633	360
Temple	17/07/01	5,70	6,17	3,27	7,58	3,34	60,9	0,01	9,61	2,56	0,31	3965	2243
Temple	21/08/01	7,88	4,52	1,92	8,42	0,72	32,7	0,02	8,45	3,14	0,42	2652	1570
Temple	25/09/01	8,00	5,40	2,26	6,07	0,10	42,3	0,04	7,00	3,83	0,46	3709	1074
Temple	24/10/01	6,94	5,40	5,20	7,46	3,27	59,8	0,16	9,83	3,26	0,51	3259	416
Temple	20/11/01	8,01	6,09	4,78	6,97	2,67	87,9	0,11	10,5	3,32	0,59	4201	787
PSM	15/11/00	4,55	5,94	2,43	1,66	2,64	6,02	0,03	10,9	3,76	0,35	1921	182
PSM	07/02/01	4,29	5,65	1,79	4,57	2,50	4,96	0,02	8,42	2,12	0,36	1487	145
PSM	04/04/01	4,96	5,56	1,17	2,27	1,65	4,63	0,01	2,52	2,81	0,35	1616	223
PSM	24/04/01	4,72	5,86	0,80	3,24	0,24	7,70	0,03	5,53	2,43	0,39	1343	159
PSM	16/05/01	6,29	3,09	1,31	0,68	1,23	1,33	0,04	1,40	2,29	0,33	724	71
PSM	20/06/01	3,96	3,52	1,43	3,13	1,47	6,75	0,05	3,73	2,15	0,36	1035	204
PSM	17/07/01	4,44	4,88	1,93	2,09	1,22	3,29	0,01	4,30	2,29	0,38	1271	227
PSM	21/08/01	5,51	4,72	1,15	3,17	0,25	0,77	0,08	4,15	2,08	0,45	1356	100
PSM	25/09/01	5,48	4,77	1,16	3,89	0,22	3,60	0,00	3,64	3,69	0,42	1661	176
PSM	24/10/01	5,65	6,74	1,52	4,18	0,51	5,17	0,01	1,27	4,74	0,38	1803	166
PSM	20/11/01	4,62	6,12	2,03	3,41	1,31	8,14	0,02	5,14	2,43	0,36	1847	155
La Réole	15/11/00	5,61	5,07	3,83	1,79	1,42	37,2	0,00	11,5	2,86	0,48	2767	444
La Réole	08/02/01	4,14	4,69	0,93	3,58	1,68	8,27	0,03	12,56	1,57	0,29	1096	138
La Réole	05/04/01	6,00	4,93	1,54	3,04	0,47	11,3	0,02	6,63	2,43	0,39	1900	280
La Réole	25/04/01	6,44	3,69	1,10	3,47	0,53	4,20	0,02	3,50	2,31	0,37	1246	173
La Réole	17/05/01	4,85	3,27	2,43	1,54	1,57	5,34	0,04	1,83	3,11	0,33	1073	96
La Réole	21/06/01	4,72	3,86	2,59	3,35	1,45	8,01	0,06	5,84	2,35	0,36	1394	352
La Réole	18/07/01	4,59	4,24	2,31	2,27	1,02	4,34	0,01	4,56	2,15	0,36	1306	237
La Réole	22/08/01	5,34	4,07	1,78	4,84	1,36	3,64	0,07	4,70	2,60	0,40	1307	110
La Réole	26/09/01	5,01	4,59	2,56	4,15	2,03	6,14	0,03	5,59	2,51	0,41	1581	252
La Réole	25/10/01	5,80	6,92	2,63	4,27	1,21	14,8	0,02	7,76	3,73	0,41	1830	453
La Réole	21/11/01	5,14	4,92	2,94	3,95	1,46	12,7	0,03	5,83	2,23	0,41	1877	179

Annexe 10 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par ascorbate des MES du Lot et de la Garonne. BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.

Site	Date	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Th	U	Fe	Mn
		(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
BP	13/11/00	0,53	2,20	3,97	5,58	4,79	92,8	0,51	5,44	0,05	1,04	186	758
BP	06/02/01	1,20	6,63	7,76	16,8	23,7	84,4	0,33	1,79	0,08	1,93	418	852
BP	03/04/01	1,22	2,96	4,55	7,07	7,46	43,4	0,27	1,13	0,05	1,44	506	607
BP	15/05/01	0,42	1,42	1,56	1,06	3,78	10,9	0,24	1,34	0,06	0,97	221	229
BP	16/07/01	3,31	5,75	8,74	17,0	18,3	106	0,38	0,49	0,02	0,79	963	1032
BP	23/10/01	2,21	4,44	10,7	17,6	15,5	104	0,94	1,66	0,07	2,00	1632	1517
Cabrerets	23/04/01	0,78	2,03	1,78	3,26	5,93	30,4	0,29	1,60	0,04	0,49	305	345
Cabrerets	19/06/01	2,22	1,02	1,83	5,93	3,58	105	1,41	0,54	0,05	0,20	83,1	327
Cabrerets	20/08/01	0,38	1,12	2,06	6,29	6,79	111	1,96	1,77	0,01	0,24	34,0	343
Cabrerets	19/11/01	3,63	1,43	2,47	8,68	8,97	151	1,59	0,66	0,02	0,25	264	495
Viviez	13/11/00	0,52	1,45	4,25	4,79	29,6	10883	78,1	3,70	0,05	0,30	135	423
Viviez	06/02/01	0,32	0,59	6,81	17,4	23,6	5278	40,2	2,19	0,03	0,39	602	377
Viviez	03/04/01	0,47	0,85	7,54	22,8	24,5	7213	66,1	4,93	0,09	0,57	745	678
Viviez	23/04/01	8,60	2,56	6,60	11,9	95,3	8585	94,2	3,69	0,02	0,48	326	422
Viviez	15/05/01	0,39	1,02	4,54	9,75	12,1	1166	14,7	2,00	0,04	0,47	562	547
Viviez	19/06/01	1,03	1,65	8,09	27,6	60,8	9165	151	9,99	0,07	0,38	243	762
Viviez	16/07/01	1,73	1,32	5,45	18,3	51,0	6037	136	2,02	0,01	0,23	182	635
Viviez	20/08/01	0,44	0,43	4,06	9,50	30,2	5455	204	1,06	0,01	0,18	557	682
Viviez	24/09/01	3,12	2,23	8,92	31,2	80,2	9610	221	2,75	0,01	0,30	801	606
Viviez	23/10/01	1,65	1,31	7,46	11,5	49,5	8618	95,6	2,28	0,01	0,28	1162	677
Viviez	19/11/01	2,08	2,88	6,43	13,7	39,9	5768	78,9	3,05	0,05	0,20	222	597
Cajarc	13/11/00	0,34	0,70	4,52	3,72	5,82	237	3,29	3,90	0,03	0,84	126	783
Cajarc	06/02/01	0,55	1,17	6,02	12,7	8,85	228	4,04	2,79	0,02	0,91	203	783
Cajarc	03/04/01	0,91	1,28	4,89	6,95	6,19	197	2,17	2,26	0,05	1,12	370	634
Cajarc	23/04/01	0,98	2,40	10,1	35,6	12,1	922	4,23	3,33	0,02	0,84	268	933
Cajarc	15/05/01	0,66	3,39	5,21	7,38	6,30	124	1,87	4,05	0,13	0,84	645	596
Cajarc	19/06/01	1,59	4,07	9,95	20,2	11,7	492	3,79	2,87	0,03	0,72	556	1211
Cajarc	16/07/01	3,57	4,71	10,3	13,3	14,8	530	3,83	1,67	0,02	0,90	744	1041
Cajarc	20/08/01	0,83	0,79	5,44	7,17	8,96	346	6,37	4,71	0,03	0,94	180	799
Cajarc	24/09/01	1,53	2,17	7,94	13,2	16,1	439	13,0	8,02	0,07	1,20	791	1112
Cajarc	23/10/01	1,27	3,01	11,3	13,1	14,4	488	7,62	6,58	0,06	1,75	1045	1555
Cajarc	19/11/01	1,74	2,83	11,4	17,8	17,5	441	10,8	6,07	0,05	1,55	1624	1628
Albas	14/11/00	0,39	0,97	4,92	3,57	5,30	186	4,16	2,87	0,04	0,63	187	775
Albas	07/02/01	0,58	1,05	5,14	12,2	7,19	203	4,16	2,87	0,04	0,77	293	800
Albas	04/04/01	0,58	0,77	4,13	7,57	6,74	177	3,81	2,74	0,02	0,63	220	672
Albas	24/04/01	0,82	1,61	7,54	15,2	9,47	348	4,15	2,76	0,06	0,63	239	823
Albas	16/05/01	0,43	1,06	5,56	11,3	6,00	194	3,76	5,86	0,03	0,59	192	856
Albas	20/06/01	0,62	0,94	4,15	7,90	6,00	213	4,19	4,00	0,02	0,56	139	742
Albas	17/07/01	0,58	0,76	4,23	4,70	8,63	227	5,82	2,31	0,02	0,34	72,8	831
Albas	21/08/01	1,07	0,78	4,19	8,95	10,4	244	6,21	2,07	0,01	0,31	74,2	961
Albas	25/09/01	0,98	1,90	2,91	13,1	9,57	182	6,57	4,81	0,03	0,37	414	596
Albas	24/10/01	1,38	1,76	5,96	6,66	11,5	301	7,82	5,45	0,09	0,70	500	956
Albas	20/11/01	1,33	1,97	4,97	7,36	9,40	216	6,11	5,96	0,05	0,56	774	859
Temple	14/11/00	0,25	0,93	3,03	2,58	4,98	154	5,41	2,19	0,03	0,45	55,5	473
Temple	07/02/01	0,18	1,48	2,51	5,39	5,50	173	5,99	2,50	0,02	0,42	41,6	344
Temple	04/04/01	0,37	1,19	2,24	3,53	5,45	138	4,54	2,38	0,06	0,44	62,0	359
Temple	24/04/01	0,30	0,96	2,04	3,33	3,63	136	3,97	1,71	0,02	0,32	24,5	335
Temple	16/05/01	0,30	0,82	2,32	5,77	4,56	169	5,28	2,48	0,02	0,38	44,7	359
Temple	20/06/01	0,30	1,15	2,39	4,91	5,92	161	4,44	2,52	0,02	0,32	42,8	456
Temple	17/07/01	2,58	1,98	4,72	12,3	26,6	189	2,80	0,57	0,00	0,06	71,0	1030
Temple	21/08/01	3,58	3,11	4,48	20,3	13,0	204	2,48	0,60	0,05	0,10	87,7	1003
Temple	25/09/01	1,28	1,24	2,66	3,64	7,37	165	4,97	2,07	0,07	0,28	157	754
Temple	24/10/01	0,85	3,27	3,13	2,85	7,14	172	5,89	2,73	0,07	0,40	338	632
Temple	20/11/01	0,34	0,94	2,48	2,41	5,22	119	4,31	1,51	0,02	0,24	83,6	481
PSM	15/11/00	0,21	3,40	1,52	1,86	2,91	26,4	0,61	2,35	0,02	0,27	23,2	382
PSM	07/02/01	0,20	4,12	1,34	2,77	3,41	22,8	0,44	2,84	0,06	0,30	18,9	276
PSM	04/04/01	0,25	2,52	1,25	2,13	2,78	33,4	0,37	2,80	0,03	0,27	24,9	369
PSM	24/04/01	0,27	5,55	1,11	2,14	3,15	34,4	0,39	2,53	0,02	0,29	18,5	255
PSM	16/05/01	0,61	1,63	0,86	1,36	0,96	7,35	0,26	1,42	0,03	0,24	15,1	137
PSM	20/06/01	0,20	3,00	1,38	2,55	1,88	21,1	0,38	2,04	0,02	0,26	21,5	366
PSM	17/07/01	0,20	1,76	1,66	1,86	2,17	15,4	0,28	1,67	0,06	0,29	26,3	347
PSM	21/08/01	0,25	2,07	1,18	2,97	1,84	14,9	0,27	1,91	0,05	0,35	22,2	340
PSM	25/09/01	0,34	2,47	1,19	15,2	4,87	36,2	0,30	4,61	0,05	0,27	45,3	334
PSM	24/10/01	0,35	4,93	1,47	1,95	3,23	25,9	0,37	2,63	0,05	0,30	54,0	336
PSM	20/11/01	0,41	3,80	1,31	1,97	4,30	39,7	0,28	1,86	0,04	0,27	75,6	342
La Réole	15/11/00	0,18	2,12	2,23	2,36	3,29	73,1	2,94	2,12	0,06	0,33	30,2	441
La Réole	08/02/01	0,19	4,30	0,82	2,11	2,45	28,2	0,67	9,87	0,04	0,26	20,2	205
La Réole	05/04/01	0,24	1,86	1,56	2,34	2,78	47,5	1,84	2,38	0,03	0,34	25,9	404
La Réole	25/04/01	0,38	1,80	1,21	2,17	3,63	25,3	0,66	1,94	0,03	0,38	26,1	206
La Réole	17/05/01	0,31	1,85	1,21	1,86	1,15	13,5	0,57	1,23	0,05	0,25	17,4	157
La Réole	21/06/01	0,23	1,88	1,68	2,07	1,90	24,1	0,67	1,80	0,05	0,25	24,7	447
La Réole	18/07/01	0,20	1,66	1,76	1,90	2,40	23,7	0,52	1,90	0,04	0,27	27,5	414
La Réole	22/08/01	0,26	2,36	1,21	2,83	3,53	33,5	0,62	1,66	0,04	0,33	22,4	381
La Réole	26/09/01	0,30	1,81	1,50	2,52	6,87	41,5	0,99	1,98	0,04	0,34	39,0	482
La Réole	25/10/01	0,27	2,67	1,65	1,73	3,48	32,8	0,69	2,43	0,04	0,27	46,8	411
La Réole	21/11/01	0,39	2,21	1,84	1,95	4,03	68,1	1,01	1,55	0,02	0,27	45,3	466

Annexe II : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par H₂O₂ des MES du Lot et de la Garonne. BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.

Site	Date	V (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Co (mg.kg ⁻¹)	Ni (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)	Cd (mg.kg ⁻¹)	Pb (mg.kg ⁻¹)	Th (mg.kg ⁻¹)	U (mg.kg ⁻¹)	Fe (mg.kg ⁻¹)	Mn (mg.kg ⁻¹)
Viviez	13/11/00	1,07	1,00	5,21	13,6	4,33	32458	147	34,6	0,75	0,47	439	766
Viviez	06/02/01	0,36	0,87	3,82	14,6	5,73	10950	119	15,3	0,47	0,55	1349	707
Viviez	03/04/01	0,46	1,23	7,07	17,6	9,26	17659	200	20,4	0,57	0,98	2130	1544
Viviez	23/04/01	2,46	3,23	7,15	19,0	12,2	26514	174	25,1	0,76	0,73	3206	1138
Viviez	15/05/01	1,69	0,71	4,23	9,8	0,21	3849	35,5	15,1	0,86	0,78	2461	1252
Viviez	19/06/01	1,16	1,72	6,52	27,0	8,36	22647	412	67,9	0,92	0,65	1383	1675
Viviez	16/07/01	1,07	0,96	4,57	21,7	1,64	16326	303	19,2	0,51	0,45	763	1332
Viviez	20/08/01	0,77	0,84	4,82	15,6	0,58	18912	71,3	8,08	0,51	0,43	3733	1896
Viviez	24/09/01	1,97	1,14	4,74	23,6	0,39	17987	22,2	21,8	0,50	0,51	2320	1210
Viviez	23/10/01	1,06	1,08	5,78	14,0	0,58	21388	183	17,1	0,44	0,48	2997	1485
Viviez	19/11/01	1,50	1,04	4,93	14,3	0,42	15498	52,3	33,9	0,42	0,45	576	1260
Temple	14/11/00	0,26	0,90	0,79	3,70	2,34	212	8,92	12,2	0,21	0,48	334	562
Temple	07/02/01	0,27	1,06	0,93	11,1	3,00	224	9,11	13,7	0,25	0,44	254	458
Temple	04/04/01	0,53	1,07	1,77	7,02	2,62	216	8,32	19,1	0,42	0,48	493	714
Temple	24/04/01	0,51	1,03	1,36	6,78	1,90	209	6,42	12,7	0,53	0,38	237	557
Temple	16/05/01	0,56	1,10	1,83	9,06	2,72	281	10,1	19,2	0,53	0,46	440	648
Temple	20/06/01	0,52	1,24	2,05	10,6	3,32	233	8,22	19,6	0,65	0,38	345	856
Temple	17/07/01	1,89	0,47	2,66	10,5	2,32	143	0,85	10,5	0,55	0,15	94,4	2287
Temple	21/08/01	2,88	0,86	2,48	18,0	0,77	157	0,36	15,6	1,40	0,20	182	2173
Temple	25/09/01	2,15	2,05	3,39	7,71	1,53	241	6,65	23,7	2,30	0,38	1497	1778
Temple	24/10/01	0,20	1,46	0,57	5,22	4,03	212	8,51	9,52	1,03	0,39	516	575
Temple	20/11/01	0,38	2,94	2,05	7,08	5,17	292	8,98	15,7	1,83	0,49	1836	922
PSM	15/11/00	0,23	1,31	0,30	3,00	2,53	42,5	0,86	10,1	0,32	0,29	163	440
PSM	07/02/01	0,28	1,28	0,48	5,40	3,51	35,8	0,61	11,4	0,45	0,33	131	417
PSM	04/04/01	0,64	1,38	1,28	4,90	2,60	40,0	0,53	17,6	0,62	0,31	309	849
PSM	24/04/01	0,71	1,56	1,17	5,19	3,53	59,1	0,64	16,5	0,57	0,32	212	579
PSM	16/05/01	0,34	0,88	0,43	2,38	1,59	15,4	0,39	6,83	0,67	0,29	78,3	250
PSM	20/06/01	0,13	0,94	0,33	4,17	2,03	20,8	0,46	7,00	0,73	0,29	69,5	400
PSM	17/07/01	0,23	0,75	0,44	2,90	2,83	25,0	0,39	7,87	1,30	0,35	157	431
PSM	21/08/01	0,32	1,53	1,15	5,36	3,20	31,6	0,43	10,6	1,59	0,42	433	676
PSM	25/09/01	0,35	1,60	1,12	6,61	5,76	38,4	0,50	11,1	1,74	0,36	624	876
PSM	24/10/01	0,31	1,73	1,22	3,23	3,38	33,2	0,45	12,0	1,28	0,29	638	741
PSM	20/11/01	0,34	2,59	0,75	4,71	4,75	64,5	0,50	9,98	1,58	0,36	907	697
La Réole	15/11/00	0,25	0,95	0,57	3,09	2,15	113	4,61	10,2	0,31	0,36	250	543
La Réole	08/02/01	0,60	1,13	0,83	4,96	2,87	56,5	1,06	45,6	0,54	0,27	238	473
La Réole	05/04/01	0,63	1,24	1,50	5,77	2,20	79,8	2,97	15,5	0,52	0,35	299	904
La Réole	25/04/01	0,98	0,97	1,29	5,17	4,10	42,3	0,97	12,3	0,66	0,39	248	483
La Réole	17/05/01	0,21	0,90	0,39	3,43	1,61	27,8	0,82	6,47	1,06	0,29	117	228
La Réole	21/06/01	0,19	1,05	0,38	4,77	2,17	42,0	1,16	8,90	0,96	0,33	120	510
La Réole	18/07/01	0,20	0,86	0,41	3,14	2,78	39,0	0,74	8,32	1,27	0,32	162	478
La Réole	22/08/01	0,33	1,56	0,69	11,2	4,55	51,9	0,95	8,83	1,37	0,37	343	601
La Réole	26/09/01	0,29	1,62	0,40	5,23	5,41	53,2	1,03	7,25	1,47	0,40	374	634
La Réole	25/10/01	0,25	1,33	0,79	3,45	3,44	49,8	1,17	10,9	1,18	0,32	355	762
La Réole	21/11/01	0,25	2,02	0,40	4,28	3,64	96,9	1,75	7,73	1,21	0,39	554	586

Annexe 12 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par NaOAc/HOAc des MES du Lot et de la Garonne. BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.

Site	Date	Kd _V (L.kg ⁻¹)	Kd _{Cr} (L.kg ⁻¹)	Kd _{Co} (L.kg ⁻¹)	Kd _{Ni} (L.kg ⁻¹)	Kd _{Cu} (L.kg ⁻¹)	Kd _{Zn} (L.kg ⁻¹)	Kd _{Cd} (L.kg ⁻¹)	Kd _{Pb} (L.kg ⁻¹)	Kd _{Th} (L.kg ⁻¹)	Kd _U (L.kg ⁻¹)
BP	13/11/00	239776	289662	333543	133341	75447	180680	86972	1536633	650870	17283
BP	06/02/01	287721	415786	333981	339389	106719	147926	123975	1759918	610437	23498
BP	03/04/01	261604	258085	281924	193661	49930	70256	70247	1046201	801629	28210
BP	15/05/01	220490	187808	187064	87481	32315	140801	48068	735007	346183	18480
BP	16/07/01	179878	751865	253356	708028	92972	144103	140633	1373522	997811	14526
BP	24/09/01	253806	305665	287278	192201	50000	246149	142235	2982711	1113363	33807
BP	23/10/01	288098	271027	357085	99471	74125	128263	251881	827555	1110701	59943
Cabrerets	23/04/01	303818	138601	240500	403346	104323	133954	120274	1169007	667327	14893
Cabrerets	19/06/01	142474	272867	187123	347333	38041	178688	106085	1128431	644434	15237
Cabrerets	20/08/01	149957	227805	200352	1402900	48497	271427	364288	1850977	861976	14610
Cabrerets	19/11/01	337456	175962	216933	459647	114851	308526	304467	854820	2348771	19605
Viviez	13/11/00	202902	200667	11465	9934	74247	36349	8975	501074	927202	6553
Viviez	06/02/01	277716	531332	10855	16832	59168	14478	7661	969551	718776	6504
Viviez	03/04/01	266361	402295	10363	13515	57845	23079	14774	2412738	2019768	6294
Viviez	23/04/01	213426	596176	7563	19015	109606	28580	16135	743864	1076829	3290
Viviez	15/05/01	181804	257793	22012	15756	36206	13494	11156	503956	324128	6806
Viviez	19/06/01	184842	313495	5984	11884	58537	9372	5903	4640398	898367	3226
Viviez	16/07/01	91556	155323	5184	6586	31234	11622	9462	697588	850055	1677
Viviez	20/08/01	95678	78484	5348	5175	41024	16541	22987	1115344	1976770	2071
Viviez	24/09/01	115047	174819	10660	12337	99691	18201	36637	1087019	2065317	4869
Viviez	23/10/01	202051	169352	8960	10726	62837	18926	18230	1494226	321342	6698
Viviez	19/11/01	177750	198003	9276	45794	108454	13343	22443	1495150	353635	6954
Cajarc	13/11/00	243853	329899	268063	92612	67570	120779	121851	865302	682597	13276
Cajarc	06/02/01	277269	190262	265243	171714	66110	57809	51253	848983	777458	16513
Cajarc	03/04/01	261660	210975	236802	143103	43629	53399	64852	1549587	905791	20681
Cajarc	23/04/01	251295	168673	247725	227562	62050	218963	105581	2255246	667989	17619
Cajarc	15/05/01	230013	230107	251960	216730	36596	56971	48671	849500	347850	12213
Cajarc	19/06/01	204570	240889	310392	165378	40863	161562	153289	783157	982805	3554
Cajarc	16/07/01	179687	281942	307180	125777	35541	110553	223055	967002	964615	18594
Cajarc	20/08/01	184741	315390	371203	186284	40437	116143	184871	2030403	1497751	23242
Cajarc	24/09/01	226207	306987	367564	227234	44595	122034	250044	861841	995785	46156
Cajarc	23/10/01	310120	181027	333075	90450	59241	122360	315194	952502	1474740	33593
Cajarc	19/11/01	357004	256892	379557	247864	78653	173111	225537	1128264	1463180	31486
Albas	14/11/00	260694	408820	291092	116455	68749	109912	149604	851224	792744	12938
Albas	07/02/01	287639	147621	254487	200467	80006	91506	115878	1755704	1005478	10710
Albas	04/04/01	256776	183486	262538	193506	60771	93391	115543	1496338	1123388	11513
Albas	24/04/01	238247	250458	287778	187353	59514	160811	155306	1788933	548235	17469
Albas	16/05/01	231008	287722	388872	255252	49975	104317	132131	1329246	489785	13555
Albas	20/06/01	206729	276564	314041	35641	42041	162465	190418	1161109	1134031	15121
Albas	17/07/01	170952	296773	222928	246745	52556	176653	311193	829743	1297872	9943
Albas	21/08/01	124071	204385	317475	314512	49473	229178	458549	3696560	1889374	13340
Albas	25/09/01	179745	262157	260634	296112	47416	92876	372971	470780	1151500	12932
Albas	24/10/01	242806	217711	273387	93376	57654	202177	384535	590283	1738265	29121
Albas	20/11/01	315160	247222	311660	99705	63378	202499	373042	784811	1568376	20233
Temple	14/11/00	189284	369920	223728	74270	58767	63994	377075	731251	684760	9667
Temple	07/02/01	93677	68056	44896	90198	14726	8172	4572	190148	323500	3708
Temple	04/04/01	192680	176816	177060	237086	48472	143731	192190	1278636	843058	8667
Temple	24/04/01	201966	326097	190718	232496	36408	102443	148672	708470	506550	9781
Temple	16/05/01	217973	413921	220949	263275	47239	126654	195572	1894104	685386	9421
Temple	20/06/01	152119	321292	216165	610326	51986	227106	446380	728364	1183913	9690
Temple	17/07/01	80651	189000	146866	263460	72842	188677	630368	1358164	1141727	3727
Temple	21/08/01	76236	191676	185525	293301	63942	192985	440700	2328156	1165045	4828
Temple	25/09/01	117376	276827	237745	246056	47002	117863	838622	1051242	1942750	6667
Temple	24/10/01	151876	262919	179594	105333	46673	221544	701185	521915	2205315	12306
Temple	20/11/01	251446	225675	259007	115236	57291	193815	439281	366110	1769138	16869
PSM	15/11/00	137488	262085	139671	47480	40831	75934	73360	365479	1013268	2404
PSM	07/02/01	181676	158849	125411	282347	57169	95285	86482	766820	741217	2176
PSM	04/04/01	154559	82412	126696	80727	30307	88508	73700	461407	1102930	2830
PSM	24/04/01	182687	131935	138082	255208	38469	120158	147395	473888	1324860	2797
PSM	16/05/01	235575	182621	197562	282345	37429	147660	83734	869837	831347	3003
PSM	20/06/01	128517	164595	140406	180977	24225	89769	46346	1137582	1105808	2929
PSM	17/07/01	101128	172809	127029	98733	22582	121994	68714	556308	1249709	3004
PSM	21/08/01	88971	142509	127389	196586	21332	114532	46567	812682	1439565	2968
PSM	25/09/01	121149	139737	108437	128515	33732	95519	85131	342254	1525388	2917
PSM	24/10/01	149415	307050	128749	76159	47995	110202	164864	492838	2346973	4323
PSM	20/11/01	211407	140529	141364	118869	57573	106876	62751	351888	2305493	3410
La Réole	15/11/00	134609	222633	135357	69252	26743	65717	29622	620423	692622	3009
La Réole	08/02/01	168724	155087	158130	194479	41684	115259	259443	497957	920247	3275
La Réole	05/04/01	169440	37582	144532	51460	32915	116436	126705	801199	859569	3909
La Réole	25/04/01	148969	126026	119050	136557	33003	84086	57933	555578	757110	3220
La Réole	17/05/01	241520	192654	228525	141570	38344	121353	52710	848382	572731	3431
La Réole	21/06/01	136233	137883	179477	165993	27469	112935	74630	932294	1157131	3393
La Réole	18/07/01	104184	148807	140643	151577	23729	112901	49668	642181	1303181	2884
La Réole	22/08/01	81835	139221	136626	222217	28238	145223	47405	1057704	1480474	3223
La Réole	26/09/01	100300	129459	118412	167110	35574	91088	61185	603872	1576169	3094
La Réole	25/10/01	140752	211969	165132	67188	40359	103077	117600	298289	2093618	4982
La Réole	21/11/01	203482	199698	162451	132731	50464	196952	123912	405190	2464379	4352

Annexe 13 : Valeurs des coefficient de répartition (Kd) du Lot et de la Garonne. BP = Boisse Penchot, PSM = Port-Ste-Marie.

Echantillon	Prof. (cm)	COP (%)	C _{inorg.} (%)	C _{total} (%)	S _{total} (%)
M _{i(1)}	1,5	6,60	0,42	7,02	0,08
M _{i(2)}	3	6,04	0,31	6,35	0,08
M _{i(3)}	4,5	5,50	0,23	5,73	0,07
M _{i(4)}	6	4,40	0,11	4,51	0,06
M _{i(5)}	7,5	4,00	0,25	4,25	0,06
M _{i(6)}	9	4,74	0,30	5,04	0,09
M _{i(7)}	10,5	4,53	0,80	5,32	0,08
M _{i(8)}	12	4,05	0,70	4,75	0,08
M _{i(11)}	16,5	5,23	0,73	5,96	0,09
M _{i(13)}	19,5	4,88	0,69	5,58	0,08
M _{i(14)}	21	4,27	1,28	5,54	0,09
M _{i(16)}	24	4,36	0,75	5,11	0,07
M _{i(17)}	25,5	5,01	0,88	5,89	0,07
M _{T(1)}	0,3	6,33	1,70	8,03	0,09
M _{T(2)}	0,8	5,23	1,14	6,36	0,07
M _{T(3)}	2	6,33	0,80	7,14	0,09
M _{T(4)}	3	5,48	1,00	6,48	0,08
M _{T(5)}	4	4,89	1,17	6,06	0,08
M _{T(7)}	6	5,43	0,12	5,56	0,07
M _{T(8)}	7	4,30	0,50	6,65	0,10
M _{T(9)}	8	4,55	0,35	4,90	0,08
M _{T(11)}	10	4,21	0,96	5,17	0,08
M _{T(13)}	12	4,73	0,66	5,39	0,09
M _{T(14)}	13	5,37	0,38	5,75	0,09
M _{T(16)}	15	4,90	0,47	5,37	0,09
M _{T(21)}	22	6,68	1,44	8,12	0,13
M _{T(22)}	24,5	5,68	1,84	7,52	0,11
M _{T(24)}	29,5	0,65	0,10	0,75	0,02
M _{T(25)}	32	1,94	0,17	2,10	0,05
M _{T(27)}	42	2,34	0,82	3,15	0,06
M _{T(28)}	47	0,82	0,16	0,98	0,03
M _{T(30)}	57	1,49	1,03	2,53	0,05
M _{T(32)}	67	3,39	0,28	3,67	0,07
M _{T(33)}	72	3,70	0,71	4,41	0,08
M _{T(34)}	77	3,47	1,49	4,96	0,08
M _{T(36)}	87	0,65	0,89	1,54	0,04
M _{T(38)}	97	1,34	1,06	2,39	0,05

Annexe 14 : Concentrations en carbone organique, inorganique, total et soufre total particulaires dans les sédiments de la retenue de Marcenac. M_i = carottier interface ; M_T = carottier tube.

Echantillon	Prof. (cm)	COP (%)	C _{inorg.} (%)	C _{total} (%)	S _{total} (%)
C _{i(1)}	0,5	7,40	0,66	8,06	0,15
C _{i(2)}	1	6,05	1,16	7,21	0,15
C _{i(3)}	1,5	4,45	1,89	6,34	0,15
C _{i(4)}	2	4,90	0,56	5,46	0,14
C _{i(5)}	2,5	3,15	0,36	3,51	0,11
C _{i(6)}	3	2,65	0,75	3,40	0,12
C _{i(7)}	3,5	2,80	0,47	3,27	0,10
C _{i(8)}	4	2,95	0,45	3,40	0,10
C _{i(9)}	5	2,85	0,48	3,33	0,10
C _{i(10)}	6	2,05	0,58	2,63	0,08
C _{i(11)}	7	1,40	0,45	1,85	0,08
C _{i(12)}	9,5	1,80	0,37	2,17	0,10
C _{i(13)}	12	2,30	0,48	2,78	0,14
C _{i(14)}	14,5	3,70	0,66	4,36	0,30
C _{i(15)}	17	3,75	0,77	4,52	0,31
C _{i(16)}	19,5	3,85	0,31	4,16	0,28
C _{i(17)}	22	3,80	0,92	4,72	0,32
C _{i(18)}	24,5	4,60	0,95	5,55	0,28
C _{i(19)}	29,5	4,35	0,74	5,09	0,33
C _{i(20)}	34,5	5,25	0,98	6,23	0,35
C _{i(21)}	37	4,15	1,28	5,43	0,39
C _{T(1)}	2,5	6,70	1,02	7,72	0,16
C _{T(2)}	5	5,50	0,93	6,43	0,18
C _{T(3)}	7,5	3,75	0,86	4,61	0,17
C _{T(4)}	10	3,70	0,67	4,37	0,15
C _{T(5)}	12,5	2,50	0,35	2,85	0,12
C _{T(6)}	15	2,70	0,47	3,17	0,20
C _{T(7)}	17,5	3,20	0,74	3,94	0,34
C _{T(8)}	20	3,65	0,64	4,29	0,37
C _{T(9)}	22,5	3,95	0,90	4,85	0,40
C _{T(10)}	25	4,25	1,04	5,29	0,33
C _{T(11)}	27,5	4,30	1,00	5,30	0,45
C _{T(12)}	30	5,35	1,13	6,48	0,45
C _{T(13)}	32,5	5,15	1,08	6,23	0,43
C _{T(14)}	35	4,40	0,83	5,23	0,43
C _{T(15)}	37,5	4,15	0,82	4,97	0,40
C _{T(16)}	40	3,95	1,04	4,99	0,30
C _{T(17)}	42,5	3,90	0,98	4,88	0,44
C _{T(18)}	45	4,40	1,26	5,66	0,44
C _{T(19)}	47,5	3,95	0,79	4,74	0,26
C _{T(20)}	50	4,70	0,99	5,69	0,33
C _{T(22)}	60	7,20	1,43	8,63	0,40
C _{T(23)}	65	8,40	0,54	8,94	0,37
C _{T(24)}	70	5,75	1,27	7,02	0,32
C _{T(25)}	75	6,45	1,51	7,96	0,30
C _{T(26)}	80	7,60	1,79	9,39	0,39
C _{T(27)}	85	7,95	2,11	10,06	0,53
C _{T(28)}	90	6,55	2,22	8,77	0,36
C _{T(29)}	95	10,40	2,22	12,62	0,37
C _{T2(3)}	3	3,55	0,20	3,75	0,28
C _{T2(4)}	8	3,85	0,57	4,42	0,34
C _{T2(5)}	13	3,85	0,65	4,50	0,28
C _{T2(6)}	18	3,85	0,66	4,51	0,38
C _{T2(7)}	23	4,30	0,94	5,24	0,38
C _{T2(8)}	28	6,30	1,13	7,43	0,54
C _{T2(9)}	33	4,40	0,58	4,98	0,46
C _{T2(10)}	38	4,80	1,28	6,08	0,36
C _{T2(11)}	43	3,70	0,56	4,26	0,23
C _{T2(12)}	48	5,65	1,33	6,98	0,36
C _{T2(13)}	53	6,65	1,48	8,13	0,47
C _{T2(14)}	58	6,30	1,53	7,83	0,37
C _{T2(15)}	63	8,65	1,42	10,07	0,37
C _{T2(16)}	68	6,65	1,32	7,97	0,39
C _{T2(17)}	73	5,60	1,27	6,87	0,30
C _{T2(18)}	78	6,65	1,33	7,98	0,30
C _{T2(19)}	83	7,45	1,48	8,93	0,40
C _{T2(20)}	88	7,80	1,94	9,74	0,48
C _{T2(21)}	93	5,45	1,29	6,74	0,38
C _{T2(22)}	98	9,35	1,94	11,29	0,36
C _{T2(23)}	103	7,30	1,79	9,09	0,45
C _{T2(24)}	108	5,40	1,28	6,68	0,35
C _{T2(25)}	113	6,85	1,63	8,48	0,29
C _{T2(26)}	118	8,15	1,55	9,70	0,42
C _{T2(27)}	123	8,00	1,67	9,67	0,54

Annexe 15 : Concentrations en carbone organique, inorganique, total et soufre total particulaires dans les sédiments de la retenue de Cajarc. C_i = carottier interface ; C_T = carottier tube.

Echantillon	Prof. (cm)	COP (%)	C _{inorg.} (%)	C _{total} (%)	S _{total} (%)
Ti ₍₁₎	0,5	5,74	1,08	6,06	0,10
Ti ₍₂₎	1	5,11	1,27	6,39	0,11
Ti ₍₃₎	1,5	4,97	0,87	6,61	0,12
Ti ₍₄₎	2	5,65	1,29	6,94	0,12
Ti ₍₅₎	2,5	5,74	0,49	6,22	0,13
Ti ₍₆₎	3	5,79	0,82	6,61	0,12
Ti ₍₇₎	4	6,08	0,70	6,78	0,13
Ti ₍₈₎	5	6,24	0,32	6,56	0,12
Ti ₍₉₎	6	5,77	0,51	6,28	0,12
Ti ₍₁₀₎	7	5,58	0,59	6,17	0,13
Ti ₍₁₁₎	8	5,63	0,98	6,61	0,13
Ti ₍₁₂₎	9	5,63	0,65	6,28	0,13
Ti ₍₁₃₎	10	5,79	0,43	6,22	0,13
Ti ₍₁₄₎	11	5,91	0,59	6,50	0,14
Ti ₍₁₅₎	12	5,60	0,62	6,22	0,13
Ti ₍₁₆₎	13	4,59	0,69	5,28	0,13
Ti ₍₁₇₎	14	4,94	0,51	5,44	0,14
Ti ₍₁₈₎	15	4,48	0,80	5,28	0,15
Ti ₍₁₉₎	17,5	4,57	0,76	5,33	0,16
Ti ₍₂₀₎	20	4,91	0,70	5,61	0,19
Ti ₍₂₁₎	22,5	4,74	0,87	5,61	0,15
Ti ₍₂₂₎	25	3,65	0,41	4,06	0,15
Ti ₍₂₃₎	27,5	4,90	0,21	5,11	0,20
Ti ₍₂₄₎	30	3,46	0,98	4,44	0,23
Ti ₍₂₅₎	35	4,41	0,65	5,06	0,29
Ti ₍₂₆₎	40	1,75	0,59	2,33	0,13
Ti ₍₂₇₎	45	2,38	0,85	3,22	0,16
Ti ₍₂₈₎	50	6,04	1,07	7,11	0,40
Ti ₍₂₉₎	55	6,24	1,14	7,39	0,33
T _{T(1)}	1	5,46	0,82	6,28	0,12
T _{T(2)}	3,5	5,52	0,92	6,44	0,13
T _{T(3)}	6	5,37	0,85	6,22	0,13
T _{T(4)}	8,5	4,78	0,88	5,67	0,14
T _{T(5)}	13,5	4,68	0,82	5,50	0,14
T _{T(6)}	18,5	4,63	0,93	5,56	0,15
T _{T(7)}	23,5	4,58	0,47	5,06	0,15
T _{T(8)}	28,5	3,83	0,67	4,50	0,21
T _{T(9)}	33,5	3,93	0,63	4,56	0,24
T _{T(10)}	38,5	0,83	0,78	1,61	0,08
T _{T(11)}	43,5	0,52	1,15	1,67	0,05
T _{T(12)}	48,5	1,81	0,97	2,78	0,14
T _{T(13)}	53,5	3,05	0,84	3,89	0,20
T _{T(14)}	58,5	1,29	0,94	2,22	0,11
T _{T(15)}	63,5	0,82	0,90	1,72	0,06
T _{T(16)}	68,5	6,69	0,75	7,44	0,22
T _{T(17)}	73,5	6,23	0,83	7,06	0,18
T _{T(18)}	78,5	3,23	0,60	3,83	0,10
T _{T(19)}	83,5	2,19	0,42	2,61	0,07
T _{T(20)}	88,5	1,84	0,33	2,17	0,07
T _{T(21)}	93,5	1,55	0,12	1,67	0,05
T _{T(22)}	98,5	0,79	0,05	0,83	0,03

Annexe 16 : Concentrations en carbone organique, inorganique, total et soufre total particulières dans les sédiments de la retenue de Temple. C_i = carottier interface ; C_T = carottier tube ; T_i = carottier interface ; T_T = carottier tube.

Echantillon	Prof.	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Th	U	Fe	Mn
	(cm)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(mmol.L ⁻¹)	(mmol.L ⁻¹)
Eau de fond	0	9,71	8,47	2,70	13,1	15,1	47,8	0,23	1,55	0,03	1,36	0,001	0,001
M _{i(1)}	1,5	38,3	47,4	220	161	43,7	132	1,56	19,9	0,75	7,73	0,24	0,14
M _{i(2)}	3	38,4	28,3	320	165	48,2	313	3,28	26,4	0,64	6,49	0,41	0,18
M _{i(3)}	4,5	24,5	24,4	321	129	33,0	110	0,96	13,4	0,38	7,15	0,47	0,16
M _{i(4)}	6	33,3	27,2	347	147	26,0	96,4	0,60	8,90	0,19	9,91	0,55	0,18
M _{i(5)}	7,5	12,5	34,7	474	119	15,5	150	1,62	7,28	0,20	9,80	0,92	0,33
M _{i(6)}	9	22,9	40,7	647	150	16,0	100	0,94	6,20	0,38	3,48	1,48	0,33
M _{i(7)}	10,5	19,1	42,8	696	177	17,8	56,3	0,14	5,35	0,15	3,89	1,67	0,43
M _{i(8)}	12	9,87	23,4	500	93,6	7,29	36,3	0,31	1,11	0,09	4,38	1,45	0,26
M _{i(9)}	13,5	11,1	32,5	433	70,4	8,24	44,1	0,50	1,88	0,10	5,03	1,66	0,26
M _{i(10)}	15	10,7	33,2	415	76,2	11,2	178	0,77	5,83	0,13	4,20	1,60	0,37
M _{i(11)}	16,5	13,4	45,8	389	97,1	15,7	101	0,40	4,41	0,13	7,25	1,31	0,33
M _{i(12)}	18	12,2	51,2	423	90,8	12,0	72,3	0,23	2,92	0,11	6,71	1,62	0,42
M _{i(13)}	19,5	14,8	60,6	462	94,6	7,42	55,7	0,43	1,75	0,10	10,5	1,87	0,48
M _{i(14)}	21	14,8	61,4	444	121	8,24	37,7	0,17	1,68	0,10	14,3	1,67	0,39
M _{i(15)}	22,5	8,61	60,4	391	99,5	7,58	28,2	0,07	0,91	0,07	15,4	1,76	0,48
M _{i(16)}	24	9,61	33,7	314	94,7	12,7	131	0,88	3,13	0,08	24,0	1,40	0,39
M _{i(17)}	25,5	7,02	37,6	316	79,7	10,1	44,7	0,14	1,94	0,07	21,6	1,56	0,39
M _{i(18)}	27	9,47	32,6	314	94,2	8,23	56,2	0,75	2,29	0,08	13,8	1,33	0,39
M _{T(1)}	0,3	30,1	0,74	174	97,2	38,6	71,2	1,32	16,0	0,37	13,2	0,16	0,12
M _{T(2)}	0,8	28,0	13,0	267	146	56,0	83,4	2,39	23,4	0,52	11,0	0,29	0,16
M _{T(3)}	2	26,9	9,71	325	151	51,6	88,9	2,28	26,4	0,42	12,4	0,35	0,22
M _{T(4)}	3	23,8	5,25	251	90,4	36,3	1082	1,40	16,4	0,24	13,2	0,39	0,16
M _{T(5)}	4	34,4	n.d	139	632	117	2332	1,60	25,2	0,19	9,06	0,22	0,09
M _{T(7)}	6	34,6	n.d	179	439	60,8	471	0,46	48,9	0,35	11,5	0,31	0,12
M _{T(8)}	7	30,7	n.d	216	52,5	16,9	95,7	n.d	5,19	0,14	9,86	0,27	0,16
M _{T(9)}	8	22,3	n.d	213	52,5	31,0	527	0,30	13,8	0,23	15,6	0,45	0,16
M _{T(13)}	12	23,8	16,3	243	79,2	39,3	57,7	0,73	16,9	0,51	9,51	0,72	0,21
M _{T(14)}	13	23,4	3,30	274	474	60,8	668	2,76	33,5	0,38	19,1	0,53	0,27
M _{T(15)}	14	20,7	6,30	282	90,9	33,5	223	0,88	16,1	0,30	12,2	0,79	0,33
M _{T(16)}	15	16,4	6,67	271	83,0	17,7	42,5	0,30	6,43	0,13	14,1	0,70	0,24
M _{T(18)}	16	19,7	n.d	229	67,8	25,4	331	1,60	12,5	0,33	22,6	0,84	0,32
M _{T(19)}	17	16,9	n.d	213	42,0	17,9	75,4	n.d	5,73	0,18	35,8	0,71	0,32
M _{T(20)}	19,5	10,6	40,8	246	72,7	16,8	61,4	0,25	5,79	0,12	18,6	1,34	0,34
M _{T(21)}	22	11,0	41,6	224	67,2	17,7	75,8	0,24	5,86	0,13	24,1	1,31	0,31
M _{T(22)}	24,5	9,96	42,8	257	61,9	13,6	351	0,22	4,20	0,09	12,3	1,35	0,30
M _{T(23)}	27	10,3	47,0	338	71,6	10,8	116	0,52	5,16	0,10	11,9	1,59	0,36
M _{T(26)}	37	10,7	40,0	191	49,0	11,8	41,5	0,14	3,12	0,09	11,9	1,21	0,22
M _{T(27)}	42	10,9	47,7	237	56,2	14,2	64,1	0,18	4,13	0,09	13,7	1,60	0,24
M _{T(29)}	52	26,9	n.d	195	68,6	27,4	129	0,39	10,2	0,18	38,6	0,64	0,14
M _{T(32)}	67	10,3	38,7	200	62,6	14,2	98,0	0,30	5,02	0,10	18,7	1,29	0,14
M _{T(33)}	72	14,7	63,3	197	54,3	14,1	64,8	0,28	4,76	0,13	9,70	1,85	0,17
M _{T(34)}	77	9,10	41,3	190	66,3	7,19	31,8	0,16	1,20	0,04	18,6	1,24	0,18
M _{T(35)}	82	8,25	44,9	248	109	15,8	46,6	0,34	4,08	0,06	17,1	1,55	0,20

Annexe 17 : Concentrations des ETM dissous en fonction de la profondeur dans les sédiments de la retenue de Marcenac. M_i = carottier interface ; M_T = carottier tube ; n.d. = non déterminé.

Echantillon	Prof.	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Th	U	Fe	Mn
	(cm)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(mmol.L ⁻¹)	(mmol.L ⁻¹)
Eau de fond	0	11,2	8,05	5,84	20,0	16,4	142	0,79	1,04	0,05	1,31	0,00	0,00
C _{i(1)}	0,5	35,0	69,8	80,3	104	37,6	285	4,41	31,5	0,63	1,87	0,07	0,07
C _{i(2)}	1	24,8	59,2	80,1	94,9	27,3	149	2,77	20,8	0,48	2,32	0,10	0,08
C _{i(3)}	1,5	22,2	47,2	65,4	72,9	31,6	205	3,72	25,2	0,53	2,39	0,14	0,09
C _{i(4)}	2	11,4	59,9	50,4	73,8	27,3	183	2,80	16,6	0,40	2,06	0,10	0,10
C _{i(5)}	2,5	13,5	27,2	41,4	41,4	21,5	145	2,62	16,6	0,43	1,92	0,18	0,10
C _{i(6)}	3	9,92	24,5	52,5	43,3	32,4	219	3,86	23,9	0,55	3,33	0,12	0,12
C _{i(12)}	9,5	6,38	25,7	37,1	41,4	11,3	107	1,32	5,73	0,13	2,30	0,52	0,16
C _{i(13)}	12	3,49	28,6	18,1	34,3	9,80	90,9	1,69	4,04	0,13	1,67	0,56	0,15
C _{i(14)}	14,5	2,73	22,2	23,9	19,6	6,11	83,4	1,57	2,91	0,11	1,65	0,88	0,19
C _{i(15)}	17	3,58	26,2	57,6	26,9	16,1	142	1,62	2,96	0,14	2,56	0,94	0,19
C _{i(16)}	19,5	n.d.	15,9	115	57,0	22,9	110	14,9	5,88	0,08	1,87	0,76	0,20
C _{i(17)}	22	4,60	17,5	197	51,8	4,75	115	1,36	1,55	0,09	2,40	1,05	0,22
C _{i(18)}	24,5	0,00	19,1	345	79,4	2,78	203	0,88	0,81	0,08	2,59	1,16	0,23
C _{i(19)}	29,5	0,66	22,2	723	196	3,40	6625	1,48	1,05	0,07	2,93	1,12	0,22
C _{i(20)}	34,5	2,80	22,9	967	233	10,2	13081	3,69	4,71	0,11	2,34	1,27	0,24
C _{T(1)}	2,5	18,8	15,4	91,6	50,3	25,7	138	2,42	22,6	0,41	2,42	0,12	0,08
C _{T(2)}	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,24	0,12
C _{T(3)}	7,5	6,86	10,1	49,0	29,4	14,7	106	1,84	10,9	0,22	2,55	0,31	0,14
C _{T(4)}	10	8,61	10,8	74,8	57,4	21,8	110	2,03	12,4	0,26	2,06	0,53	0,17
C _{T(5)}	12,5	9,91	11,6	49,1	29,0	17,0	86,7	1,78	9,28	0,28	3,48	0,54	0,16
C _{T(6)}	15	3,49	1,77	31,4	89,8	39,7	173	2,45	11,7	0,28	5,02	0,46	0,15
C _{T(7)}	17,5	3,17	10,1	33,9	29,7	12,7	144	3,21	6,86	0,19	4,27	0,77	0,17
C _{T(8)}	20	2,21	5,17	70,5	307	49,0	253	2,85	7,70	0,14	4,92	0,90	0,20
C _{T(9)}	22,5	1,77	14,2	197	342	52,8	299	3,35	9,08	0,14	4,10	0,96	0,20
C _{T(10)}	25	2,74	13,7	386	88,6	20,6	1050	8,01	12,7	0,28	4,37	1,17	0,21
C _{T(11)}	27,5	n.d.	2,44	645	155	3,51	4204	1,59	1,72	0,10	4,48	0,86	0,23
C _{T(12)}	30	n.d.	5,33	785	843	109	9216	3,24	12,8	0,09	4,61	1,11	0,23
C _{T(13)}	32,5	2,79	4,96	796	187	23,0	13565	14,6	24,7	0,15	7,17	1,03	0,21
C _{T(14)}	35	1,88	8,91	924	226	29,8	13046	8,50	18,0	0,10	5,23	1,11	0,22
C _{T(15)}	37,5	2,95	15,7	972	209	14,4	10701	10,5	25,0	0,17	5,62	1,20	0,21
C _{T(16)}	40	4,87	0,94	1006	235	18,7	9142	4,62	16,6	0,12	6,46	0,78	0,18
C _{T(17)}	42,5	5,28	11,8	1314	404	60,9	30963	30,2	43,5	0,18	6,70	1,06	0,14
C _{T(18)}	45	3,28	8,95	1199	317	33,1	20373	23,7	29,0	0,14	5,76	1,03	0,13
C _{T(19)}	47,5	5,74	2,61	903	260	18,8	12442	9,82	17,6	0,11	8,17	0,61	0,09
C _{T(20)}	50	9,13	n.d.	931	303	53,3	11880	6,63	16,3	0,22	6,54	0,64	0,10
C _{T(21)}	55	5,45	11,8	990	344	25,6	13295	11,5	17,1	0,16	4,48	1,15	0,08
C _{T(22)}	60	4,96	5,28	823	383	29,8	9071	6,15	10,9	0,10	10,5	0,75	0,06
C _{T(23)}	65	5,11	15,4	880	366	71,1	12226	18,1	42,5	0,15	4,89	0,81	0,05
C _{T(24)}	70	8,19	2,15	832	291	33,6	8512	6,15	39,8	0,09	6,08	0,96	0,05
C _{T(25)}	75	7,05	4,04	730	318	35,8	6917	11,7	24,0	0,18	8,55	0,43	0,03
C _{T(26)}	80	7,17	11,1	734	325	35,3	8470	16,5	29,8	0,13	5,52	0,77	0,03
C _{T(27)}	85	12,2	11,8	735	342	40,5	9890	17,7	41,9	0,10	8,18	0,75	0,03
C _{T(28)}	90	4,10	3,94	727	346	24,6	9888	7,01	14,7	0,08	14,9	0,52	0,03
C _{T(29)}	95	8,69	6,82	650	354	66,0	11326	35,5	67,2	0,17	15,4	0,47	0,02
C _{T2(17)}	73	5,16	8,06	690	289	12,4	5560	6,25	9,59	0,09	7,86	0,67	0,04
C _{T2(18)}	78	3,45	1,39	672	292	11,1	4428	3,66	4,89	0,06	4,47	0,46	0,03
C _{T2(19)}	83	10,2	7,56	705	308	36,0	6606	18,4	33,1	0,10	4,49	0,68	0,03
C _{T2(20)}	88	10,8	4,62	744	494	59,1	7524	11,0	24,9	0,11	4,16	0,69	0,03
C _{T2(21)}	93	3,93	2,00	759	341	8,38	7775	4,69	5,99	0,07	7,38	0,59	0,03
C _{T2(22)}	98	5,65	n.d.	584	291	19,3	5972	9,09	20,7	0,15	14,2	0,22	0,02
C _{T2(23)}	103	8,40	n.d.	701	356	17,2	8687	8,55	8,59	0,10	8,61	0,48	0,03
C _{T2(24)}	108	5,20	7,44	738	338	17,0	7185	7,66	10,4	0,10	8,84	0,58	0,03
C _{T2(25)}	113	5,41	4,62	663	307	36,9	6200	20,0	39,7	0,17	10,5	0,59	0,03
C _{T2(26)}	118	5,70	n.d.	669	313	28,1	7067	14,4	33,3	0,12	9,42	0,44	0,03
C _{T2(27)}	123	18,5	2,31	431	252	71,8	10942	53,6	140	0,28	13,0	0,36	0,02

Annexe 18 : Concentrations des ETM dissous en fonction de la profondeur dans les sédiments de la retenue de Cajarc. C_i = carottier interface ; C_T = carottier tube ; n.d. = non déterminé.

Echantillon	Prof.	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Th	U	Fe	Mn
	(cm)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(nmol.L ⁻¹)	(mmol.L ⁻¹)	(mmol.L ⁻¹)
Eau de fond	0	23,9	8,77	21,3	32,5	18,0	92,0	0,29	1,67	0,06	1,77	0,004	0,02
T _{i(1)}	0,5	34,4	13,4	72,2	92,9	15,6	55,5	0,53	4,60	0,19	5,30	0,06	0,07
T _{i(2)}	1	34,4	18,5	121	106	24,2	112	0,77	7,39	0,20	2,59	0,24	0,13
T _{i(3)}	1,5	25,7	16,4	125	95,6	16,5	100	0,59	5,79	0,15	2,85	0,27	0,13
T _{i(4)}	2	22,0	13,6	135	103	15,2	54,4	0,60	6,00	0,12	3,07	0,24	0,14
T _{i(5)}	2,5	26,0	15,7	141	112	16,5	53,1	0,75	5,98	0,16	2,58	0,25	0,14
T _{i(6)}	3	28,4	16,0	162	123	25,9	85,6	1,10	9,85	0,22	2,45	0,35	0,16
T _{i(7)}	4	28,2	16,5	200	140	23,7	100	1,14	10,8	0,19	1,68	0,42	0,19
T _{i(8)}	5	27,2	26,0	210	146	32,4	134	1,89	14,1	0,23	2,10	0,42	0,21
T _{i(9)}	6	20,4	13,9	179	116	22,9	61,5	0,87	9,00	0,16	1,71	0,33	0,19
T _{i(10)}	7	17,4	11,9	162	100	17,5	51,3	0,68	9,68	0,14	1,25	0,33	0,20
T _{i(11)}	8	11,8	7,53	141	94,3	12,3	43,9	0,31	3,51	0,08	1,59	0,22	0,15
T _{i(12)}	9	14,0	9,90	138	91,6	11,5	24,3	0,24	3,21	0,08	1,82	0,27	0,20
T _{i(13)}	10	22,0	14,0	149	100	22,2	51,1	0,82	8,92	0,20	1,12	0,35	0,19
T _{i(14)}	11	17,6	13,3	150	103	15,4	39,7	0,42	4,89	0,20	1,19	0,33	0,19
T _{i(15)}	12	14,7	10,7	118	78,6	14,4	28,4	0,36	4,40	0,11	1,05	0,27	0,16
T _{i(16)}	13	14,6	10,1	89,3	55,6	19,5	48,6	0,80	7,30	0,19	1,03	0,32	0,15
T _{i(17)}	14	10,3	6,81	48,4	38,3	9,82	31,5	0,34	2,67	0,08	1,72	0,24	0,12
T _{i(18)}	15	9,03	7,00	33,0	27,2	6,20	23,7	0,18	1,46	0,05	1,72	0,24	0,10
T _{i(19)}	17,5	10,2	36,8	23,2	24,5	9,96	40,2	0,41	3,33	0,06	0,66	0,35	0,10
T _{i(20)}	20	6,28	11,2	9,01	7,80	6,28	33,0	0,57	1,97	0,06	0,41	0,42	0,07
T _{i(21)}	22,5	9,32	11,3	11,1	13,1	11,2	64,0	0,54	4,84	0,06	0,57	0,39	0,08
T _{i(22)}	25	7,57	9,75	11,7	7,44	9,85	49,1	0,75	3,00	0,10	0,41	0,42	0,07
T _{i(23)}	27,5	5,63	4,92	8,04	9,48	4,14	36,3	0,25	0,57	0,04	1,17	0,29	0,07
T _{i(24)}	30	4,98	9,39	16,8	18,1	4,37	63,5	0,70	0,92	0,06	0,47	0,37	0,07
T _{i(25)}	35	5,50	9,30	36,7	28,5	7,43	149	2,62	2,54	0,05	0,51	0,38	0,08
T _{i(26)}	40	7,44	7,54	28,4	15,5	7,53	88,0	1,23	2,34	0,04	1,25	0,32	0,08
T _{i(27)}	45	7,08	10,1	51,4	30,6	6,86	259	1,86	3,03	0,05	0,86	0,30	0,09
T _{i(28)}	50	7,97	15,0	64,5	42,2	21,4	759	10,5	15,0	0,09	1,13	0,29	0,08
T _{i(29)}	55	18,8	14,4	29,9	25,2	11,3	238	4,06	12,6	0,11	3,21	0,17	0,07
T _{T(1)}	1,0	20,5	9,31	187	169	12,7	280	0,35	2,63	0,07	4,36	0,21	0,22
T _{T(2)}	3,5	16,9	0,00	143	158	31,3	67,8	0,00	1,88	0,08	7,41	0,09	0,17
T _{T(3)}	6,0	18,1	6,83	157	120	14,2	52,8	0,82	4,16	0,09	3,54	0,25	0,19
T _{T(4)}	8,5	14,3	9,22	105	74,4	25,4	43,3	0,48	14,6	0,09	2,79	0,23	0,16
T _{T(5)}	13,5	4,78	4,26	26,6	23,6	4,73	23,5	0,07	0,56	0,04	1,58	0,26	0,09
T _{T(6)}	18,5	5,41	7,36	20,0	17,3	11,0	50,4	0,47	4,18	0,05	0,63	0,33	0,09
T _{T(7)}	23,5	6,40	7,71	29,0	18,7	8,40	95,1	0,39	2,03	0,07	0,80	0,37	0,09
T _{T(8)}	28,5	5,76	7,43	24,9	21,0	5,24	57,6	0,55	1,80	0,05	0,96	0,37	0,10
T _{T(9)}	33,5	6,48	7,07	29,7	21,9	7,96	92,3	0,94	1,50	0,05	2,11	0,29	0,10
T _{T(10)}	38,5	29,2	1,07	18,6	23,6	11,6	145	1,12	3,39	0,07	3,25	0,04	0,05
T _{T(13)}	53,5	10,4	3,81	40,7	35,6	4,94	109	0,70	1,97	0,03	5,49	0,07	0,07
T _{T(14)}	58,5	11,5	0,00	15,0	16,7	6,91	126	0,50	2,50	0,03	5,61	0,04	0,07
T _{T(15)}	63,5	12,4	4,87	16,7	14,4	6,95	69,8	0,66	1,83	0,05	2,14	0,15	0,08
T _{T(16)}	68,5	34,9	1,72	25,0	19,7	19,2	225	4,97	38,3	0,12	6,08	0,12	0,06
T _{T(17)}	73,5	46,7	0,70	20,0	16,3	15,7	137	2,30	28,2	0,10	11,3	0,03	0,06
T _{T(18)}	78,5	45,5	1,05	27,4	19,9	19,2	206	1,72	18,1	0,09	12,2	0,07	0,09
T _{T(19)}	83,5	30,4	0,09	31,9	19,5	9,15	23,1	0,19	3,85	0,04	11,1	0,06	0,12
T _{T(20)}	88,5	35,5	0,00	45,3	23,8	30,6	53,9	0,34	5,90	0,05	20,7	0,03	0,11
T _{T(21)}	93,5	34,8	6,42	33,7	21,4	22,1	73,2	0,37	6,78	0,10	8,93	0,18	0,13
T _{T(22)}	98,5	67,7	0,00	30,1	27,1	29,8	87,5	0,24	41,5	0,06	12,8	0,03	0,10

Annexe 19 : Concentrations des ETM dissous en fonction de la profondeur dans les sédiments de la retenue de Temple. T_i = carottier interface ; T_T = carottier tube.

Echantillon	Prof.	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Th	U	Fe	Mn
	(cm)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
M _i (1)	1,5	84,2	76,0	17,2	35,2	38,1	188	1,18	63,1	15,2	4,82	38200	1059
M _i (2)	3	70,9	67,2	14,7	28,0	31,2	161	1,05	50,8	12,9	4,47	31696	924
M _i (3)	4,5	56,4	58,0	11,6	21,7	24,5	118	0,65	39,5	13,4	3,83	25535	726
M _i (4)	6	48,6	52,8	9,06	17,7	21,4	98,5	0,61	33,0	10,0	3,21	21803	554
M _i (5)	7,5	55,1	57,8	10,4	19,7	22,9	114	0,58	36,7	11,2	3,64	24012	634
M _i (6)	9	72,7	67,7	13,7	27,2	28,9	154	0,82	51,8	14,0	4,81	31679	1005
M _i (7)	10,5	69,5	67,3	13,6	26,7	28,6	146	0,78	45,1	13,5	4,66	30410	909
M _i (8)	12	66,8	64,9	12,5	25,5	27,5	134	0,67	42,0	13,2	4,04	28980	752
M _i (9)	13,5	64,2	62,1	11,5	23,1	24,9	125	0,63	51,7	12,4	3,94	26825	603
M _i (10)	15	73,5	68,0	12,8	26,8	27,7	140	0,78	47,1	13,6	4,22	29934	713
M _i (11)	16,5	83,5	72,2	15,7	32,2	32,5	166	1,04	52,0	15,6	4,90	35178	955
M _i (12)	18	86,9	74,2	16,1	32,7	31,2	168	0,98	52,0	16,2	4,75	36520	1044
M _i (13)	19,5	98,6	80,7	17,3	36,5	34,5	182	0,95	57,3	18,6	4,64	40927	1166
M _i (14)	21	103	84,3	17,8	37,7	36,7	187	1,09	60,5	18,5	5,17	41869	1194
M _i (15)	22,5	74,4	70,1	13,6	27,7	28,9	155	0,89	53,4	14,2	4,82	31921	862
M _i (16)	24	54,7	56,9	10,5	21,5	23,1	111	0,73	42,4	11,1	3,78	23907	673
M _i (17)	25,5	62,8	62,5	11,5	23,9	25,8	122	0,74	42,9	12,1	4,27	26469	725
M _i (18)	27	89,7	76,3	15,4	33,4	30,8	161	0,93	52,2	15,9	4,79	36259	1080
M _T (1)	0,3	77,8	72,2	16,8	32,9	37,2	183	1,31	57,6	11,7	4,86	35571	1095
M _T (2)	0,8	82,2	76,6	17,1	35,8	38,5	187	1,43	59,4	13,4	4,78	37202	1063
M _T (3)	2	89,6	80,3	18,5	37,2	41,8	207	1,40	67,6	14,1	5,06	40254	1128
M _T (4)	3	60,4	58,9	12,0	23,6	25,5	135	0,85	41,5	11,2	4,39	26664	787
M _T (5)	4	51,5	54,6	10,2	20,3	24,3	113	0,77	37,2	9,54	3,64	23600	601
M _T (6)	5	52,7	57,5	10,3	21,7	24,8	121	0,66	37,2	10,6	4,23	24651	628
M _T (7)	6	53,3	56,9	11,0	21,1	24,1	118	0,79	36,7	9,95	3,67	24789	644
M _T (8)	7	62,7	62,6	12,3	24,6	27,7	135	0,84	41,7	11,8	4,19	27993	754
M _T (9)	8	62,9	61,8	12,1	24,4	27,1	134	0,78	41,6	11,5	3,99	28243	748
M _T (10)	9	54,4	59,3	10,2	21,2	23,5	109	0,62	36,8	10,7	3,30	24031	600
M _T (11)	10	59,6	61,2	11,7	23,4	24,5	123	0,77	40,3	11,1	4,10	26338	663
M _T (12)	11	72,8	70,1	13,8	28,9	28,5	144	0,85	49,0	13,5	4,33	31131	840
M _T (13)	12	84,5	77,0	16,3	33,2	32,7	165	1,01	54,0	14,7	4,88	37104	1054
M _T (14)	13	91,7	78,0	16,8	35,0	33,5	169	0,86	53,8	15,2	4,67	38669	1134
M _T (15)	14	99,5	85,7	18,1	38,4	35,9	187	1,02	59,5	15,8	4,96	41974	1268
M _T (16)	15	95,6	82,5	16,8	37,0	34,9	184	1,03	58,8	15,4	5,05	39620	1143
M _T (18)	16	72,3	68,0	13,4	27,1	27,7	147	0,81	45,4	12,6	4,77	32375	880
M _T (19)	17	72,8	66,6	12,8	27,0	28,0	137	0,82	47,5	12,3	4,69	31056	859
M _T (20)	19,5	86,6	77,7	15,4	33,0	31,5	173	1,01	55,1	14,7	4,60	37469	1028
M _T (21)	22	77,0	71,6	15,1	30,2	30,1	173	1,02	54,9	13,4	4,65	34619	1030
M _T (22)	24,5	89,6	78,5	17,1	34,9	39,2	188	1,03	67,3	14,7	4,98	40691	1552
M _T (23)	27	81,5	73,4	16,1	32,6	31,2	179	1,11	54,3	14,2	5,82	37215	1100
M _T (24)	29,5	41,5	50,1	7,19	15,4	17,9	83	0,47	31,7	9,11	2,64	19995	427
M _T (25)	32	51,0	56,9	9,69	19,7	21,3	113	0,68	38,2	9,60	3,31	24692	551
M _T (26)	37	60,3	62,1	12,0	23,7	24,9	129	0,72	41,8	12,6	3,73	27291	933
M _T (27)	42	54,9	58,1	10,1	20,6	22,7	114	0,52	37,9	9,65	3,47	24095	709
M _T (28)	47	43,6	50,6	7,89	16,5	18,1	88,5	0,33	30,8	8,25	2,36	19835	452
M _T (29)	52	52,1	55,0	9,22	19,9	22,1	99,8	0,52	36,6	9,05	3,12	24215	555
M _T (30)	57	51,2	56,0	9,40	19,0	22,1	104	0,54	34,8	8,47	2,54	23782	544
M _T (31)	62	45,6	51,2	7,84	17,4	21,1	82,3	0,41	27,9	7,97	2,32	20652	509
M _T (32)	67	64,1	62,8	12,7	26,0	27,1	136	0,82	46,1	11,1	3,82	28717	840
M _T (33)	72	82,5	73,7	15,8	32,1	32,2	164	1,02	50,3	13,4	4,60	36492	1200
M _T (34)	77	51,7	52,7	10,4	19,9	26,3	99,3	0,70	45,6	9,07	3,17	22240	597
M _T (35)	82	56,1	56,0	9,37	22,1	26,6	108	0,82	37,2	9,37	3,71	24324	607
M _T (36)	87	45,6	50,5	8,61	17,1	18,2	91,9	0,58	31,1	7,09	2,23	20574	369
M _T (37)	92	43,6	49,9	7,64	16,1	18,1	85,9	0,51	30,3	6,99	2,21	19444	347
M _T (38)	97	48,6	52,9	8,81	18,0	19,4	99,1	0,70	34,5	7,57	2,50	21722	417
M _T (39)	102	61,3	63,5	12,2	24,3	27,4	140	1,26	40,5	11,0	3,96	27765	814
M _T (40)	107	64,7	65,9	12,7	26,3	26,7	128	0,73	39,4	9,78	3,62	27885	749
M _T (41)	112	48,2	55,0	9,58	19,4	20,8	103	0,61	31,7	7,00	3,08	21588	517
M _T (42)	117	46,7	54,5	9,45	22,6	20,7	100	0,71	31,1	6,86	2,76	21666	483
M _T (43)	122	57,8	60,0	11,4	24,7	25,5	130	0,63	37,3	8,12	3,30	25902	615
M _T (44)	127	65,1	67,9	13,0	28,3	26,5	145	0,82	42,0	9,08	3,23	29231	665
M _T (45)	132	70,3	71,8	13,7	30,4	29,7	147	0,66	46,3	9,46	3,19	31605	775

Annexe 20 : Concentrations ETM particulières en fonction de la profondeur des sédiments de la retenue de Marcenac. M_i = carottier interface ; M_T = carottier tube.

Echantillon	Prof.	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Th	U	Fe	Mn
	(cm)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
CI(1)	0,5	80,7	81,0	17,3	39,3	37,0	799	14,9	114	15,6	4,65	33400	1025
CI(2)	1	71,4	82,8	18,1	37,8	34,3	908	16,9	125	19,4	4,13	31495	938
CI(3)	1,5	70,8	79,2	15,3	37,0	31,3	862	16,5	123	14,6	3,64	30379	855
CI(4)	2	76,4	86,9	17,6	37,4	31,0	995	18,4	124	12,2	3,29	32670	852
CI(5)	2,5	73,7	86,5	16,3	47,3	27,4	777	13,1	108	11,7	3,67	30083	762
CI(6)	3	60,2	64,0	13,1	24,6	23,9	757	11,1	116	9,95	3,01	27480	699
CI(7)	3,5	67,9	65,5	16,6	21,9	28,8	762	13,2	105	18,4	3,06	28245	749
CI(8)	4	69,7	62,8	15,1	42,0	42,5	907	11,8	151	14,9	3,16	29656	761
CI(9)	5	70,4	60,7	16,3	44,5	40,3	866	12,5	148	13,5	3,07	30129	764
CI(10)	6	61,6	54,4	15,6	38,8	39,3	904	12,2	110	11,6	3,00	27081	663
CI(11)	7	58,4	57,8	13,8	37,1	36,6	1076	11,5	107	10,6	3,47	25661	527
CI(12)	9,5	56,2	54,3	14,5	40,7	36,4	863	14,6	101	16,6	2,50	23536	510
CI(13)	12	64,9	57,6	15,4	43,5	48,1	1342	25,4	130	12,9	2,98	29948	664
CI(14)	14,5	75,7	72,7	22,5	31,2	43,8	2004	53,5	194	15,5	4,10	33888	750
CI(15)	17	83,6	71,1	27,7	27,9	54,2	2642	82,4	213	15,3	4,40	36414	894
CI(16)	19,5	97,5	78,4	23,5	50,8	80,7	3862	101	289	19,3	5,33	42723	1045
CI(17)	22	97,2	98,9	29,8	67,1	81,9	4402	109	326	19,6	4,93	45657	1186
CI(18)	24,5	89,4	80,6	26,9	53,5	65,8	3194	72,9	273	16,8	5,17	39904	1024
CI(19)	29,5	101	97,8	27,1	63,8	98,6	6183	142	513	18,6	5,15	53043	1497
CI(20)	34,5	91,0	90,1	26,5	57,1	102	6193	145	628	22,2	5,20	50359	1389
CI(21)	37	88,8	83,0	26,1	57,0	101	5639	130	721	17,7	4,74	47704	1287
CT(1)	2,5	79,5	68,7	18,6	41,7	48,8	1023	17,0	174	16,8	4,51	35910	1080
CT(2)	5	78,4	59,3	17,1	39,0	47,0	993	16,0	122	13,6	4,58	33509	893
CT(3)	7,5	77,0	75,7	17,9	47,0	42,5	977	15,4	122	12,4	3,74	33728	826
CT(4)	10	76,0	53,9	17,3	34,2	43,5	910	12,6	146	20,0	3,41	31672	764
CT(5)	12,5	71,0	56,3	15,5	30,3	40,6	964	12,8	111	14,2	3,26	28165	622
CT(6)	15	75,0	58,4	18,6	33,6	46,9	1282	23,7	141	12,8	3,50	30648	666
CT(7)	17,5	80,7	66,6	24,0	25,8	56,1	2532	65,6	208	16,5	4,09	34402	796
CT(8)	20	95,7	68,1	26,9	34,5	72,0	4142	108	298	15,6	5,69	39797	1000
CT(9)	22,5	108	92,0	38,0	59,7	84,8	4499	118	339	25,5	5,40	42254	1094
CT(10)	25	103	74,0	30,6	35,1	66,2	3924	88,3	307	18,2	5,59	39428	962
CT(11)	27,5	110	83,8	30,9	48,9	90,6	6856	155	308	18,1	5,71	48893	1316
CT(12)	30	97,8	66,9	27,7	37,1	77,8	5795	135	505	25,9	5,03	44226	1229
CT(13)	32,5	110	83,0	31,9	32,6	103	6933	169	747	19,1	5,63	49088	1340
CT(14)	35	101	86,2	27,7	39,0	97,9	6357	143	780	18,6	5,05	47403	1171
CT(15)	37,5	101	76,3	29,5	33,8	102	6136	140	935	17,5	5,17	45820	1308
CT(16)	40	77,9	59,2	22,6	22,8	64,2	3621	81,9	931	13,7	4,66	33305	946
CT(17)	42,5	107	86,6	34,9	41,7	153	10027	295	944	24,0	5,98	49598	1776
CT(18)	45	97,5	73,3	33,1	35,3	114	9965	237	635	20,1	5,67	47369	2379
CT(19)	47,5	72,8	47,5	20,2	20,0	62,2	4619	105	318	14,0	3,78	29733	1050
CT(20)	50	73,8	54,3	18,2	18,0	62,4	4694	112	290	13,7	4,59	30846	893
CT(21)	55	106	72,1	24,8	35,3	117	5091	135	440	19,4	6,70	44625	1105
CT(22)	60	105	84,7	25,4	35,5	149	5091	145	567	27,4	7,09	46801	1559
CT(23)	65	104	86,7	24,0	35,7	185	4145	133	678	20,4	5,80	45419	1514
CT(24)	70	128	102	30,3	44,9	146	4819	149	645	23,4	7,06	55315	1575
CT(25)	75	99,1	101	24,1	46,8	99,6	2912	86,7	445	13,7	6,15	48162	1321
CT(26)	80	88,8	95,4	23,5	50,5	137	4330	145	631	17,1	5,49	46254	1492
CT(27)	85	108	112	29,4	62,0	222	6533	247	1180	15,7	5,94	62054	2616
CT(28)	90	81,5	90,9	18,7	46,5	101	4219	159	530	11,8	4,69	38049	922
CT(29)	95	77,8	96,4	18,0	47,1	96,4	3342	132	574	10,7	4,04	38306	1007
CT2(3)	3	74,9	80,7	19,9	37,0	42,6	2116	53,9	240	11,5	4,06	32849	668
CT2(4)	8	89,5	85,1	25,5	40,1	61,3	3680	104	441	20,2	5,08	40755	1036
CT2(5)	13	73,6	80,9	20,0	35,8	52,1	3210	71,7	371	14,7	3,74	36326	893
CT2(6)	18	83,2	96,8	24,5	45,7	90,3	6120	152	880	13,8	4,53	49148	1241
CT2(7)	23	77,8	82,8	23,1	43,8	85,3	5259	128	1209	12,5	4,09	44672	1277
CT2(8)	28	87,4	93,7	29,5	46,6	99,5	6351	179	631	13,7	4,85	47696	1448
CT2(9)	33	85,6	89,7	26,5	49,1	115	7965	217	710	19,4	5,16	48047	1496
CT2(10)	38	71,8	69,2	20,7	36,8	86,5	6555	176	443	12,6	3,65	40931	1360
CT2(11)	43	66,4	67,3	16,5	59,5	66,2	4089	94,7	263	10,8	3,53	36720	1145
CT2(12)	48	75,3	74,3	18,4	35,0	126	4308	129	437	13,2	4,01	43613	1373
CT2(13)	53	97,0	93,6	25,1	48,7	264	6736	214	1002	18,6	6,47	58044	2218
CT2(14)	58	90,5	97,5	22,3	43,7	152	5088	146	558	24,6	6,38	49216	1750
CT2(15)	63	83,6	87,1	20,8	42,7	147	3333	108	519	16,4	4,68	45612	1676
CT2(16)	68	102	104	24,8	48,6	229	5460	188	880	19,0	6,46	57401	2311
CT2(17)	73	103	111	25,6	55,3	121	4041	130	561	16,3	6,28	53318	1368
CT2(18)	78	90,2	90,6	23,6	45,0	103	3106	93,8	477	20,1	5,66	47862	1498
CT2(19)	83	95,5	94,6	24,6	43,1	157	5239	175	787	14,6	6,00	52562	1841
CT2(20)	88	98,8	97,1	27,1	48,5	203	6401	227	1105	18,4	6,04	62053	2696
CT2(21)	93	90,6	82,2	21,0	42,8	125	5940	248	648	14,0	4,80	43569	1082
CT2(22)	98	73,5	74,8	17,0	35,7	87,3	2885	108	495	11,4	3,84	35589	884
CT2(23)	103	103	95,5	27,4	52,4	171	6372	293	815	22,8	5,42	49428	1594
CT2(24)	108	93,6	84,9	22,7	47,0	129	5909	191	617	17,3	4,63	44632	1443
CT2(25)	113	66,5	53,4	13,3	35,7	66,4	2477	70,1	391	12,0	3,50	32903	716
CT2(26)	118	72,8	56,1	18,4	38,1	91,6	3701	109	678	12,2	4,52	39114	1438
CT2(27)	123	90,7	78,4	26,9	48,9	142	7056	237	1279	15,3	5,52	45561	1415

Annexe 21 : Concentrations des ETM particulières en fonction de la profondeur des sédiments de la retenue de Cajarc. M_i = carottier interface ; M_T = carottier tube.

Echantillon	Prof.	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Th	U	Fe	Mn
	(cm)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
T _i (1)	0,5	90,1	90,2	16,8	44,7	38,0	673,17	11,0	89,2	16,8	3,25	37951	960
T _i (2)	1	101	88,0	19,5	45,7	39,2	709	12,4	94,7	16,1	3,55	40069	1068
T _i (3)	1,5	97,9	95,3	18,7	48,4	37,4	677	12,3	84,1	20,7	3,64	39742	1076
T _i (4)	2	98,3	90,0	18,5	45,0	39,7	716	12,7	91,8	15,1	3,44	41016	1138
T _i (5)	2,5	101	93,2	19,4	47,3	41,3	749	13,8	99,2	15,7	3,82	41772	1164
T _i (6)	3	101	89,3	19,9	45,5	40,7	735	13,6	97,8	15,5	3,92	42249	1204
T _i (7)	4	99,1	88,9	19,1	46,0	39,5	702	13,7	97,1	19,2	3,67	42310	1247
T _i (8)	5	102	86,2	19,6	44,6	39,4	694	12,9	98,0	16,7	3,77	42705	1318
T _i (9)	6	93,5	83,9	17,7	40,4	37,9	645	12,2	89,2	14,5	3,62	39691	1195
T _i (10)	7	96,3	81,0	17,6	45,7	40,8	721	13,3	95,5	14,8	3,35	41165	1207
T _i (11)	8	94,9	84,5	18,4	45,6	38,6	726	14,0	97,0	14,2	3,45	41185	1252
T _i (12)	9	90,0	77,1	17,1	39,6	38,6	678	12,5	93,4	16,9	3,21	37441	1148
T _i (13)	10	98,5	87,9	19,6	49,3	41,3	753	14,0	100	15,5	3,43	41381	1327
T _i (14)	11	101	89,7	19,5	48,6	43,2	798	15,9	107	16,2	3,65	42680	1344
T _i (15)	12	95,8	87,1	19,0	45,5	41,3	758	14,6	101	15,5	3,07	41346	1264
T _i (16)	13	77,8	76,0	16,7	40,5	35,0	664	12,1	81,6	11,7	2,82	33310	919
T _i (17)	14	84,4	98,9	17,9	55,9	35,7	726	12,9	78,8	18,6	2,97	34054	828
T _i (18)	15	78,4	88,3	16,8	40,1	32,2	664	12,4	72,9	15,7	2,95	30948	702
T _i (19)	17,5	84,9	86,4	17,6	46,9	36,7	763	14,9	87,4	15,3	3,11	32399	680
T _i (20)	20	86,9	87,1	16,2	40,4	39,3	902	18,2	93,7	14,8	3,33	31706	625
T _i (21)	22,5	85,3	92,0	16,3	41,4	37,1	846	18,5	88,0	13,7	2,86	30987	623
T _i (22)	25	68,8	91,9	15,3	52,1	31,5	941	19,8	77,7	16,3	2,43	25487	577
T _i (23)	27,5	50,3	65,7	14,2	30,2	28,4	1486	26,6	92,4	10,7	2,18	21410	508
T _i (24)	30	64,6	74,1	15,9	30,8	37,4	2772	58,3	152	11,4	2,57	27412	674
T _i (25)	35	75,6	80,2	17,9	36,6	47,1	3998	97,0	211	13,2	2,86	32333	756
T _i (26)	40	56,5	69,6	13,2	24,3	28,8	1575	36,5	117	9,82	2,04	26522	510
T _i (27)	45	68,6	97,0	13,9	40,6	41,6	2558	68,7	178	17,2	3,15	31327	609
T _i (28)	50	93,0	143	19,2	43,9	78,3	7226	180	593	17,7	3,67	44035	943
T _i (29)	55	78,8	119	17,0	35,4	52,5	3547	82,8	312	15,6	3,34	36911	795
T _T (1)	1	95,4	87,9	17,5	45,7	34,7	623	11,2	79,9	22,3	3,19	38911	1140
T _T (2)	3,5	98,2	87,8	17,6	44,3	37,3	628	11,5	84,2	17,6	3,55	40598	1185
T _T (3)	6	99,9	87,4	17,9	41,6	37,3	657	11,7	89,5	17,9	3,42	39192	1162
T _T (4)	8,5	85,7	77,3	16,5	37,7	35,5	685	13,0	82,2	14,4	3,17	34823	923
T _T (5)	13,5	85,1	83,2	16,8	35,5	34,3	749	14,6	87,8	14,0	2,98	33035	756
T _T (6)	18,5	95,1	90,9	17,3	43,2	45,6	892	20,7	105	20,1	3,66	35346	816
T _T (7)	23,5	97,6	93,5	18,1	39,0	42,0	1014	25,4	114	17,4	3,15	37787	992
T _T (8)	28,5	67,4	69,7	16,1	29,3	35,5	2169	46,0	134	11,2	2,58	28344	751
T _T (9)	33,5	69,5	74,6	16,7	28,3	41,8	3020	70,0	174	12,4	2,90	30562	755
T _T (10)	38,5	44,1	53,9	9,35	18,8	21,1	799	15,5	64,7	8,7	1,92	20868	457
T _T (11)	43,5	45,0	56,0	9,44	19,7	17,2	565	9,91	59,3	12,7	2,17	22156	457
T _T (12)	48,5	59,1	71,2	11,2	22,6	29,7	1603	38,0	122	10,7	3,02	28318	587
T _T (13)	53,5	65,6	85,9	14,0	29,2	42,7	2717	68,4	223	11,5	2,92	31847	670
T _T (14)	58,5	58,3	80,8	11,4	32,2	27,2	1337	33,9	129	14,7	2,35	26418	502
T _T (15)	63,5	60,7	64,5	10,2	23,0	21,5	661	16,1	68,8	11,3	2,61	25390	464
T _T (16)	68,5	70,1	65,3	12,9	24,3	33,8	838	14,1	223	12,1	3,31	27827	646
T _T (17)	73,5	71,6	66,4	11,5	26,3	31,9	743	13,4	173	12,2	3,29	28670	611
T _T (18)	78,5	65,4	65,5	10,5	23,8	26,4	467	7,59	106	13,0	2,91	25033	473
T _T (19)	83,5	66,7	66,2	11,3	27,2	24,2	297	3,45	72,9	15,5	2,53	23902	400
T _T (20)	88,5	61,2	64,0	10,1	23,2	20,7	205	2,09	54,5	12,7	2,55	23181	409
T _T (21)	93,5	59,0	61,5	9,18	20,5	18,5	137	1,05	40,1	9,65	2,32	22447	372
T _T (22)	98,5	57,5	54,0	8,59	19,2	16,7	81,5	0,56	31,3	10,2	2,11	19593	270

Annexe 22 : Concentrations des ETM particulières en fonction de la profondeur des sédiments de la retenue de Temple. T_i = carottier interface ; T_T = carottier tube.

Echantillon	Prof. (cm)	Co (mg.kg ⁻¹)	Ni (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)	Cd (mg.kg ⁻¹)	Pb (mg.kg ⁻¹)	Th (mg.kg ⁻¹)	U (mg.kg ⁻¹)	Fe (mg.kg ⁻¹)	Mn (mg.kg ⁻¹)
M _{i(1)}	1,5	9,23	10,7	18,0	84,2	1,11	35,1	0,38	2,06	9198	746
M _{i(2)}	3	7,84	9,95	13,1	76,5	0,92	27,1	0,27	1,80	8591	651
M _{i(3)}	4,5	5,74	7,30	9,14	58,3	0,64	18,6	0,22	1,55	6688	530
M _{i(4)}	6	4,21	5,54	6,92	46,3	0,44	14,7	0,20	1,13	5621	399
M _{i(5)}	7,5	5,16	6,43	8,31	56,1	0,53	19,5	0,31	1,38	5812	461
M _{i(6)}	9	7,53	8,31	11,9	77,9	0,70	28,4	0,25	2,14	8301	762
M _{i(7)}	10,5	7,05	7,91	12,4	74,8	0,71	27,6	0,23	1,70	8381	688
M _{i(8)}	12	5,89	7,13	10,6	63,7	0,54	22,2	0,22	1,38	7447	532
M _{i(9)}	13,5	5,20	6,45	9,11	53,7	0,55	21,2	0,18	1,22	6082	409
M _{i(10)}	15	6,01	7,45	10,8	63,2	0,66	25,4	0,28	1,56	7103	503
M _{i(11)}	16,5	6,99	9,00	13,7	74,4	0,83	30,5	0,26	1,90	8360	663
M _{i(12)}	18	7,92	9,30	14,2	78,3	0,72	32,0	0,28	1,83	8883	778
M _{i(13)}	19,5	6,99	8,51	14,2	69,0	0,78	31,9	0,22	1,53	8937	854
M _{i(14)}	21	7,89	9,26	16,3	75,7	0,87	35,1	0,24	1,92	9343	861
M _{i(16)}	24	5,47	7,55	9,71	58,9	0,56	20,1	0,27	1,45	6131	488
M _{i(17)}	25,5	5,42	7,34	10,4	56,9	0,59	23,7	0,16	1,74	6029	544
M _{i(18)}	27	6,33	8,57	12,6	65,4	0,70	29,2	0,20	1,82	7321	749
M _{T(23)}	27	9,02	11,8	13,9	86,0	0,85	30,7	0,35	2,52	10813	823
M _{T(24)}	29,5	3,65	4,80	4,08	39,8	0,28	12,2	0,54	0,68	4582	285
M _{T(25)}	32	5,18	6,56	6,85	56,0	0,49	21,2	0,25	1,14	5458	378
M _{T(26)}	37	6,38	8,07	9,91	71,0	0,52	22,4	0,22	1,44	7513	696
M _{T(27)}	42	5,17	6,80	7,98	57,7	0,46	19,9	0,28	1,10	6215	497
M _{T(28)}	47	4,02	5,69	5,00	41,9	0,28	14,1	0,63	0,66	5143	284
M _{T(29)}	52	4,50	8,58	8,49	55,7	0,38	19,6	0,28	1,01	6093	382
M _{T(30)}	57	4,63	6,64	6,16	47,7	0,39	16,5	0,40	0,79	6243	344
M _{T(31)}	62	3,64	5,40	4,42	38,8	0,36	15,8	0,46	0,58	4454	314
M _{T(32)}	67	6,51	7,63	11,0	72,8	0,68	25,6	0,25	1,34	7382	603
M _{T(33)}	72	7,75	8,59	13,2	72,9	0,81	29,4	0,32	1,64	8828	900
M _{T(34)}	77	5,22	6,23	8,48	53,0	0,50	17,7	0,21	1,14	5901	441
M _{T(35)}	82	3,76	6,59	10,5	52,7	0,57	19,6	0,16	1,29	5754	409
M _{T(36)}	87	4,28	5,91	4,87	47,1	0,34	13,7	0,58	0,58	4710	216
M _{T(37)}	92	3,81	5,38	5,73	44,7	0,49	14,8	0,38	0,63	4611	236
M _{T(38)}	97	4,50	6,41	6,80	54,9	0,53	16,8	0,43	0,83	5490	274
M _{T(39)}	102	5,84	7,50	10,9	68,8	0,71	23,1	0,25	1,41	6905	545
M _{T(40)}	107	6,55	8,67	11,8	67,8	0,71	23,2	0,30	1,48	7673	552
M _{T(41)}	112	5,31	8,36	10,1	62,8	0,49	17,5	0,24	1,25	7243	332
M _{T(42)}	117	5,30	8,77	8,75	59,5	0,55	17,3	0,24	1,01	7408	321
M _{T(43)}	122	5,59	9,57	10,8	69,0	0,50	21,0	0,30	1,25	8089	392
M _{T(44)}	127	7,01	11,5	14,1	90,1	0,60	27,1	0,23	1,47	9968	444
M _{T(45)}	132	7,77	12,0	12,7	85,7	0,56	27,1	0,28	1,17	10780	513

Annexe 23 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par HCl (1N) des sédiments de la retenue de Marcenac, en fonction de la profondeur. M_i = carottier interface ; M_T = carottier tube.

Echantillon	Prof. (cm)	Co (mg.kg ⁻¹)	Ni (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)	Cd (mg.kg ⁻¹)	Pb (mg.kg ⁻¹)	Th (mg.kg ⁻¹)	U (mg.kg ⁻¹)	Fe (mg.kg ⁻¹)	Mn (mg.kg ⁻¹)
Ci ₍₁₎	0,5	11,7	12,7	19,8	787	14,3	87,1	0,83	1,69	10295	778
Ci ₍₂₎	1	10,9	12,0	18,9	809	16,1	85,0	0,64	1,40	9742	661
Ci ₍₃₎	1,5	11,2	11,7	17,4	842	16,2	83,5	0,64	1,26	9676	622
Ci ₍₄₎	2	10,7	12,9	17,9	864	17,1	82,7	0,59	1,26	9533	589
Ci ₍₅₎	2,5	9,19	10,2	12,7	691	11,8	65,5	0,59	1,00	8065	459
Ci ₍₆₎	3	7,97	9,21	10,5	619	9,7	58,8	0,88	0,94	8195	470
Ci ₍₇₎	3,5	9,56	9,96	13,2	708	11,6	71,8	0,78	1,05	7997	475
Ci ₍₈₎	4	9,61	9,83	14,3	677	11,4	77,7	0,73	1,08	8549	563
Ci ₍₉₎	5	10,1	9,62	14,2	699	11,1	73,6	0,61	1,07	8188	522
Ci ₍₁₀₎	6	9,15	10,3	12,9	667	9,97	67,6	0,58	0,88	7698	428
Ci ₍₁₁₎	7	8,53	9,26	10,2	668	9,80	58,1	2,32	0,76	6908	316
Ci ₍₁₂₎	9,5	7,60	7,96	11,1	698	12,0	65,7	1,38	0,81	7070	318
Ci ₍₁₃₎	12	9,73	10,5	17,6	1032	22,9	89,4	1,32	1,07	8161	371
Ci ₍₁₄₎	14,5	15,7	14,4	30,3	1979	52,0	144	0,76	1,63	10539	487
Ci ₍₁₅₎	17	21,0	15,8	40,7	2568	80,6	187	0,79	2,08	11919	643
Ci ₍₁₆₎	19,5	16,3	14,4	41,9	3536	96,6	222	2,42	2,01	12334	717
Ci ₍₁₇₎	22	20,9	16,3	47,0	4062	107	257	1,40	2,00	13550	814
Ci ₍₁₈₎	24,5	19,8	14,3	35,3	2789	66,5	188	0,94	1,59	11941	686
Ci ₍₁₉₎	29,5	18,9	16,9	56,6	5749	137	430	0,91	2,24	13761	1006
Ci ₍₂₀₎	34,5	18,6	17,4	58,1	5558	134	527	0,73	1,96	13730	891
Ci ₍₂₁₎	37	17,7	15,3	56,8	4937	118	631	2,04	1,87	13449	876
C _{T(15)}	37,5	18,3	15,2	62,9	4915	112	750	1,25	1,95	12979	948
C _{T(16)}	40	13,1	11,3	37,8	2938	65,6	343	0,99	1,31	9900	672
C _{T(17)}	42,5	21,8	17,9	92,8	7932	229	729	0,56	2,36	14289	1246
C _{T(18)}	45	19,8	16,2	69,8	7744	182	457	0,76	1,56	16375	1865
C _{T(19)}	47,5	15,2	14,9	43,3	4555	98,6	281	2,87	1,41	10474	800
C _{T(20)}	50	10,3	10,6	32,2	3525	84,3	188	1,55	1,09	8837	573
C _{T(21)}	55	12,5	11,7	67,8	3907	106	325	1,43	1,80	11074	660
C _{T(22)}	60	12,7	12,1	97,0	3877	117	452	1,17	1,80	13058	1058
C _{T(23)}	65	13,6	11,4	132	3159	111	568	1,14	1,95	13128	1115
C _{T(24)}	70	13,5	12,4	92,0	3549	124	509	3,64	2,11	14069	1023
C _{T(25)}	75	12,5	12,8	72,2	2600	85,1	438	1,85	2,00	12812	930
C _{T(26)}	80	14,3	13,1	108	4201	142	629	1,43	2,15	14410	1189
C _{T(27)}	85	18,0	15,8	176	5655	230	1097	0,93	2,37	20786	2000
C _{T(28)}	90	10,9	11,1	71,9	3510	139	455	0,74	1,79	11357	623
C _{T(29)}	95	12,3	13,2	73,8	2900	118	534	2,77	1,58	11887	761
C _{T2(22)}	98	11,0	11,3	64,7	2513	100	453	1,04	1,31	12105	663
C _{T2(23)}	103	17,7	16,9	129	5597	263	764	0,91	2,29	16586	1248
C _{T2(24)}	108	15,2	16,6	105	5622	189	605	0,95	2,70	15040	1151
C _{T2(25)}	113	9,87	11,9	51,6	2339	68,5	360	2,79	1,58	10335	555
C _{T2(26)}	118	11,3	10,5	59,6	3096	96,3	531	1,35	1,63	13428	1160
C _{T2(27)}	123	16,2	16,9	122	6984	235	1255	1,19	3,07	14102	1133

Annexe 24 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par HCl (1N) des sédiments de la retenue de Cajarc, en fonction de la profondeur. C_i = carottier interface ; C_T = carottier tube.

Echantillon	Prof.	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Th	U	Fe	Mn
	(cm)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
T _{i(1)}	0,5	8,42	12,5	18,8	503	9,81	62,9	0,34	0,80	10848	660
T _{i(2)}	1	9,48	13,1	19,0	508	10,4	66,4	0,31	0,92	11674	775
T _{i(3)}	1,5	9,34	12,6	20,0	536	11,6	67,4	0,28	0,94	11396	816
T _{i(4)}	2	9,30	12,3	19,5	516	11,2	66,0	0,27	0,96	11413	824
T _{i(5)}	2,5	9,22	14,2	19,2	505	11,1	64,0	0,52	0,93	11462	838
T _{i(6)}	3	10,3	13,8	20,8	549	11,9	70,5	0,35	1,03	11765	889
T _{i(7)}	4	10,3	13,4	21,0	535	11,5	71,6	0,29	1,10	11616	948
T _{i(8)}	5	10,3	13,1	22,3	529	11,3	72,1	0,29	1,12	11820	967
T _{i(9)}	6	10,0	13,6	20,0	518	11,0	67,8	0,23	1,07	11175	932
T _{i(10)}	7	10,5	13,6	21,3	558	12,1	69,2	0,52	0,96	11468	914
T _{i(11)}	8	10,0	16,1	21,6	568	12,4	71,6	0,30	0,93	11208	949
T _{i(12)}	9	10,7	13,7	22,6	586	12,2	74,8	0,28	1,04	11516	986
T _{i(13)}	10	11,0	13,4	22,5	596	13,6	76,5	0,29	1,04	11471	1016
T _{i(14)}	11	11,2	15,7	24,3	625	14,3	81,0	0,25	1,19	12510	1038
T _{i(15)}	12	10,8	14,2	22,7	627	13,8	77,1	0,32	1,07	11363	932
T _{i(16)}	13	10,1	13,7	19,4	557	11,5	62,5	0,24	0,77	9484	703
T _{i(17)}	14	10,2	13,3	19,9	600	12,0	64,5	0,28	0,77	9662	607
T _{i(18)}	15	9,70	12,7	18,4	576	11,6	59,0	0,31	0,70	8840	516
T _{i(19)}	17,5	10,2	13,7	20,1	647	14,1	69,7	0,30	0,81	9272	460
T _{i(20)}	20	9,15	12,7	20,9	734	17,2	74,7	0,55	0,87	8593	404
T _{i(21)}	22,5	8,78	12,4	20,9	730	17,8	71,9	0,40	0,86	8274	409
T _{i(22)}	25	8,57	10,7	17,7	819	18,2	62,7	0,35	0,75	6977	390
T _{i(23)}	27,5	9,64	11,2	16,5	1459	26,1	80,2	0,29	0,68	6765	336
T _{i(24)}	30	10,5	11,5	23,4	2621	56,5	131	0,36	0,72	7925	459
T _{i(25)}	35	11,4	13,6	31,5	3846	96,2	188	0,43	0,83	9079	500
T _{i(26)}	40	7,26	9,87	14,8	1387	33,3	79,0	0,60	0,71	6358	326
T _{i(27)}	45	7,22	9,92	23,1	2259	62,8	156	0,48	0,85	7146	395
T _{i(28)}	50	11,0	16,0	54,4	6528	166	540	0,38	1,24	11912	679
T _{i(29)}	55	10,1	14,5	34,6	3262	76,1	294	0,43	1,07	9535	549
T _{T(11)}	43,5	5,03	7,32	5,82	534	9,72	42,4	1,72	0,66	5252	323
T _{T(12)}	48,5	6,65	9,49	16,4	1566	37,5	104	0,70	0,75	6584	372
T _{T(13)}	53,5	8,13	10,9	26,6	2541	68,3	201	0,53	0,97	7947	435
T _{T(14)}	58,5	5,78	9,36	14,9	1214	32,1	112	0,59	0,73	6319	316
T _{T(15)}	63,5	5,36	11,3	9,18	580	15,5	52,5	0,97	0,85	6455	307
T _{T(16)}	68,5	7,54	11,3	20,4	708	13,5	205	0,30	1,15	7856	414
T _{T(17)}	73,5	6,36	10,6	19,9	644	13,3	165	0,32	1,17	7694	414
T _{T(18)}	78,5	5,63	9,62	14,3	379	6,88	90,9	0,28	0,72	6290	305
T _{T(19)}	83,5	5,85	9,68	11,4	221	3,37	55,5	0,25	0,67	5975	251
T _{T(20)}	88,5	5,89	9,19	9,95	152	2,14	39,9	0,25	0,64	5576	227
T _{T(21)}	93,5	5,02	8,36	8,15	87	1,05	25,6	0,47	0,47	5008	202
T _{T(22)}	98,5	4,31	7,64	6,55	37	0,36	14,4	0,29	0,30	4022	153

Annexe 25 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par HCl (1N) des sédiments de la retenue de Temple, en fonction de la profondeur. T_i = carottier interface ; T_T = carottier tube.

Echantillon	Prof. (cm)	V (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Co (mg.kg ⁻¹)	Ni (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)	Cd (mg.kg ⁻¹)	Pb (mg.kg ⁻¹)	Th (mg.kg ⁻¹)	U (mg.kg ⁻¹)	Fe (mg.kg ⁻¹)	Mn (mg.kg ⁻¹)
M _{i(1)}	1,5	4,40	1,68	3,83	2,49	2,77	12,0	0,05	5,60	1,38	1,41	3783	400
M _{i(2)}	3	4,34	1,48	3,90	2,58	1,82	12,0	0,06	5,01	1,80	1,31	3400	269
M _{i(3)}	4,5	3,41	1,27	3,02	1,49	1,29	9,11	0,06	3,45	1,03	1,13	2797	231
M _{i(4)}	6	2,78	1,04	2,18	0,91	0,84	5,83	0,02	2,50	0,73	0,87	2324	99
M _{i(5)}	7,5	3,25	1,12	2,39	1,00	1,06	7,27	0,03	3,08	0,80	0,94	2143	215
M _{i(6)}	9	5,85	1,71	3,83	1,82	1,77	10,5	0,04	5,41	1,52	1,47	3408	363
M _{i(7)}	10,5	5,46	1,46	4,10	1,77	2,22	11,1	0,07	4,76	1,91	1,32	3423	385
M _{i(8)}	12	4,64	1,58	3,12	1,54	1,53	7,69	0,04	4,26	1,25	1,04	2840	194
M _{i(9)}	13,5	4,07	1,54	2,35	0,90	1,36	5,24	0,03	4,08	1,00	0,87	2386	122
M _{i(10)}	15	5,74	1,64	2,90	1,29	1,81	6,06	0,06	5,02	1,38	1,17	2847	155
M _{i(11)}	16,5	6,96	1,96	3,05	1,60	3,48	9,43	0,11	6,00	1,66	1,41	3506	255
M _{i(12)}	18	7,04	2,15	3,94	1,77	2,55	8,55	0,06	6,23	2,27	1,27	3865	243
M _{i(13)}	19,5	7,57	2,12	4,08	1,72	2,98	10,3	0,07	7,38	2,02	1,27	4403	355
M _{i(14)}	21	7,24	1,54	3,44	1,62	3,10	8,22	0,07	6,94	1,91	1,31	4199	287
M _{i(15)}	22,5	5,53	1,69	3,12	1,51	2,16	8,61	0,06	5,67	1,48	1,61	3313	251
M _{i(16)}	24	3,92	1,29	2,60	1,39	1,34	8,31	0,04	4,68	0,90	0,99	2261	220
M _{i(17)}	25,5	4,40	1,04	3,08	1,96	1,68	8,24	0,05	5,20	1,57	1,34	2322	202
M _{i(18)}	27	5,97	1,38	3,21	1,83	2,29	7,90	0,07	6,53	1,47	1,34	3031	325
M _{T(23)}	27	8,26	2,29	4,64	2,59	1,80	13,0	0,08	5,77	1,67	1,79	4444	468
M _{T(24)}	29,5	1,64	0,71	1,40	0,20	0,33	4,43	0,01	3,09	1,06	0,34	1312	122
M _{T(25)}	32	3,03	0,93	2,22	0,62	0,90	6,63	0,05	4,37	0,78	0,63	1951	194
M _{T(26)}	37	4,35	1,18	3,32	1,55	0,96	10,5	0,04	4,72	1,02	0,98	2761	313
M _{T(27)}	42	3,20	1,00	2,44	0,90	0,87	7,56	0,04	4,83	0,68	0,73	2153	230
M _{T(28)}	47	1,78	0,55	1,38	0,20	0,28	3,59	0,00	3,42	0,42	0,34	1287	109
M _{T(29)}	52	3,21	0,79	1,90	0,61	1,02	5,60	0,04	4,43	1,24	0,69	1738	159
M _{T(30)}	57	2,49	0,73	1,69	0,41	0,57	4,47	0,02	4,03	0,57	0,48	1536	143
M _{T(31)}	62	1,80	0,47	1,30	0,59	0,98	5,50	0,02	3,34	0,44	0,30	1086	100
M _{T(32)}	67	5,36	1,08	3,47	1,53	1,19	10,4	0,05	5,21	0,92	0,95	2802	250
M _{T(33)}	72	7,68	1,62	4,73	2,52	1,60	13,1	0,07	6,10	1,46	1,22	3969	404
M _{T(34)}	77	3,75	1,12	3,02	1,64	0,95	8,90	0,04	4,25	1,32	0,82	2428	183
M _{T(35)}	82	3,68	0,93	1,66	1,33	1,23	6,74	0,02	4,24	0,82	0,93	2014	126
M _{T(36)}	87	1,83	0,34	1,65	0,51	0,96	3,51	0,00	3,35	0,42	0,32	874	64
M _{T(37)}	92	1,91	0,49	1,32	0,34	0,76	3,72	0,02	3,70	0,43	0,37	1007	69
M _{T(38)}	97	2,36	0,57	1,73	0,57	0,63	4,40	0,04	3,19	0,53	0,48	1181	84
M _{T(39)}	102	4,43	1,02	2,79	1,33	1,31	9,77	0,08	4,97	1,43	1,03	2336	256
M _{T(40)}	107	4,29	1,05	3,29	1,54	0,92	8,24	0,02	3,92	1,05	0,99	2254	255
M _{T(41)}	112	3,00	0,92	2,45	1,67	0,99	9,98	0,03	2,63	0,69	0,90	1837	166
M _{T(42)}	117	2,55	0,84	2,10	1,53	0,61	5,66	0,03	3,11	0,50	0,69	1581	104
M _{T(43)}	122	3,49	0,97	2,38	1,73	0,88	7,41	0,03	2,88	0,59	0,93	2266	124
M _{T(44)}	127	4,36	1,41	2,97	2,36	0,91	10,6	0,02	4,58	0,78	0,99	2700	171
M _{T(45)}	132	4,66	1,32	3,49	2,45	1,00	12,2	0,02	5,02	0,78	0,77	3266	229

Annexe 26 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par ascorbate des sédiments de la retenue de Marcenac, en fonction de la profondeur. M_i = carottier interface ; M_T = carottier tube.

Echantillon	Prof.	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Th	U	Fe	Mn
	(cm)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
C _{i(1)}	0,5	4,89	2,73	6,06	3,71	1,39	112	0,37	11,9	2,09	1,13	3811	488
C _{i(2)}	1	4,54	2,39	5,02	3,28	0,58	88,4	0,08	5,24	1,22	1,03	3555	401
C _{i(3)}	1,5	4,57	2,66	5,49	3,41	0,97	129	0,17	8,79	1,09	0,90	3364	404
C _{i(4)}	2	4,56	2,42	5,07	3,27	0,22	78,0	0,03	3,59	0,95	0,85	3332	334
C _{i(5)}	2,5	3,28	2,49	4,34	2,98	0,28	70,0	0,08	5,85	0,62	0,62	2588	267
C _{i(6)}	3	3,29	1,79	2,66	1,23	0,82	87,2	0,48	10,5	1,53	0,60	2212	249
C _{i(7)}	3,5	3,67	1,98	4,41	2,46	0,94	90,6	0,08	9,12	1,15	0,65	2628	296
C _{i(8)}	4	4,43	2,09	4,36	3,09	0,60	78,8	0,08	8,14	1,10	0,65	2929	318
C _{i(9)}	5	3,93	1,38	4,19	2,80	0,61	71,6	0,05	7,56	1,17	0,73	2962	312
C _{i(10)}	6	3,28	1,13	3,88	2,30	0,56	75,9	0,03	7,59	0,78	0,62	2519	256
C _{i(11)}	7	2,16	0,76	2,97	1,79	0,12	51,2	0,00	2,80	0,41	0,46	1991	183
C _{i(12)}	9,5	2,59	1,14	2,80	1,93	0,18	64,4	0,03	2,90	0,39	0,51	2019	171
C _{i(13)}	12	3,61	1,60	3,70	2,19	0,50	125	0,05	6,55	1,47	0,61	2315	195
C _{i(14)}	14,5	5,82	1,47	5,95	2,89	0,33	93,2	0,07	1,03	1,16	1,13	3120	252
C _{i(15)}	17	8,21	2,73	9,57	4,29	0,42	293	0,18	2,67	1,59	1,61	3752	390
C _{i(16)}	19,5	8,09	2,17	6,42	3,15	0,35	482	0,16	7,07	1,40	1,33	3775	437
C _{i(17)}	22	8,38	2,66	8,62	3,53	0,33	458	0,15	4,45	1,65	1,42	4417	511
C _{i(18)}	24,5	7,64	1,86	10,6	4,45	0,77	425	0,18	17,4	2,29	1,22	3728	380
C _{i(19)}	29,5	8,74	3,08	7,38	3,69	0,58	1075	0,31	33,8	1,99	1,58	4740	637
C _{i(20)}	34,5	8,29	3,13	8,71	3,97	0,53	1301	0,32	36,3	1,59	1,44	4573	519
C _{i(21)}	37	7,47	2,67	7,10	3,30	0,48	961	0,31	61,9	1,37	1,22	4012	385
C _{T(15)}	37,5	8,12	3,37	8,33	3,96	0,62	1179	0,25	80,4	1,32	1,29	4147	486
C _{T(16)}	40	5,33	1,55	5,08	2,04	0,68	683	0,42	58,8	1,57	0,78	2822	291
C _{T(17)}	42,5	7,79	3,55	9,34	3,57	0,95	2139	0,84	36,0	1,46	1,72	3902	680
C _{T(18)}	45	6,53	2,68	8,47	3,49	0,95	1734	0,57	47,8	1,13	1,11	4481	623
C _{T(19)}	47,5	4,40	1,89	5,20	2,31	0,56	934	0,47	58,1	0,60	0,63	2507	268
C _{T(20)}	50	3,67	1,44	3,68	1,42	0,38	944	0,32	40,7	0,41	0,57	2074	226
C _{T(21)}	55	6,59	2,20	4,99	2,60	0,81	993	0,65	40,5	2,15	1,09	2958	263
C _{T(22)}	60	6,04	2,31	4,53	2,40	1,09	965	1,12	83,5	1,16	1,11	3249	275
C _{T(23)}	65	7,19	2,25	5,21	2,49	1,95	777	2,48	116	1,45	1,37	3717	428
C _{T(24)}	70	8,51	2,49	5,27	2,72	1,48	823	1,89	71,4	1,76	1,40	4257	359
C _{T(25)}	75	7,73	1,90	4,00	2,25	2,48	490	4,70	182	1,36	1,12	3224	190
C _{T(26)}	80	8,03	2,33	4,64	2,49	0,95	887	1,09	110	2,31	1,23	3759	368
C _{T(27)}	85	9,13	2,78	6,18	2,97	1,78	1288	1,82	356	1,74	1,46	5291	562
C _{T(28)}	90	6,21	1,74	4,31	2,16	1,18	883	2,03	135	1,13	1,09	3153	212
C _{T(29)}	95	6,64	2,31	5,21	2,56	3,39	789	1,89	256	1,08	1,23	3641	304
C _{T2(22)}	98	6,34	1,94	4,38	2,70	2,03	678	1,59	197	2,06	0,97	3179	209
C _{T2(23)}	103	9,67	3,52	6,90	3,47	0,85	1447	1,18	76,3	1,97	1,67	5236	451
C _{T2(24)}	108	8,40	2,94	5,60	2,84	0,61	1291	0,69	29,8	1,66	1,47	4471	407
C _{T2(25)}	113	6,04	2,10	3,59	2,52	1,62	547	1,52	142	1,22	1,07	2817	155
C _{T2(26)}	118	6,19	2,00	4,07	2,38	1,06	832	1,33	222	0,97	1,16	3643	319
C _{T2(27)}	123	8,71	2,77	5,96	3,03	0,48	1741	0,59	212	2,91	1,96	4557	540

Annexe 27 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par ascorbate des sédiments de la retenue de Cajarc, en fonction de la profondeur. C_i = carottier interface ; C_T = carottier tube.

Echantillon	Prof. (cm)	V (mg.kg ⁻¹)	Cr (mg.kg ⁻¹)	Co (mg.kg ⁻¹)	Ni (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)	Cd (mg.kg ⁻¹)	Pb (mg.kg ⁻¹)	Th (mg.kg ⁻¹)	U (mg.kg ⁻¹)	Fe (mg.kg ⁻¹)	Mn (mg.kg ⁻¹)
Ti ₍₁₎	0,5	6,28	2,24	3,80	3,30	2,58	71,3	0,44	12,5	2,48	0,45	3383	218
Ti ₍₂₎	1	7,40	2,45	4,33	3,37	2,24	67,1	0,36	12,7	3,54	0,54	3725	222
Ti ₍₃₎	1,5	7,18	1,90	4,55	3,25	2,49	80,5	0,44	13,2	2,57	0,57	3718	309
Ti ₍₄₎	2	7,46	2,55	4,76	3,42	2,35	88,6	0,45	12,6	2,68	0,61	4073	388
Ti ₍₅₎	2,5	7,59	2,53	4,80	3,55	2,23	82,6	0,60	13,1	2,51	0,66	3874	389
Ti ₍₆₎	3	7,85	2,54	4,75	3,22	3,00	80,7	0,41	13,8	2,44	0,68	3946	390
Ti ₍₇₎	4	8,26	2,50	5,37	3,90	2,38	92,9	0,33	13,7	3,90	0,77	4278	516
Ti ₍₈₎	5	8,13	2,15	5,34	3,35	2,50	87,3	0,30	14,9	2,96	0,75	4315	512
Ti ₍₉₎	6	7,32	2,04	4,95	3,23	2,35	85,2	0,44	13,8	2,54	0,68	3745	507
Ti ₍₁₀₎	7	7,10	2,37	5,12	3,44	2,40	97,8	0,63	14,1	2,41	0,64	3509	489
Ti ₍₁₁₎	8	6,65	2,75	4,68	3,87	2,25	91,0	0,46	13,0	3,01	0,61	3881	556
Ti ₍₁₂₎	9	6,72	2,20	4,57	3,88	2,23	92,8	0,25	23,9	2,67	0,60	3640	547
Ti ₍₁₃₎	10	6,88	1,83	4,74	3,17	1,98	82,7	0,63	13,0	2,13	0,63	3571	550
Ti ₍₁₄₎	11	8,01	2,03	5,29	4,09	2,18	97,2	0,51	14,2	2,54	0,70	4141	546
Ti ₍₁₅₎	12	6,85	1,38	3,94	3,73	3,19	79,0	0,48	14,5	1,96	0,62	3241	474
Ti ₍₁₆₎	13	6,70	2,95	4,98	3,46	2,47	97,0	0,63	10,9	2,68	0,45	3200	383
Ti ₍₁₇₎	14	6,27	2,60	4,33	2,67	1,09	80,0	0,33	12,2	1,77	0,40	2825	263
Ti ₍₁₈₎	15	6,37	2,46	4,26	2,36	1,28	82,4	0,51	10,4	1,52	0,42	2664	241
Ti ₍₁₉₎	17,5	6,97	2,45	4,60	2,34	0,78	75,1	0,06	10,1	1,54	0,47	2557	155
Ti ₍₂₀₎	20	8,28	2,65	4,01	2,15	0,70	71,8	0,06	5,48	1,54	0,55	2440	125
Ti ₍₂₁₎	22,5	8,65	2,81	3,94	2,18	0,78	73,6	0,07	4,87	2,56	0,50	2516	135
Ti ₍₂₂₎	25	5,83	2,74	4,12	1,94	0,54	128	0,04	10,8	1,46	0,42	2096	194
Ti ₍₂₃₎	27,5	4,53	2,65	4,80	2,17	0,33	190	0,03	16,3	0,94	0,37	2250	135
Ti ₍₂₄₎	30	5,24	2,05	4,82	1,77	0,32	297	0,05	28,0	1,16	0,32	2269	205
Ti ₍₂₅₎	35	6,73	3,32	5,00	1,83	0,32	470	0,09	43,6	1,29	0,43	2479	229
Ti ₍₂₆₎	40	3,90	2,42	2,81	0,91	0,28	159	0,07	22,4	1,89	0,27	1411	103
Ti ₍₂₇₎	45	5,04	3,36	2,69	1,32	0,25	265	0,09	38,8	1,24	0,37	1707	132
Ti ₍₂₈₎	50	8,86	13,6	3,86	1,93	0,31	749	0,13	142	1,80	0,69	2841	222
Ti ₍₂₉₎	55	7,69	9,78	4,19	2,01	0,49	408	0,09	63,9	1,54	0,55	2511	173
T _{T(11)}	43,5	4,33	2,77	1,99	1,45	0,47	193	0,09	28,2	0,89	0,32	1707	114
T _{T(12)}	48,5	2,13	1,06	1,08	0,22	0,09	61,1	0,01	10,5	0,27	0,14	1006	77
T _{T(13)}	53,5	5,72	4,71	2,63	1,79	0,30	388	0,14	48,3	0,88	0,45	1933	134
T _{T(14)}	58,5	4,35	2,81	1,70	1,10	0,16	170	0,05	28,6	0,52	0,32	1526	86
T _{T(15)}	63,5	4,03	2,03	0,89	0,48	0,17	72,6	0,03	13,1	1,59	0,20	1226	71
T _{T(16)}	68,5	5,07	1,59	2,64	2,10	0,71	108	0,14	14,6	1,09	0,57	2140	133
T _{T(17)}	73,5	5,95	1,37	1,54	1,56	1,28	48,1	0,69	16,3	0,98	0,61	1670	61
T _{T(18)}	78,5	6,16	1,00	1,33	0,99	1,29	24,9	0,61	12,3	0,96	0,35	1298	59
T _{T(19)}	83,5	5,91	1,15	1,40	1,35	1,34	12,1	0,15	2,60	0,73	0,31	1177	47
T _{T(20)}	88,5	6,17	0,99	1,81	1,16	0,59	8,38	0,06	1,31	1,87	0,33	1125	53
T _{T(21)}	93,5	6,22	0,78	1,41	0,85	0,52	4,45	0,05	0,67	1,05	0,25	1015	48
T _{T(22)}	98,5	6,37	1,04	0,98	0,60	0,51	2,14	0,04	0,68	0,92	0,16	883	57

Annexe 28 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par ascorbate des sédiments de la retenue de Temple, en fonction de la profondeur. T_i = carottier interface ; T_T = carottier tube.

Echantillon	Prof.	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Th	U	Fe	Mn
	(cm)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
M _{i(1)}	1,5	1,08	1,84	3,44	3,74	6,68	19,1	0,27	3,15	0,17	0,94	841	562
M _{i(2)}	3	1,01	1,15	2,77	3,02	4,05	14,7	0,26	2,82	0,15	0,87	750	527
M _{i(3)}	4,5	1,67	0,57	1,96	1,65	2,76	13,8	0,22	1,97	0,10	0,78	697	443
M _{i(4)}	6	1,62	0,61	0,88	0,47	1,96	10,7	0,16	1,56	0,08	0,68	496	282
M _{i(5)}	7,5	1,59	0,83	1,18	0,76	2,39	13,0	0,20	1,89	0,09	0,76	501	350
M _{i(6)}	9	1,41	1,04	1,98	1,58	3,38	14,7	0,25	2,47	0,12	0,96	638	567
M _{i(7)}	10,5	1,24	0,87	2,27	1,81	4,36	18,8	0,22	2,06	0,09	0,84	744	560
M _{i(8)}	12	1,14	0,92	1,36	1,57	3,25	14,9	0,20	1,85	0,09	0,76	571	378
M _{i(9)}	13,5	1,09	1,31	1,00	0,53	2,66	11,6	0,19	1,95	0,13	0,64	423	266
M _{i(10)}	15	1,28	1,48	1,12	0,53	2,84	11,8	0,24	2,21	0,10	0,80	484	354
M _{i(11)}	16,5	1,67	1,36	1,70	1,18	3,82	14,5	0,30	2,29	0,10	0,89	626	507
M _{i(12)}	18	1,35	0,93	1,62	0,76	3,59	14,4	0,25	2,08	0,09	0,79	584	534
M _{i(13)}	19,5	1,32	0,75	1,72	1,10	4,43	16,2	0,30	1,90	0,10	0,84	521	599
M _{i(14)}	21	1,22	1,02	1,79	0,98	4,93	17,0	0,31	2,17	0,13	0,98	602	620
M _{i(15)}	22,5	1,17	1,26	1,76	1,35	3,02	12,9	0,22	2,55	0,13	0,93	698	496
M _{i(16)}	24	1,00	0,73	1,14	0,61	2,85	13,4	0,21	1,85	0,10	0,79	503	323
M _{i(17)}	25,5	1,00	0,56	1,45	1,09	3,81	16,8	0,28	2,26	0,10	1,16	363	374
M _{i(18)}	27	1,20	1,32	1,57	2,36	4,27	18,0	0,36	2,25	0,09	1,12	357	525
M _{T(23)}	27	0,37	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0,42	2,11	0,04	1,27	458	726
M _{T(24)}	29,5	1,88	0,37	0,47	0,05	0,49	5,39	0,16	0,82	0,01	0,27	40	191
M _{T(25)}	32	2,74	0,65	0,83	0,23	1,08	8,65	0,19	0,90	0,01	0,42	88	227
M _{T(26)}	37	0,15	0,69	1,28	0,52	2,52	13,5	0,16	0,70	0,01	0,67	109	525
M _{T(27)}	42	0,27	0,59	0,89	0,40	1,87	10,6	0,16	0,74	0,02	0,54	85	316
M _{T(28)}	47	2,07	0,35	0,45	0,05	0,56	5,43	0,19	1,10	0,01	0,27	39	188
M _{T(29)}	52	1,81	0,71	0,62	0,23	1,56	7,94	0,13	0,69	0,01	0,48	82	234
M _{T(30)}	57	2,92	0,55	0,58	0,43	0,87	6,00	0,27	1,13	0,00	0,32	81	239
M _{T(31)}	62	1,82	0,18	0,47	0,03	0,64	6,44	0,19	0,92	0,00	0,22	39	202
M _{T(32)}	67	0,21	0,97	1,27	0,45	2,98	14,0	0,19	0,82	0,08	0,65	107	416
M _{T(33)}	72	0,23	0,50	1,73	0,93	3,37	14,5	0,19	0,77	0,03	0,71	144	651
M _{T(34)}	77	0,14	0,69	1,23	0,68	2,40	11,5	0,14	0,59	0,02	0,57	101	298
M _{T(35)}	82	0,28	0,49	0,66	0,51	2,77	9,88	0,14	0,66	0,02	0,55	123	261
M _{T(36)}	87	2,28	0,55	0,43	0,01	0,58	5,29	0,21	1,01	0,00	0,27	57	116
M _{T(37)}	92	2,16	0,32	0,43	0,11	1,18	7,31	0,21	1,23	0,04	0,30	62	120
M _{T(38)}	97	3,09	0,63	0,87	0,60	0,88	7,06	0,35	1,47	0,01	0,31	61	195
M _{T(39)}	102	2,66	0,85	1,73	1,51	2,79	13,4	0,20	1,32	0,03	0,58	142	452
M _{T(40)}	107	1,55	1,60	3,03	3,25	4,78	19,3	0,36	3,33	0,11	0,72	877	489
M _{T(41)}	112	1,91	2,47	3,73	4,40	6,58	36,5	0,32	3,37	0,04	0,91	1589	293
M _{T(42)}	117	2,46	2,38	3,79	5,48	6,67	36,1	0,34	2,90	0,15	0,74	1061	290
M _{T(43)}	122	2,85	2,92	3,44	4,97	7,48	35,8	0,23	2,16	0,05	0,73	1192	341
M _{T(44)}	127	2,28	3,82	4,11	5,54	7,70	40,6	0,24	3,42	0,07	0,85	1326	380
M _{T(45)}	132	2,10	4,12	4,10	5,45	6,45	34,4	0,21	3,22	0,07	0,58	1139	423

Annexe 29 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par H₂O₂ des sédiments de la retenue de Marcenac, en fonction de la profondeur. M_i = carottier interface ; M_T = carottier tube. n. d. = non déterminé.

Echantillon	Prof.	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Th	U	Fe	Mn
	(cm)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
C _{i(1)}	0,5	1,28	3,29	8,61	7,36	14,7	537	6,35	16,8	0,12	1,11	1146	716
C _{i(2)}	1	0,80	2,87	7,74	6,52	13,3	577	9,87	18,9	0,08	0,92	878	613
C _{i(3)}	1,5	0,67	2,59	7,96	6,16	12,2	603	12,3	19,3	0,08	0,83	726	554
C _{i(4)}	2	0,56	3,04	7,91	6,39	11,9	620	12,9	19,9	0,25	0,80	630	538
C _{i(5)}	2,5	0,41	1,91	6,55	5,54	7,79	493	10,7	17,8	0,15	0,61	393	400
C _{i(6)}	3	1,10	1,94	5,57	5,29	7,19	438	11,0	16,5	0,14	0,53	337	396
C _{i(7)}	3,5	0,93	1,74	6,19	4,83	7,33	462	11,0	17,0	0,12	0,52	361	424
C _{i(8)}	4	0,91	1,85	6,30	4,75	7,10	425	10,5	19,3	0,13	0,52	364	495
C _{i(9)}	5	1,02	2,21	6,44	5,34	6,96	409	9,69	17,0	0,27	0,50	348	458
C _{i(10)}	6	0,72	2,23	5,91	4,94	6,93	455	11,0	18,3	0,20	0,56	340	358
C _{i(11)}	7	0,05	1,95	6,15	5,10	7,29	548	11,5	26,8	0,17	0,60	655	279
C _{i(12)}	9,5	0,09	1,98	5,72	4,25	8,39	605	14,8	23,3	0,18	0,58	578	265
C _{i(13)}	12	0,76	2,97	6,65	5,08	12,8	784	24,0	22,7	0,14	0,55	330	311
C _{i(14)}	14,5	0,34	3,10	11,9	7,48	25,3	1567	48,0	31,5	0,29	0,91	411	399
C _{i(15)}	17	0,46	1,97	14,0	6,83	22,4	1747	57,6	39,3	0,16	1,06	401	510
C _{i(16)}	19,5	0,72	2,15	10,3	6,60	23,7	2360	66,5	50,4	0,12	0,99	433	573
C _{i(17)}	22	0,74	2,03	14,5	8,01	28,7	2897	72,4	55,4	0,10	1,02	n.d.	699
C _{i(18)}	24,5	0,89	1,66	14,1	7,18	21,6	1939	43,7	46,1	0,11	0,88	n.d.	568
C _{i(19)}	29,5	0,98	1,65	11,2	7,01	36,1	4061	98,1	102	0,30	1,04	580	832
C _{i(20)}	34,5	0,90	1,53	11,6	6,96	38,2	3827	93,0	140	0,14	0,91	581	671
C _{i(21)}	37	0,59	1,67	12,5	7,51	42,8	3989	106	228	0,12	0,91	523	706
C _{T(15)}	37,5	0,75	1,16	11,7	6,68	38,8	3537	94,3	271	0,10	0,93	516	802
C _{T(16)}	40	0,68	0,77	7,10	3,65	18,1	1735	49,1	101	0,09	0,56	409	520
C _{T(17)}	42,5	1,51	1,53	12,2	5,93	63,8	5207	204	269	0,33	1,42	671	1088
C _{T(18)}	45	0,36	1,02	12,3	5,66	40,2	5033	152	132	0,15	0,88	750	1704
C _{T(19)}	47,5	0,37	1,18	8,01	5,21	23,1	2755	68,9	67,1	0,13	0,50	426	661
C _{T(20)}	50	0,22	2,08	6,05	4,41	25,7	2902	88,3	59,2	0,09	0,49	319	461
C _{T(21)}	55	0,73	1,44	7,60	5,34	44,7	2850	89,7	96,2	0,11	0,88	449	504
C _{T(22)}	60	0,50	1,81	7,97	5,54	62,5	2702	85,3	110	0,37	0,88	573	912
C _{T(23)}	65	0,47	0,98	8,31	5,37	85,7	2013	70,1	147	0,16	0,95	616	948
C _{T(24)}	70	0,44	1,37	8,42	5,38	52,7	2156	77,7	130	0,18	1,02	624	875
C _{T(25)}	75	0,34	0,77	6,38	3,72	33,0	1372	53,6	100	0,15	0,79	557	754
C _{T(26)}	80	0,50	1,32	8,97	5,99	70,2	2924	103	182	0,15	1,01	742	1104
C _{T(27)}	85	0,22	0,58	10,4	5,86	94,0	3403	151	240	0,31	1,00	773	1641
C _{T(28)}	90	0,58	1,70	7,66	5,98	55,0	2799	98,7	143	0,21	0,90	587	517
C _{T(29)}	95	0,54	1,47	7,13	5,00	47,3	1910	64,4	127	0,14	0,74	625	615
C _{T(22)}	98	0,66	1,78	6,79	4,98	64,3	1777	57,1	115	0,12	0,72	641	536
C _{T(23)}	103	0,60	0,90	11,1	7,46	89,3	3880	152	177	0,34	1,20	860	1099
C _{T(24)}	108	0,28	0,91	8,54	5,81	62,4	3491	109	158	0,20	1,06	716	976
C _{T(25)}	113	0,45	0,23	4,70	3,67	25,7	1257	38,4	94	0,14	0,74	527	452
C _{T(26)}	118	0,04	2,08	7,95	5,73	50,6	2566	63,3	133	0,14	0,92	663	1025
C _{T(27)}	123	0,56	4,22	7,31	4,84	68,5	3499	167	326	0,17	1,55	865	1003

Annexe 30 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par H₂O₂ des sédiments de la retenue de Cajarc, en fonction de la profondeur. C_i = carottier interface ; C_T = carottier tube.

Echantillon	Prof.	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Th	U	Fe	Mn
	(cm)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
T _{i(1)}	0,5	0,21	1,16	1,58	1,25	5,01	139	6,00	2,21	0,04	0,34	595	344
T _{i(2)}	1	0,30	2,09	1,67	1,97	4,57	125	6,12	2,10	0,03	0,33	587	417
T _{i(3)}	1,5	0,23	1,20	1,82	1,49	5,02	146	6,17	2,20	0,03	0,36	509	458
T _{i(4)}	2	0,25	1,25	1,82	1,58	4,91	147	6,02	2,20	0,02	0,37	476	484
T _{i(5)}	2,5	0,25	1,04	1,85	1,29	4,87	139	5,99	2,14	0,06	0,39	541	473
T _{i(6)}	3	0,24	1,01	1,85	1,59	4,87	132	6,13	2,04	0,03	0,40	527	506
T _{i(7)}	4	0,24	0,48	2,01	1,31	4,97	147	5,84	2,11	0,02	0,41	551	601
T _{i(8)}	5	0,28	0,60	2,14	1,85	5,02	142	6,01	2,48	0,02	0,47	646	633
T _{i(9)}	6	0,24	0,48	2,06	1,36	4,93	142	5,80	2,24	0,02	0,40	561	595
T _{i(10)}	7	0,23	0,90	2,09	1,45	5,49	155	6,52	2,44	0,13	0,40	541	530
T _{i(11)}	8	0,19	1,32	2,13	1,83	5,71	170	6,44	2,64	0,04	0,38	514	593
T _{i(12)}	9	0,13	0,36	1,54	1,16	4,19	118	4,92	2,04	0,02	0,31	579	628
T _{i(13)}	10	0,22	0,63	2,41	1,55	6,12	181	6,71	2,64	0,02	0,42	529	683
T _{i(14)}	11	0,23	0,92	2,26	1,59	6,01	178	7,36	2,98	0,03	0,46	629	701
T _{i(15)}	12	0,24	0,67	2,13	1,61	6,06	167	6,92	2,51	0,09	0,40	427	612
T _{i(16)}	13	0,21	1,15	2,57	1,66	5,85	187	6,39	2,76	0,04	0,34	514	406
T _{i(17)}	14	0,21	1,21	2,12	1,55	5,75	177	6,60	2,51	0,03	0,32	515	316
T _{i(18)}	15	0,21	1,51	2,23	1,47	5,60	191	5,99	2,49	0,02	0,30	415	267
T _{i(19)}	17,5	0,23	2,08	1,98	1,74	6,16	188	8,32	3,53	0,03	0,35	503	214
T _{i(20)}	20	0,32	2,93	1,91	1,77	6,97	221	10,7	4,90	0,13	0,41	516	178
T _{i(21)}	22,5	0,25	3,10	1,73	2,59	6,70	211	10,3	4,52	0,06	0,37	460	176
T _{i(22)}	25	0,23	1,67	1,86	1,09	4,98	262	7,54	3,19	0,03	0,25	468	203
T _{i(23)}	27,5	0,53	2,31	5,21	3,13	5,78	726	10,7	7,20	0,02	0,26	894	233
T _{i(24)}	30	0,17	3,32	5,64	3,52	11,0	1651	27,6	18,0	0,03	0,29	614	270
T _{i(25)}	35	0,12	5,71	5,29	4,74	15,4	2419	52,5	31,1	0,07	0,39	565	268
T _{i(26)}	40	0,09	3,50	2,15	1,80	3,74	640	24,4	14,4	0,07	0,31	464	98
T _{i(27)}	45	0,09	6,69	2,73	3,01	11,0	1291	46,3	34,5	0,06	0,38	547	156
T _{i(28)}	50	0,13	21,1	4,36	5,50	27,5	4070	110	136	0,08	0,55	1070	361
T _{i(29)}	55	0,08	18,9	3,97	4,06	14,3	1711	48,9	53,9	0,06	0,45	619	249
T _{T(11)}	43,5	0,07	0,93	0,55	0,67	0,32	138	5,80	4,68	0,17	0,16	444	88
T _{T(12)}	48,5	0,05	4,21	1,58	1,76	4,87	677	27,6	18,0	0,09	0,30	498	126
T _{T(13)}	53,5	0,08	8,33	2,66	3,04	11,4	1369	47,6	41,9	0,08	0,40	600	175
T _{T(14)}	58,5	0,09	4,52	1,35	1,66	4,38	538	23,5	21,3	0,06	0,32	484	109
T _{T(15)}	63,5	0,07	3,41	0,66	1,32	3,35	249	12,9	6,25	0,05	0,48	294	106
T _{T(16)}	68,5	0,14	1,34	1,57	1,46	6,19	222	6,94	27,2	0,09	0,47	702	192
T _{T(17)}	73,5	0,23	0,87	0,97	1,05	6,13	144	8,64	23,0	0,07	0,45	651	173
T _{T(18)}	78,5	0,28	0,74	0,80	0,57	4,36	76,7	4,42	10,2	0,02	0,28	316	124
T _{T(19)}	83,5	0,28	0,71	0,78	0,50	3,00	35,0	2,19	5,05	0,04	0,25	400	91
T _{T(20)}	88,5	2,65	1,01	0,82	0,42	2,22	25,6	1,24	3,48	0,04	0,26	385	91
T _{T(21)}	93,5	6,35	1,13	0,98	0,68	1,38	14,3	0,66	2,34	0,12	0,16	427	119
T _{T(22)}	98,5	1,55	1,45	2,42	2,82	2,63	16,3	0,33	6,37	0,20	0,19	402	115

Annexe 31 : Concentrations en ETM particulières de la fraction extraite par H₂O₂ des sédiments de la retenue de Temple, en fonction de la profondeur. T_i = carottier interface ; T_T = carottier tube.

Echantillon	Prof. (cm)	15 µm	15-30 µm	30-63 µm	63-125 µm	125-250 µm	250-500 µm	>500 µm
M _{T(2)}	0,8	22,0	18,5	26,4	18,9	9,5	4,2	0,6
M _{T(3)}	2	25,8	20,4	23,6	15,2	8,7	4,8	1,5
M _{T(4)}	3	15,4	10,4	17,4	23,0	19,9	10,3	3,7
M _{T(5)}	4	15,2	10,2	17,0	21,8	17,8	11,6	6,4
M _{T(6)}	5	11,7	6,8	11,0	22,7	26,1	10,4	11,3
M _{T(7)}	6	13,0	8,3	13,7	22,5	22,0	12,1	8,4
M _{T(8)}	7	17,0	12,6	19,4	20,8	16,9	9,5	3,9
M _{T(9)}	8	18,0	13,1	19,5	21,9	17,4	7,4	2,7
M _{T(10)}	9	17,6	12,4	19,5	23,0	18,9	7,3	1,2
M _{T(11)}	10	17,6	13,0	20,3	21,6	15,9	8,4	3,2
M _{T(12)}	11	21,8	15,5	21,3	21,8	15,3	4,2	0,1
M _{T(13)}	12	22,6	15,5	20,0	19,5	13,6	6,3	2,5
M _{T(14)}	13	26,5	18,9	23,1	16,1	9,1	4,9	1,4
M _{T(15)}	14	29,9	21,9	24,6	13,6	6,8	3,1	0,2
M _{T(16)}	15	34,1	22,9	23,4	11,6	6,2	1,9	0,0
M _{T(18)}	16	25,5	20,0	23,6	16,3	10,1	4,1	0,4
M _{T(19)}	17	18,9	13,3	17,4	19,1	15,6	9,4	6,2
M _{T(20)}	19,5	22,9	16,3	21,0	18,5	12,0	6,2	3,1
M _{T(21)}	22	23,7	16,9	21,6	17,5	10,8	6,4	3,1
M _{T(22)}	24,5	28,8	20,9	23,6	13,5	5,7	4,6	2,8
M _{T(23)}	27	26,3	19,8	24,5	16,5	9,1	3,6	0,2
M _{T(24)}	29,5	9,0	4,9	7,1	13,9	31,8	29,6	3,7
M _{T(25)}	32	15,1	9,8	12,4	16,6	25,8	17,9	2,3
M _{T(26)}	37	21,8	15,5	19,6	17,9	14,6	8,2	2,5
M _{T(27)}	42	14,4	8,5	10,7	18,6	32,3	15,1	0,4
M _{T(28)}	47	17,6	11,4	12,1	12,8	23,4	20,1	2,7
M _{T(29)}	52	9,4	5,5	6,7	12,8	34,1	28,0	3,5
M _{T(30)}	57	9,1	5,1	6,5	11,1	28,4	32,2	7,6
M _{T(31)}	62	5,7	2,8	3,3	5,8	31,0	44,7	6,7
M _{T(32)}	67	13,9	8,3	12,4	22,5	28,9	11,9	2,1
M _{T(33)}	72	29,5	22,3	24,5	13,3	6,6	3,4	0,5
M _{T(34)}	77	16,2	9,4	14,4	22,8	22,0	9,5	5,7
M _{T(35)}	82	17,3	10,8	15,8	21,6	18,6	9,1	6,8
M _{T(36)}	87	10,7	6,3	9,2	18,1	34,7	19,7	1,4
M _{T(37)}	92	8,4	4,9	5,6	12,0	35,7	29,5	4,0
M _{T(38)}	97	7,8	3,9	4,5	10,9	39,0	31,6	2,1
M _{T(39)}	102	19,6	13,1	17,8	18,5	16,3	10,4	4,3
M _{T(40)}	107	13,2	8,9	11,2	18,4	28,5	15,8	4,0
M _{T(41)}	112	12,4	10,3	13,0	15,7	23,5	18,6	6,5
M _{T(42)}	117	8,4	4,9	7,0	19,2	39,4	18,5	2,5
M _{T(43)}	122	12,8	8,1	14,4	23,2	23,4	12,0	6,1
M _{T(44)}	127	17,9	12,6	18,3	17,0	10,8	11,4	12,0
M _{T(45)}	132	22,5	14,9	19,6	16,0	10,4	9,8	6,8

Annexe 32 : Pourcentages des fractions granulométriques en fonction de la profondeur dans les sédiments de la retenue de Marcenac. M_T = carottier tube.

Echantillon	Prof. (cm)	15 µm	15-30 µm	30-63 µm	63-125 µm	125-250 µm	250-500 µm	>500 µm
C _{i(1)}	0,5	17,7	13,0	21,6	23,6	17,0	6,7	0,4
C _{i(2)}	1	20,1	13,7	20,6	22,3	16,9	6,3	0,2
C _{i(3)}	1,5	18,7	12,8	19,6	22,1	18,2	7,7	0,9
C _{i(4)}	2	23,9	16,9	23,1	20,4	12,4	3,3	0,0
C _{i(5)}	2,5	19,0	13,1	19,1	21,1	18,0	8,8	0,9
C _{i(6)}	3	17,9	11,7	16,0	18,6	20,4	13,2	2,3
C _{i(7)}	3,5	16,5	11,8	16,5	19,0	21,0	13,0	2,1
C _{i(8)}	4	15,0	9,5	11,8	13,0	21,1	23,3	6,1
C _{i(9)}	5	14,4	9,8	12,2	14,8	23,5	21,2	4,1
C _{i(10)}	6	18,4	12,8	14,1	11,4	18,1	20,4	4,9
C _{i(11)}	7	6,8	4,0	5,0	9,1	26,0	38,0	11,1
C _{i(12)}	9,5	6,8	4,3	7,2	12,6	26,0	32,9	10,1
C _{i(13)}	12	20,2	15,3	21,9	21,7	15,4	5,4	0,0
C _{i(14)}	14,5	23,0	17,3	22,9	17,9	12,7	6,0	0,1
C _{i(15)}	17	27,5	22,0	25,9	14,1	7,6	2,9	0,0
C _{i(16)}	19,5	24,9	18,5	22,2	16,3	12,2	5,6	0,2
C _{i(17)}	22	30,8	23,3	25,2	12,5	6,5	1,7	0,0
C _{i(18)}	24,5	26,6	19,6	23,2	15,7	10,4	4,4	0,0
C _{i(19)}	29,5	32,4	26,0	25,6	10,2	4,4	1,4	0,0
C _{i(20)}	34,5	30,3	22,7	24,6	13,0	7,1	2,2	0,0
C _{i(21)}	37	27,4	23,1	25,7	14,2	7,9	1,6	0,0
C _{T(1)}	2,5	16,9	13,4	22,2	20,4	13,6	9,4	4,2
C _{T(2)}	5	13,7	8,4	17,3	27,8	24,6	8,0	0,2
C _{T(3)}	7,5	17,6	11,6	18,0	22,2	20,9	9,3	0,4
C _{T(4)}	10	26,1	19,1	22,5	15,0	10,9	5,9	0,4
C _{T(5)}	12,5	16,2	10,7	12,5	11,9	19,6	23,0	6,1
C _{T(6)}	15	11,3	7,5	12,7	19,2	25,2	19,7	4,3
C _{T(7)}	17,5	20,7	17,5	20,9	14,7	13,7	10,6	1,9
C _{T(8)}	20	29,6	24,1	25,0	11,8	6,6	2,9	0,0
C _{T(9)}	22,5	28,1	24,1	25,9	12,7	6,1	2,9	0,2
C _{T(10)}	25	29,0	22,3	24,5	13,4	7,7	3,2	0,0
C _{T(11)}	27,5	28,9	23,3	25,5	12,8	6,8	2,8	0,0
C _{T(12)}	30	27,7	23,6	26,2	13,5	7,1	1,9	0,0
C _{T(13)}	32,5	28,9	22,0	24,1	14,4	8,3	2,3	0,0
C _{T(14)}	35	27,7	22,4	25,1	14,4	8,1	2,2	0,0
C _{T(15)}	37,5	28,4	21,4	24,1	14,9	8,7	2,4	0,0
C _{T(16)}	40	14,5	9,6	14,9	23,0	26,0	11,1	0,8
C _{T(17)}	42,5	28,7	22,6	23,9	12,3	8,3	4,2	0,0
C _{T(18)}	45	26,3	20,2	22,0	14,4	11,3	5,6	0,2
C _{T(19)}	47,5	26,0	19,2	22,2	16,3	11,6	4,8	0,1
C _{T(20)}	50	12,1	8,8	10,3	8,2	17,0	31,1	12,4
C _{T(21)}	55	28,6	21,9	25,4	15,4	7,2	1,5	0,0
C _{T(22)}	60	28,0	22,1	26,8	15,7	6,3	1,1	0,0
C _{T(23)}	65	25,2	18,6	22,6	17,4	11,7	4,5	0,0
C _{T(24)}	70	32,8	23,5	24,6	12,8	5,5	0,9	0,0
C _{T(25)}	75	34,6	24,1	24,1	11,4	4,7	1,1	0,0
C _{T(26)}	80	27,7	21,2	25,0	16,3	8,1	1,7	0,0
C _{T(27)}	85	36,2	24,6	23,9	9,7	4,0	1,5	0,0
C _{T(28)}	90	30,6	20,8	23,6	16,2	7,7	1,1	0,0
C _{T(29)}	95	25,6	18,5	22,9	17,4	11,1	4,3	0,1
C _{T2(17)}	73	36,0	24,7	23,8	10,2	4,3	1,1	0,0
C _{T2(18)}	78	25,6	19,5	25,7	19,0	8,9	1,3	0,0
C _{T2(19)}	83	36,0	27,1	25,2	8,2	2,8	0,7	0,0
C _{T2(20)}	88	37,7	26,5	23,5	8,2	3,5	0,6	0,0
C _{T2(21)}	93	34,6	26,5	25,1	10,2	3,4	0,2	0,0
C _{T2(22)}	98	23,3	17,5	21,5	16,9	13,4	7,0	0,4
C _{T2(23)}	103	31,6	23,5	24,0	12,9	6,5	1,5	0,0
C _{T2(24)}	108	35,9	24,0	24,2	11,5	4,2	0,3	0,0
C _{T2(25)}	113	27,1	19,1	24,0	17,6	9,5	2,6	0,0
C _{T2(26)}	118	29,5	21,2	24,3	14,5	7,6	2,9	0,0
C _{T2(27)}	123	36,3	26,7	24,5	7,5	4,0	1,0	0,0

Annexe 33 : Pourcentages des fractions granulométriques en fonction de la profondeur dans les sédiments de la retenue de Cajarc. C_i = carottier interface ; C_T = carottier tube.

Echantillon	Prof. (cm)	15 µm	15-30 µm	30-63 µm	63-125 µm	125-250 µm	250-500 µm	>500 µm
T _{i(1)}	0,5	30,8	21,9	26,8	13,1	5,8	1,6	0,0
T _{i(2)}	1	33,6	23,4	24,7	11,7	5,5	1,1	0,0
T _{i(3)}	1,5	30,3	21,7	25,7	13,7	6,2	2,3	0,0
T _{i(4)}	2	31,1	22,9	26,4	12,3	5,8	1,4	0,0
T _{i(5)}	2,5	32,9	24,3	25,1	11,5	5,4	0,8	0,0
T _{i(6)}	3	33,6	23,6	24,9	11,3	5,1	1,5	0,0
T _{i(7)}	4	32,0	22,3	24,2	12,0	6,9	2,7	0,0
T _{i(8)}	5	33,1	23,2	24,6	11,8	5,9	1,5	0,0
T _{i(9)}	6	38,0	23,4	23,6	10,3	4,0	0,8	0,0
T _{i(10)}	7	35,3	24,6	24,3	9,3	5,0	1,5	0,0
T _{i(11)}	8	32,6	24,6	24,2	11,1	5,9	1,6	0,0
T _{i(12)}	9	33,9	23,8	25,0	11,6	4,7	1,0	0,0
T _{i(13)}	10	33,0	24,9	24,5	9,6	5,4	2,6	0,0
T _{i(14)}	11	35,8	25,2	24,8	9,3	3,9	1,1	0,0
T _{i(15)}	12	37,8	24,7	22,8	8,8	4,3	1,6	0,0
T _{i(16)}	13	32,2	23,2	23,4	12,6	5,9	2,6	0,0
T _{i(17)}	14	30,1	21,2	23,8	14,4	7,3	3,1	0,0
T _{i(18)}	15	27,0	18,4	22,1	16,3	10,8	5,0	0,4
T _{i(19)}	17,5	21,8	16,5	23,1	18,2	11,0	7,1	2,3
T _{i(20)}	20	25,0	18,4	24,5	16,4	9,6	5,4	0,7
T _{i(21)}	22,5	21,1	16,9	27,9	20,7	8,9	4,0	0,5
T _{i(22)}	25	18,5	12,5	12,2	11,7	25,7	18,7	0,6
T _{i(23)}	27,5	16,4	9,4	14,6	25,3	27,0	7,4	0,0
T _{i(24)}	30	20,5	13,8	16,8	18,4	17,9	9,1	3,5
T _{i(25)}	35	24,5	17,7	25,1	19,8	10,8	2,1	0,0
T _{i(26)}	40	19,2	12,5	19,2	22,3	20,0	6,8	0,0
T _{i(27)}	45	13,0	7,9	13,4	22,0	28,9	14,2	0,6
T _{i(28)}	50	30,5	22,8	26,9	13,1	5,1	1,6	0,0
T _{i(29)}	55	21,8	16,0	27,2	22,8	10,2	2,0	0,0
T _{T(1)}	1,0	30,3	22,5	25,5	14,7	5,8	1,2	0,0
T _{T(2)}	3,5	32,9	23,1	24,5	12,3	5,6	1,6	0,0
T _{T(3)}	6,0	36,4	24,5	24,1	9,5	4,6	0,9	0,0
T _{T(4)}	8,5	26,5	19,6	23,5	16,1	9,0	4,6	0,7
T _{T(5)}	13,5	25,4	19,0	24,4	17,0	9,1	4,6	0,5
T _{T(6)}	18,5	37,4	26,8	23,7	8,5	2,8	0,8	0,0
T _{T(7)}	23,5	34,1	24,6	24,5	11,0	4,7	1,0	0,0
T _{T(8)}	28,5	31,5	22,7	23,1	12,8	6,6	3,3	0,1
T _{T(9)}	33,5	28,6	22,7	24,9	14,2	7,0	2,6	0,0
T _{T(10)}	38,5	18,5	11,7	16,7	23,9	22,7	6,6	0,0
T _{T(11)}	43,5	13,7	8,3	9,8	19,5	34,6	14,2	0,0
T _{T(12)}	48,5	18,8	10,9	15,6	21,5	24,3	8,9	0,0
T _{T(13)}	53,5	28,5	20,1	23,2	16,6	9,6	2,0	0,0
T _{T(14)}	58,5	20,7	12,8	17,1	19,0	19,9	10,2	0,4
T _{T(15)}	63,5	21,6	11,1	12,1	12,6	20,5	19,2	2,9
T _{T(16)}	68,5	38,7	21,5	23,8	11,9	3,8	0,4	0,0
T _{T(17)}	73,5	24,1	15,8	24,9	22,1	11,1	2,1	0,0
T _{T(18)}	78,5	44,1	23,7	20,6	8,4	2,6	0,5	0,0
T _{T(19)}	83,5	39,6	19,2	17,8	12,6	8,7	2,2	0,0
T _{T(20)}	88,5	34,2	15,5	16,8	15,3	13,6	4,6	0,0
T _{T(21)}	93,5	27,1	11,1	11,6	14,0	20,1	14,3	1,9
T _{T(22)}	98,5	42,9	18,4	19,2	13,0	6,0	0,5	0,0

Annexe 34 : Pourcentages des fractions granulométriques en fonction de la profondeur dans les sédiments de la retenue de Temple. T_i = carottier interface ; T_T = carottier tube.

Echantillon	Prof. (cm)	Sc (ppm)	Echantillon	Prof. (cm)	Sc (ppm)	Echantillon	Prof. (cm)	Sc (ppm)
M _{T(1)}	0,3	11,7	C _{T(1)}	2,5	10,8	T _{T(1)}	1	13
M _{T(2)}	0,8	12,7	C _{T(2)}	5	10,1	T _{T(2)}	3,5	13,8
M _{T(3)}	2	13,5	C _{T(3)}	7,5	9,7	T _{T(3)}	6	14,7
M _{T(4)}	3	8,9	C _{T(4)}	10	10	T _{T(4)}	8,5	13,2
M _{T(5)}	4	7,4	C _{T(5)}	12,5	8,5	T _{T(5)}	13,5	12
M _{T(6)}	5	8,2	C _{T(6)}	15	7,9	T _{T(6)}	18,5	13,3
M _{T(7)}	6	8	C _{T(7)}	17,5	9,8	T _{T(7)}	23,5	14,4
M _{T(8)}	7	9	C _{T(8)}	20	11,6	T _{T(8)}	28,5	9,3
M _{T(9)}	8	9,9	C _{T(9)}	22,5	12,6	T _{T(9)}	33,5	9,7
M _{T(10)}	9	8,4	C _{T(10)}	25	11,6	T _{T(10)}	38,5	6,7
M _{T(11)}	10	8,9	C _{T(11)}	27,5	12,9	T _{T(11)}	43,5	6,5
M _{T(12)}	11	11,3	C _{T(12)}	30	13	T _{T(12)}	48,5	8,2
M _{T(13)}	12	12,3	C _{T(13)}	32,5	13,8	T _{T(13)}	53,5	9,3
M _{T(14)}	13	14,3	C _{T(14)}	35	12	T _{T(14)}	58,5	7,5
M _{T(15)}	14	14,9	C _{T(15)}	37,5	10,8	T _{T(15)}	63,5	7,7
M _{T(16)}	15	14,1	C _{T(16)}	40	8,5	T _{T(16)}	68,5	10
M _{T(18)}	16	10,5	C _{T(17)}	42,5	11,4	T _{T(17)}	73,5	11,5
M _{T(19)}	17	10,5	C _{T(18)}	45	10,4	T _{T(18)}	78,5	9,1
M _{T(20)}	19,5	12,4	C _{T(19)}	47,5	7,6	T _{T(19)}	83,5	8,7
M _{T(21)}	22	11,6	C _{T(20)}	50	6,7	T _{T(20)}	88,5	8,8
M _{T(22)}	24,5	12,9	C _{T(21)}	55	11,5	T _{T(21)}	93,5	7,7
M _{T(23)}	27	11,8	C _{T(22)}	60	11,5	T _{T(22)}	98,5	7,7
M _{T(24)}	29,5	5,5	C _{T(23)}	65	12,6			
M _{T(25)}	32	6,6	C _{T(24)}	70	13,7			
M _{T(26)}	37	7,7	C _{T(25)}	75	12,9			
M _{T(27)}	42	7,5	C _{T(26)}	80	12,2			
M _{T(28)}	47	6,1	C _{T(27)}	85	12,8			
M _{T(29)}	52	7	C _{T(28)}	90	10,5			
M _{T(30)}	57	7	C _{T(29)}	95	10			
M _{T(31)}	62	5,5						
M _{T(32)}	67	8,9	C _{T2(21)}	93	12,8			
M _{T(33)}	72	11,5	C _{T2(22)}	98	11,3			
M _{T(34)}	77	7	C _{T2(23)}	103	13,8			
M _{T(35)}	82	7,2	C _{T2(24)}	108	13,7			
M _{T(36)}	87	6,2	C _{T2(25)}	113	10,7			
M _{T(37)}	92	5,7	C _{T2(26)}	118	11			
M _{T(38)}	97	6,3	C _{T2(27)}	123	13,6			
M _{T(39)}	102	7,6						
M _{T(40)}	107	8,4						
M _{T(41)}	112	6,4						
M _{T(42)}	117	6,3						
M _{T(43)}	122	7,1						
M _{T(44)}	127	8,6						
M _{T(45)}	132	9						

Annexe 35 : Concentrations en Sc en fonction de la profondeur des sédiments des retenues de Marcenac, Cajarc et Temple. M_i, C_i, T_i = carottier interface ; M_T, C_T, T_T = carottier tube.

Résumé

Le système fluvial Lot-Garonne est affecté par une pollution chronique polymétallique issue du drainage de terrils miniers par le Riou-Mort, un affluent du Lot. Sur la base d'une banque de données couvrant plus d'une décennie de mesures mensuelles des concentrations métalliques nous proposons un modèle empirique d'estimation des flux annuels de Cd à l'estuaire de la Gironde. Nous avons calculé que le Riou-Mort contribue jusqu'à 47 % (Cd), 20 % (Zn), 4 % (Cu) et 9 % (Pb) des flux bruts de la Garonne à l'estuaire de la Gironde. Notre étude montre que l'oxydation des sulfures des terrils miniers contrôle complètement les fortes concentrations de la fraction $<0,2 \mu\text{m}$ des éléments traces métalliques (ETM) du Riou-Mort qui sont 400 (Zn) et 1200 (Cd) fois supérieures aux concentrations du Lot en amont de la pollution. Les résultats d'extractions sélectives montrent que dans le système Lot-Garonne, la spéciation particulaire des ETM est dominée par la fraction résiduelle, à l'exception de Cd, Zn, Mn. Dans le Riou-Mort, Zn et Cd sont associés à la fraction « échangeable » et montre le plus fort potentiel de mobilisation. Dans le Lot et la Garonne ils apparaissent moins mobilisables car principalement associés à la matière organique et/ou aux sulfures et aux carbonates. L'étude de la diagenèse précoce dans des sédiments de barrages a montré une superposition des réactions de minéralisation de la matière organique ; cette minéralisation étant majoritairement conduite par les oxydants secondaires. Toutefois, les réactions de diagenèse précoce n'ont pas semblé affecter significativement l'enregistrement sédimentaire historique de la pollution polymétallique dans les sédiments du Lot. Les profils des concentrations particulières des ETM, chronologiquement recalés (^{137}Cs), permettent de suivre les changements majeurs de l'activité industrielle responsable de la pollution. Les stocks de polluants métalliques des sédiments du Lot ont été estimés : $\sim 10\,000$ t de Zn, ~ 1000 t de Pb, et ~ 300 t de Cu. Enfin, notre étude propose des valeurs du bruit de fond géochimique régional (en mg.kg^{-1}) : 57 (V), 54 (Cr), 8,6 (Co), 19 (Ni), 17 (Cu), 81 (Zn), 0,56 (Cd), 31 (Pb), 10 (Th) et 2 (U).

Mots clefs : Bilan géochimique, transport, métaux lourds, spéciation chimique, diagenèse précoce, enregistrement historique, système fluvial anthropisé

Geochemical statement of heavy metal transport in the polluted Lot-Garonne-Gironde fluvial system

The Lot-Garonne-Gironde fluvial system is affected by heavy metal pollution resulting from acid mine drainage from the Riou-Mort River, a tributary of the Lot River. Based on a 10-year data set of monthly Cd concentrations, an empiric model for estimation of Cd fluxes to the Gironde estuary is proposed. We calculated that the Riou-Mort contributes up to 47 % (Cd), 20 % (Zn), 4 % (Cu) et 9 % (Pb) of the gross input of the Garonne River into the Gironde estuary. This study showed the oxydation of the mining waste sulfides is responsible for the high dissolved heavy metal concentrations found in the Riou-Mort. These concentrations are 400 (Zn) and 1200 (Cd) times higher than that of the Lot River upstream the pollution. Selective extractions showed that, in the Lot-Garonne fluvial system, particulate heavy metal speciation is dominated by the residual fraction, except for Cd, Zn and Mn which are mainly associated with the “exchangeable” fraction and consequently show the highest mobilization potentiality. In the Lot and Garonne Rivers, Cd and Zn are less mobilizable as mainly associated with organic matter/sulfides and carbonates. The study of the early diagenesis processes in dam lake sediments showed the overlap of reactions of organic matter oxidation. Our results suggest that reactions involving all ‘secondary’ oxidants (nitrate, manganese and iron oxides and sulfate) are the main pathway for carbon remineralization in these sediments. Nevertheless, we show that early diagenesis processes did not change significantly the sedimentary record of the heavy metal pollution. The particulate heavy metal concentration profiles, coupled with ^{137}Cs geochronology, permit to follow the main changes of the industrial activity responsible for the heavy metal pollution. The present day heavy metal stock in the Lot River sediment were estimated: $\sim 10,000$ t of Zn, $\sim 1,000$ t of Pb, and ~ 300 t of Cu. Finally, we propose natural background values for heavy metal in the Lot-Garonne watershed (mg.kg^{-1}) : 57 (V), 54 (Cr), 8,6 (Co), 19 (Ni), 17 (Cu), 81 (Zn), 0,56 (Cd), 31 (Pb), 10 (Th) et 2 (U).

Keywords: Geochemical statement, polluted fluvial system, transport, heavy metals, chemical speciation, early diagenesis, historical record