



HAL
open science

étude couplée des radionucléides et des isotopes stables du plomb en Méditerranée Occidentale

Jérôme Miralles

► **To cite this version:**

Jérôme Miralles. étude couplée des radionucléides et des isotopes stables du plomb en Méditerranée Occidentale. Géochimie. Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, 2004. Français. NNT: . tel-00008746

HAL Id: tel-00008746

<https://theses.hal.science/tel-00008746>

Submitted on 10 Mar 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université P. CEZANNE
Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme
École Doctorale ☐ GEOSCIENCES de l'ENVIRONNEMENT

N° 04 AIX 30008

THESE

présentée par

Jérôme MIRALLES

Pour obtenir le titre de **Docteur es Sciences**

de

l'Université P. CEZANNE

Étude couplée des radionucléides
et des
isotopes stables du plomb
en
Méditerranée Occidentale

Spécialité ☐ **Géosciences de l'Environnement**

Soutenue publiquement le 28 Mai 2004 devant la commission d'examen composée de ☐

J. K. COCHRAN

Rapporteur

S. HEUSSNER

Rapporteur

B. HAMELIN

Directeur de thèse

P. RAIMBAULT

Examineur

O. RADAKOVITCH

Examineur

A. VERON

Examineur

Après près de 5 ans de recherches assidues sur le couplage entre isotopes stables du Plomb et radionucléides, il est enfin temps de remercier tous ceux qui ont rendu possible, de près ou de loin, la conclusion du cycle universitaire.

Mes remerciements vont en premier lieu aux éminents membres de la communauté scientifique qui ont accepté d'encadrer mes recherches pour les uns, et de prendre sur leur temps précieux pour juger du résultat pour les autres ☐

au le Pr B. Hamelin soit remercié d'avoir accepté , en 1999, d'encadrer mes travaux de recherche même si sa prise de fonction à la direction du CEREGE ne lui laissa que peu de temps pour s'y consacrer...Merci ☐

à S. Heussner du CEFREM de Perpignan qui en sa qualité de d'océanologue à accepter d'être rapporteur de ce travail, de juger et à donner des pistes pour améliorer la qualité du manuscrit en vue de sa publication...Merci ☐

à J. K Cochran, rapporteur, qui en sa qualité de spécialiste des radionucléides, à focaliser ces remarques et commentaires sur cet aspect du travail et à contribué à en améliorer la qualité. Les remerciements à J. K. Cochran ne seraient pas complets sans y adjoindre ma gratitude pour m'avoir permis d'appréhender la radiochimie du Plutonium grâce à un séjour de 3 semaines au Marine Science Research Center de la State University of New York à Stony Brook...Merci ☐

à P. Raimbault qui a fait le «long déplacement» depuis le Centre d'Océanologie de Marseille pour donner son avis sur un travail qui de correspond pas exactement à ces axes de recherche...Merci.

à A. Véron qui a encadré de près, d'abord le DEA puis, cette thèse en me mettant le pied à l'étrier pour la découverte du travail en salle blanche et devant le spectromètre de masse. Pour m'avoir fait prendre conscience de l'importance d'une bonne «problématique»...Merci ☐

à O. Radakovitch, je voudrais exprimer toute ma reconnaissance pour son encadrement. Toujours disponible et avec une capacité à simuler de l'intérêt pour mes questions nombreuses et quelquefois vides de sens, O. Radakovitch m'a fait participer à de multiples missions océanographiques dans le cadre de différents programmes scientifiques européens (ADIOS, EUROSTRATAFORM), dont une particulièrement productive en Crête...Merci ☐

Au cours de cette thèse, j'ai eu la chance et la joie de côtoyer des étudiants, des ingénieurs, des post-doctorants, des chercheurs, des maîtres de conférence, des professeurs, des cracheurs de feu, des montreurs d'ours (oups ☐ je m'égarer ☐)...

Pere Masque m'a accueilli et piloté au sein du MSRC de la State University of New York à Stony Brook et m'a guidé dans l'apprentissage de la radiochimie du Plutonium puis a été partie prenante dans la tentative d'obtention de la Bourse M. Curie dans le cadre du 6^e PRCD... *Pere, t'agraideixo per tot o que em va ensenyar, m'il•lusionant tornar a treballar amb tu... Moltes Gracies ☐*

L'équipe des Traceurs isotopiques a été mon biotope au CEREGE et pour m'avoir supporter, à tous les sens du terme, j'en remercie les membres, permanents ou juste de passage. Doriane, Edwige, Karine (et vive le Plutonium...), Nicolas, Patrick (et notre copain de le chien), Lise (qui eut l'honneur et l'incommensurable chance de partager MON bureau la dernière année), Fabrice (qui fut du périple crétois, des multiples pauses-café journalières, des derniers jours de rédaction et de préparation de l'oral, ainsi que de quelques activités extra-laboratoire), Wulfran (qui lui a eu le malheur de devoir me

supporter dans SON bureau pendant 4 longues années) et Bernard (et ses e-mails enthousiastes quoi que souvent incompréhensibles)...Merci!

Parmi la communauté estudiantine cérégienne où je me suis toujours senti bien (peut-être trop bien), je souhaiterais remercier Julien, Martine, Sarah, Grégoire, pour les moments de détente partagés souvent depuis le DEA...Doris (et oui, j'ai soutenu...), Thibault, Yannick, Jérôme...et tant d'autres

Je ne sais pas si un simple merci est suffisant pour remercier ma famille pour le soutien inconditionnel qu'ils ont manifesté et la foi sans faille qu'ils eurent en mes capacités à réussir, plus que moi-même quelquefois.

Une pensée toute particulière et émue pour mon père.

Virginie et Joan ont été des acteurs essentiels de l'aboutissement de ce travail de recherche

Virginie par son soutien de tous les instants et sa gestion des derniers mois qui furent chaotiques. Je lui dois bien sûr beaucoup plus que je ne pourrais exprimer ici et je lui réserve la primeur de mes Sentiments.

Joan, par ses gazouillis puis ses espiègeries a apporté une fraîcheur et une insouciance bénéfiques lors des moments de rédaction...

Mes lluny, Hem d'anar mes lluny...

I/ INTRODUCTION

II/ OUTILS GEOCHIMIQUES

A/ ELEMENTS ETUDIES

1/ Le Pb et ses isotopes

a) *Le ^{210}Pb*

b) *Les isotopes stables*

2/ Le plutonium

a) *Le plutonium naturel*

b) *Le plutonium artificiel*

3/ Le Césium

B/ QUELLES INFORMATIONS DONNENT-ILS?

III/ MÉTHODOLOGIE

A/ ÉCHANTILLONNAGE

1/ Le sédiment

2/ Les particules marines

3/ Les échantillons atmosphériques

4/ Les sols

B/ MÉTHODES ANALYTIQUES

1/ Le comptage gamma

2/ Le comptage alpha

3/ La spectrométrie de masse

a) *Spectrométrie de masse à thermo-ionisation : TIMS*

b) *Procédure d'extraction du plomb*

c) *Purification du plutonium*

C/ MODÈLES DE DATATION ^{210}Pb

1/ le calcul d'inventaires

2/ Les modèles non biodiffusifs

a) *Le modèle CF : CS (Constant Flux : Constant Sedimentation)*

b) *Le modèle CIC (Constant Initial Concentration)*

c) *Le modèle CRS (Constant Rate of Supply)*

3/ Les modèles biodiffusifs

IV/ APPORTS ATMOSPHERIQUES DE PLOMB EN CAMARGUE

A/ CONTEXTE DE L'ÉTUDE

1/ Contexte scientifique

2/ Zone d'étude

a/ Type de matériel collecté

B/ ACCUMULATION ET RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES DE Pb EN CAMARGUE

1/ Accumulation de Pb dans les sols

2/ Estimation des retombées atmosphériques de Pb

C/ SIGNAL SÉDIMENTAIRE, SIGNAL ATMOSPHERIQUE

1/ le signal atmosphérique actuel

2/ Comparaison avec les sols

D/ CONCLUSIONS

V/ LE SIGNAL SÉDIMENTAIRE DANS LE GOLFE DU LION

A/ ZONE D'ÉTUDE

B/ TYPE DE MATÉRIEL COLLECTÉ

C/ ^{210}Pb ET Pb ANTHROPIQUE DANS LE SÉDIMENT

1/ Inventaires sédimentaires

a) Inventaires de ^{210}Pb s

b) Inventaires de Pb anthropique

c) Accumulation de Pb anthropique sur la marge continentale du Golfe du Lion

D/ MODÉLISATION DE L'ACCUMULATION DE Pb ANTHROPIQUE

1/ Conditions d'application du modèle biodiffusif

a) une porosité constante

b) Bioturbation constante dans le temps

c) Composition minéralogique constante

d) Taux de sédimentation et flux constant de ^{210}Pb en provenance de la colonne d'eau constants dans le temps

e) Pas de diffusion chimique et de transfert en solution du plomb

2/ Modélisation

E/ RÉSULTATS DE LA MODÉLISATION

1/ Reconstruction temporelle de l'accumulation de Pb anthropique

2/ Coefficients de diffusion D_b et Taux de sédimentation S

3/ Sédimentation à l'échelle de la marge continentale du Golfe du Lion

F/ CONCLUSIONS

VI/ LA MER D'ALBORAN

A/ CONTEXTE DE L'ÉTUDE

1/ Site d'étude

2/ Types d'échantillons analysés

B/ RETOMBÉES ATMOSPHÉRIQUES RÉCENTES AU CAP SPARTEL

C/ ^{210}Pb ET Pb DANS LES SOLS RÉGIONAUX

D/ LE Pb DANS LE MILIEU MARIN

1/ Dans les sédiments

a) Taux de sédimentation S

b) Inventaires de Pb anthropique

2/ Le Pb sur les particules de piège

3/ Transmission du signal isotopique

a) De la colonne d'eau au sédiment

b) De l'atmosphère au milieu marin

E/ CONCLUSIONS

VII/ CONCLUSIONS GENERALES

BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

TABLE DES MATIÈRES

ANNEXES

I/ INTRODUCTION

Les activités humaines sont responsables de l'émission dans le milieu naturel de quantités non négligeables de métaux lourds (Cadmium, Vanadium, Plomb, Chrome, Nickel, Platine,...) qui occasionnent une forte augmentation des teneurs métalliques jusqu'à supplanter les sources naturelles. Les conséquences directes (Pereira et al., 2004 ; Schumacher et al., 2004) ou indirectes, par leur incorporation dans la chaîne alimentaire (poissons ; Henry et al., 2004 ; eaux potables ; Tamasi & Cini, 2004), s'avèrent dangereuses pour la population dans son ensemble (e. g. Wolterbeek & Verburg, 2004), et plus particulièrement pour les enfants dont les organismes en pleine croissance ont une forte propension à accumuler les espèces métalliques (e.g. Davis & Svansgaard, 1987 ; Tripathi et al., 1999 ; Zietz et al., 2003 ; LaKind et al., 2004 ; Mielke et al., in press).

Dans le cas concret du plomb, en 1979, le Plomb d'origine anthropique mesuré dans l'Environnement est 18 fois plus abondant que le plomb d'origine naturelle (Pacyna, 1984). De ce plomb d'origine humaine, 37% sont dus aux émissions industrielles (production industrielle et génération d'énergie) et 63% aux émissions automobiles.

Par l'adoption de la directive 82/884/CEE, la Commission Européenne impose un contrôle des rejets anthropiques de Pb afin de préserver la Santé Publique. Or, contrôler les rejets anthropiques de Pb revenait à limiter les émissions automobiles.

Les mesures prises par la Communauté Européenne ont conduit, directement (limitation puis interdiction pure et simple du Pb dans les carburants) ou indirectement (obligation faite aux constructeurs de doter les véhicules neufs de pots catalytiques), à l'usage généralisé de carburants sans plomb en Europe Occidentale. Les conséquences ont été immédiates puisque les teneurs de Pb mesurées dans les atmosphères urbaines (e.g. Olier et al., 1990 ; Grimaldi et al., 1993) ainsi que les retombées atmosphériques dans les zones côtières méditerranéennes, soit des zones moins exposées directement au trafic automobile et aux activités industrielles (Migon, 1988 ; Migon et al., 1993 ; Journal, 1994 ; Nicolas et al., 1994 ; Journal, 1998) ont diminué. Rapportées au bilan des émissions atmosphériques sur le dernier siècle (fig. 1 ; Ferrand, 1996), ces campagnes de caractérisation directe des retombées atmosphériques (représentées en grisé sur la fig. 1) sont toutes dans la phase de décroissance post-maximum. De plus, elles ne permettent de raisonner sur les retombées atmosphériques que sur une dizaine d'années.

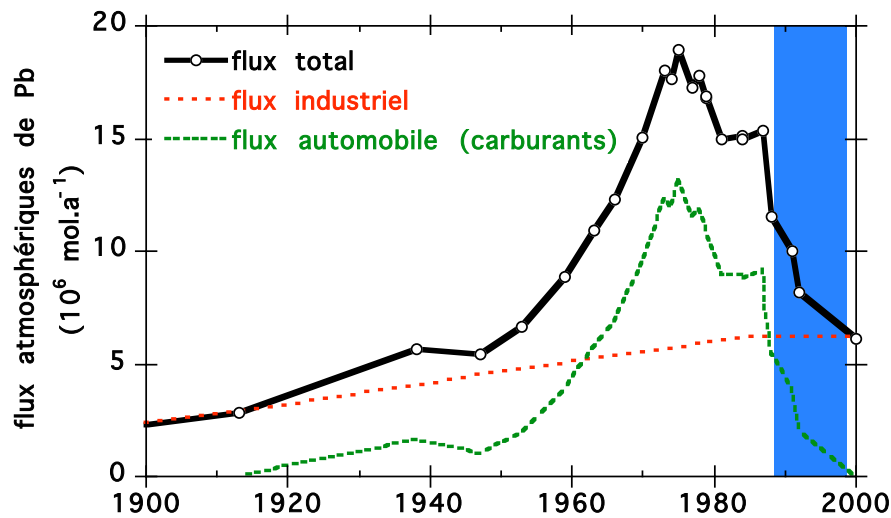


Figure 1 : Bilan des émissions atmosphériques en France (d'après Ferrand, 1996)
 En grisé, la période pendant laquelle furent menées les campagnes de caractérisations des retombées atmosphériques

Pour pouvoir discuter des effets des émissions anthropiques de Pb à long terme et de leur conséquence sur l'environnement, il est indispensable de pouvoir caractériser les retombées atmosphériques pour la période 1900-1990 qui a vu l'augmentation des émissions de Pb et la transition carburants plombés/ sans plomb. La solution est de travailler à partir d'un enregistrement naturel, intégrant le signal atmosphérique à l'échelle séculaire.

Bien que l'accumulation de Pb anthropique ait été décelée et étudiée dans de nombreux milieux naturels (les glaces [Murozumi et al., 1969] [Boutron et al., 1994] [VanDe Velde et al., 1998] les sédiments lacustres [Shirahata et al., 1980] [Petit et al., 1984] les sédiments de zones humides [Alonso et al., 2001] [Dyer et al., 2002] les tourbières [Shotyk et al., 1996] [Shotyk, 2000]), les sédiments marins offrent potentiellement une sédimentation continue et donc un enregistrement plus continu dans le temps (sédiments atlantiques [Véron et al., 1987] sédiments méditerranéens : Ferrand et al., 1999).

Ce travail étudie la possibilité de lier les retombées atmosphériques à l'échelle du siècle dernier avec l'accumulation sédimentaire de Pb anthropique dans les sédiments de Méditerranée occidentale. La Méditerranée Occidentale est un bassin semi-fermé bordé par des pays membres de la Communauté Européenne où s'est appliquée la directive 82/884/CEE. Ce caractère semi-fermé confère au bassin méditerranéen occidental un temps de réponse limité vis-à-vis des variations de conditions environnementales et la proximité des sources d'émissions européennes laisse présager un enregistrement fiable

des retombées atmosphériques. Deux zones particulières de Méditerranée Occidentale ont été investiguées : Le Golfe du Lion et la mer d'Alboran. Le Golfe du Lion est très bien documenté du point de vue de l'accumulation sédimentaire de Pb (Ferrand, 1996 ; Marin, 1998 ; Ferrand et al., 1999), des sources d'émissions et des retombées atmosphériques récentes (Alleman, 1997 ; Alleman et al., 2000). Moins documentée, la mer d'Alboran, entourées de zones semi-arides à arides, se trouve à la confluence entre des masses d'air européennes anthropisées et des masses sahariennes, les eaux atlantiques pénétrant en Méditerranée par le Détroit de Gibraltar et méditerranéennes, des pays européens soumis à la limitation européenne au Nord et des pays d'Afrique du Nord qui n'ont pas le même comportement vis-à-vis des rejets anthropiques de Pb.

Afin d'étudier l'ensemble du milieu, des aérosols (Ostriconi pour le Golfe du Lion et Cap Spartel pour la mer d'Alboran) et sols (Camargue pour le Golfe du Lion et Cap Spartel pour la mer d'Alboran) collectés ont été analysés afin caractériser les retombées atmosphériques à plus ou moins grande échelle (annuelle et séculaire).

Le plomb est présent dans l'environnement sous la forme d'isotopes stables (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) et d'un isotope radioactif naturel (^{210}Pb) qui ont tous une forte affinité pour la phase particulaire et ce retrouve donc dans les mêmes milieux de dépôt. Ceci permet, pour un même enregistrement sédimentaire, de déterminer la quantité de Pb (par le calcul des concentration totales de Pb), de savoir s'il s'agit de Pb anthropique ou détritique (par la détermination de la composition isotopique, et notamment du rapport $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ de l'échantillon), de connaître les conditions de dépôt et de dater ce dernier (application d'un modèle biodiffusif bicouche au profil de ^{210}Pb).

L'analyse des isotopes du Plutonium (^{239}Pu , ^{240}Pu) et du Césium (^{137}Cs) dans les carotte de sol est venue confirmer l'origine du matériel déposé.

Les informations complémentaires obtenues grâce à l'étude couplée des isotopes stables et des radionucléides appliquée à diverses zones et milieux de Méditerranée Occidentale ont donc permis de conclure sur l'usage potentiel des sédiments marins pour reconstruire les émissions anthropiques de Pb et d'étudier les conséquences à long terme pour l'environnement.

II/ OUTILS GEOCHIMIQUES

Les traceurs géochimiques que j'ai utilisé fournissent des informations sur l'origine, le transfert et l'accumulation de particules et des contaminants associés dans les réservoirs naturels. Il s'agit :

- d'éléments stables anthropiques □ le plomb et ses isotopes stables (Plomb-204 et Plomb-208, Plomb-206 et Plomb-207), ces 3 derniers se situant dans les chaînes de désintégration du Thorium-232, de l'Uranium-235 et de l'Uranium-238 □
- de radionucléides naturels avec une durée de vie adaptée aux processus sédimentaires □ Plomb-210 ($T_{1/2}=22,3$ ans), isotope radioactif naturel du plomb, descendant du Radium-226 □
- de radionucléides artificiels □ Plutonium-239, Plutonium-240 et Césium-137.

A/ ELEMENTS ETUDIES

1/ Le Pb et ses isotopes

a) Le ^{210}Pb

Le ^{210}Pb ($T_{1/2}=22,3$ ans) est un élément radioactif naturel émetteur α et β qui se situe dans la chaîne de décroissance de l'Uranium-238 ($T_{1/2}=4,5.10^9$ ans). Cet élément descend plus spécifiquement du Radon-222 ($T_{1/2}=3,8$ jours), élément-fils du Radium-226 ($T_{1/2}=1620$ ans), qui s'échappe en permanence de la croûte terrestre sous la forme d'un gaz inerte. L'émission de ^{222}Rn dépend de la nature du sol, de la couverture végétale, de la teneur des sols en ^{226}Ra ou encore de leur humidité. Le taux d'émanation du ^{222}Rn varie entre 0,2 et 2 atomes. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ en fonction de la teneur des sols en ^{226}Ra , de la couverture végétale, de la nature du sol et de l'humidité (Wilkenning et al., 1975 □ Turekian et al., 1977 □ Keller & Schultz, 1988). Une fois dans l'atmosphère, le ^{222}Rn se désintègre en ^{210}Pb qui s'adsorbe sur des aérosols submicroniques (Gillette et al., 1972). Le ^{210}Pb atmosphérique retombe sur la surface terrestre sous forme de précipitations sèches et humides (de 50 à 75% □ Turekian et al., 1977 □ Heyraud et al., 1982). Son temps de résidence dans l'atmosphère, déterminé par l'étude du déséquilibre Radon-Plomb-Polonium et des modèles de circulation atmosphérique est de 1 à 10 jours (Moore et al., 1974 □ Turekian et al., 1977 □ Kritz & Rancher, 1980).

Dans les zones océaniques, la modélisation des apports donnent les retombées suivantes (Fukuda & Tsunogai, 1975 ; Benninger, 1978 ; Turekian & Cochran, 1981 ; Turekian et al., 1983) :

- de 167 à 333 Bq.m⁻².a⁻¹ pour le Pacifique Nord
- de 84 à 167 Bq.m⁻².a⁻¹ pour l'Atlantique Nord
- et de 34 à 84 Bq.m⁻².a⁻¹ pour l'Océan Indien.

La gamme des flux atmosphériques de ²¹⁰Pb dans les zones continentales est plus larges. Les valeurs fluctuent de 60 à 700 Bq.m⁻².a⁻¹ (Benninger et al., 1975 ; Schell, 1977 ; Benninger, 1978 ; Nozaki et al., 1978 ; Carpenter et al., 1981 ; Heyraud, 1982 ; Appleby & Oldfield, 1983 ; Murchie, 1985 ; Nerissi, 1985 ; Graustein & Turekian, 1989 ; Hussain et al., 1990 et Scheller, 1991).

Sur le continent européen, les retombées atmosphériques, estimées à partir de modèles, se situent entre 80 et 120 Bq.m⁻².a⁻¹ (Turekian et al., 1977 et Fleicher et al., 1991). Sur le pourtour méditerranéen, le flux atmosphérique moyen de ²¹⁰Pb, mesuré directement, est de 110 Bq.m⁻².a⁻¹ à Monaco (Heyraud, 1982) et 102 Bq.m⁻².a⁻¹ à la Seyne-sur-mer (Abassi, 1998) et estimé à 81 ± 1 Bq.m⁻².a⁻¹ à partir de l'étude d'un tapis algale dans le delta de l'Ebre (Sanchez-Cabeza et al., 1999). 95 % du ²¹⁰Pb délivré à l'environnement provient du compartiment atmosphérique (El Daoushy, 1988). Dans le domaine marin (fig. 2), le ²¹⁰Pb dans l'océan provient de différentes sources :

- apports de ²¹⁰Pb atmosphérique qui est appelé *²¹⁰Pb en excès ou ²¹⁰Pbxs*;
- le ²¹⁰Pb d'origine atmosphérique (*²¹⁰Pbxs*, également) qui transite par les cours d'eau et
- le ²¹⁰Pb résultant de la décroissance radioactive *in situ* du ²²⁶Ra qui s'échappe en permanence des sédiments que l'on appelle *²¹⁰Pb supporté*.

La contribution fluviale à l'apport de ²¹⁰Pb au système marin est faible en raison de sa forte affinité pour la phase particulaire (Benninger et al., 1975). La majorité du ²¹⁰Pb se retrouve ainsi stockée dans les alluvions des cours d'eau (Berger & Eisma, 1988). Abassi (1998) calcule qu'avec une activité moyenne de 54,5 Bq.kg⁻¹ dans ses eaux, le Rhône transporte 6,45 Bq.m⁻³. Ramené au débit liquide moyen (environ 1700 m³.s⁻¹), cet apport n'est pas à négliger lorsqu'on travaille en milieu prodeltaïque où la grande concentration de matières en suspension est synonyme de fort scavenging et d'inventaires sédimentaires de ²¹⁰Pb très élevés.

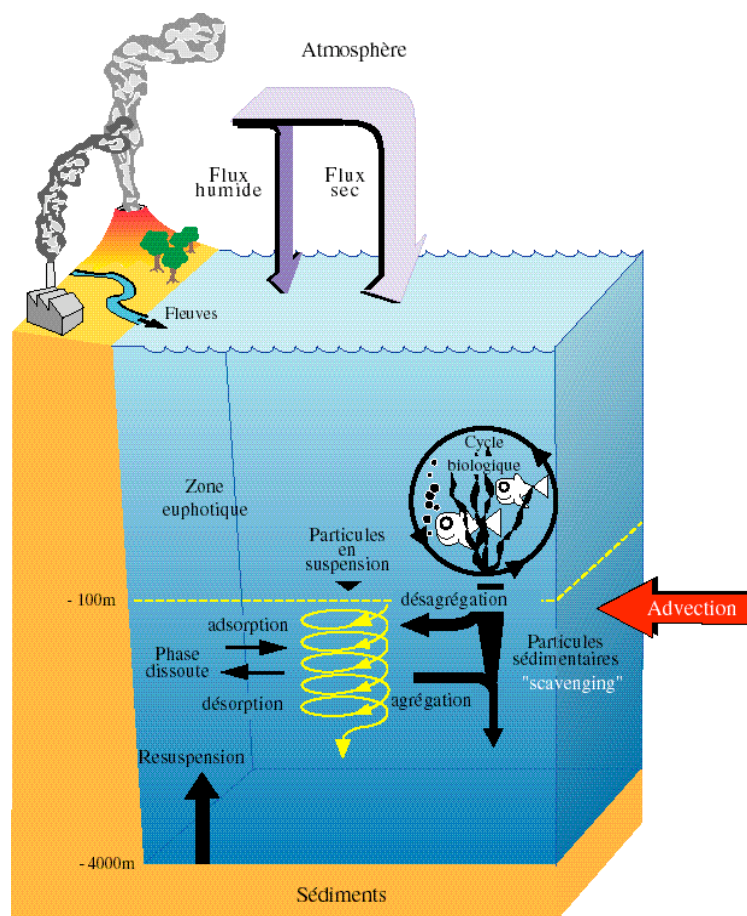


Figure 2 : Cycle du ^{210}Pb dans l'environnement

Le ^{226}Ra provenant des sédiments et qui se désintègre ensuite dans la colonne d'eau en ^{210}Pb est une autre source possible de ^{210}Pb en milieu marin. La part de cette source vis-à-vis des apports atmosphériques est négligeable dans les eaux de surface, mais prend de l'importance avec la profondeur (Cochran, 1992). Ces trois sources sont donc responsables du ^{210}Pb que l'on retrouve en milieu océanique. Dans le Golfe du Lion, Radakovitch (1995) détermine une gamme d'activité dans la colonne d'eau de $0,38\text{-}3,31\text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ alors que Abassi (1998) donne une valeur moyenne de $1,28 \pm 0,26\text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$. Plus à l'Ouest, dans la mer des Baléares, Sanchez-Cabeza et al. (1996) mesurent des activités qui varient de $0,66$ à $3,15\text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$. Les mécanismes qui sont responsables du lessivage de ^{210}Pb de la colonne d'eau et éventuellement de son transfert vers d'autres réservoirs environnementaux consistent en **(1)** la désintégration *in situ* du ^{210}Pb en ^{210}Po ($T_{1/2}=138$ jours) et **(2)** l'adsorption du ^{210}Pb sur les particules marines qui chutent au travers de la colonne d'eau, qu'elles soient de nature minérale ou biologique. Ces mécanismes aboutissent à l'incorporation du ^{210}Pb aux sédiments.

Le phénomène de lessivage du ^{210}Pb par sa fixation sur les particules marines porte le nom de «scavenging». Le temps de résidence est inversement proportionnel à la concentration et au flux de matières particulaires (Biscaye & Anderson, 1994). Plus le temps de résidence est long, plus le transport du ^{210}Pb sur de grandes distances est possible, i.e. entre des zones de faibles scavenging et des zones de fort scavenging (Cochran et al, 1990). Dans les eaux de surface, le scavenging biologique est dominant et entraîne un temps de résidence du ^{210}Pb inférieur à l'année (Cochran et al, 1990). Après avoir quitté les eaux de surface, le ^{210}Pb va demeurer dans les eaux profondes jusqu'à son incorporation au sédiment. Cette étape peut durer de 10 à 100 ans (Craig et al., 1973 ; Bacon et al., 1976 ; Cochran et al., 1990 ; Masque et al., 2002). Une fois incorporé au sédiment, le ^{210}Pb est immobile (Schell et al., 1989) et ne bouge plus qu'avec la particule sur laquelle il s'est adsorbé, au gré des phénomènes de resuspension et de redéposition (Binsford & Brenner, 1986). L'activité de ^{210}Pb total (**A totale**) que l'on mesure dans le sédiment est la somme de l'activité **A en excès**, due au ^{210}Pb qui arrive de la colonne d'eau (appelé ^{210}Pb en excès ou $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$), et à l'activité du ^{210}Pb produit par la décroissance in situ du ^{226}Ra contenu dans le sédiment (on appelle ce ^{210}Pb , le ^{210}Pb supporté), **A supportée** :

$$\mathbf{A_{totale}} = \mathbf{A_{en\ excès}} + \mathbf{A_{supportée}}$$

Dans les milieux lacustres, le comportement du plomb dans le sédiment est différent de celui en domaine marin. Les masses d'eaux lacustres sont plus sujettes aux variations de conditions environnementales (anaérobies, milieu réducteur...) que la colonne d'eau océanique. Pour Benoît & Hesmond (1990) et Gubula et al. (1990), le changement des conditions redox dans le sédiment et le lien étroit ^{210}Pb et Fe-Mg est responsable de la libération de ^{210}Pb dans les espaces interstitiels et de sa reprécipitation en surface (par réduction des oxydes de Fe et de Mn). Ce ^{210}Pb peut diffuser à travers l'interface sédiment-eau et reprécipite à la surface lorsqu'il retrouve des conditions oxydantes. Bien que ces processus doivent être pris en compte lorsqu'on traite du cycle du ^{210}Pb dans l'environnement, il est clair qu'ils ne se produisent que dans des conditions pH, Eh et d'oxydo-réduction particulières peu fréquentes dans les premiers centimètres des sédiments océaniques. Leur impact est minime dans les conditions environnementales auxquelles nous sommes confrontés. Ainsi, une divergence entre les apports verticaux (atmosphériques ou à travers la colonne d'eau selon le contexte de l'étude) et les

inventaires sédimentaires de ^{210}Pb ne peut provenir que d'apports advectifs et non de phénomènes de redistribution par changement de phase au sein du sédiment.

b) Les isotopes stables

Les émissions anthropiques de Pb ont augmenté jusqu'à ce que la toxicité du Pb pour les hommes soit avérée et devienne un problème majeur de santé publique. En 1979, la quantité de plomb introduit dans l'atmosphère par les activités humaines est 18 fois supérieure à la quantité de Pb d'origine naturelle (Pacyna, 1984). Ce Pb provient pour 63% des émissions automobiles et pour 37% des activités industrielles (Nriagu, 1979; Pacyna, 1984; Nriagu & Pacyna, 1988). Dans le cadre de la directive européenne, la limitation des émissions humaines de Pb revient à limiter les rejets automobiles. Toutes les mesures prises dans ce but (obligation que les véhicules neufs soient équipés de pot catalytique ou diminution de la teneur en Pb des carburants puis interdiction pure et simple des carburants plombés) ont pour conséquence une diminution drastique des émissions de Pb à partir de 1975 aux E-U et de 1980 en Europe de l'Ouest. La part industrielle du bilan des émissions humaines augmente progressivement (de 10% à plus de 50% entre 1988 et 1995; Mukai et al., 1993; Véron et al., 1999; Roskill Report, 1996).

Le plomb ajouté aux essences sous la forme de Plomb-éthyl $\text{Pb}(\text{Et})_4$ retarde le moment de l'explosion du mélange air/ essence qui alimente le moteur. Lors de l'explosion, il s'associe avec des particules microniques et part dans l'atmosphère. Les principaux producteurs mondiaux de $\text{Pb}(\text{Et})_4$ sont Ethyl Corporation (E-U) qui domine le marché américain et Associated Octel Company Limited (G-B) qui domine le marché européen. La composition isotopique des carburants dépend du gisement originel du plomb utilisé dans l'élaboration du $\text{Pb}(\text{Et})_4$. L'additif américain (Ethyl Corp.) est produit à partir de Pb du Missouri caractérisé par une composition isotopique très radiogène (Chow et al., 1975) alors que le Pb européen (Octel) provient de gisements australiens et/ou suédois beaucoup moins radiogéniques, ce qui permet de les différencier aisément l'un de l'autre. Alleman (1997) a produit une étude détaillée de la composition isotopique des carburants en Europe de l'Ouest et plus particulièrement autour de la Méditerranée (tab. 1).

Dans le panorama européen, seule l'Italie dénote avec une composition isotopique différente du carburant des autres pays due à un approvisionnement en $\text{Pb}(\text{Et})_4$ différent (Alleman, 1997). Dans le temps, la composition moyenne des carburants n'a pas été constante.

Les émissions industrielles sont de nature variables puisqu'elles englobent les émissions générées par les industries lourdes (métallurgie, sidérurgie, etc) et les émissions dues à l'incinération des ordures ménagères. Ces émissions sont en règle générale plus radiogènes que les émissions automobiles soit de l'ordre de 1,142-1,154 (n=4) dans le cas d'un incinérateur de déchets urbains (Monna, 2000). Ces différentes sources anthropiques aboutissent à une signature anthropique atmosphérique variable dans le temps en fonction de la proportion de chacune d'elles. Cette signature atmosphérique a, elle aussi, évolué au cours du temps. Elle a diminué dans les années 1960, où les émissions automobiles prennent vraiment le pas sur les sources industrielles, pour atteindre 1,10 puis remonte actuellement, en relation avec la diminution de la part des émissions automobiles pour finalement atteindre $1,122 \pm 0,038$ au Royaume Uni et $1,155 \pm 0,022$ en Europe continentale (Chow et al., 1975 ; Flament, 1985 ; Elbaz-Poulichet et al., 1984 ; Maring et al., 1987 ; Grousset et al., 1994 ; Alleman, 1997 ; Flament et al., 2002).

Tableau 1 : Compositions isotopiques des carburants en Europe Méditerranéenne

Pays	Date	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	n	références
Espagne	1995	1097	-	Alleman, 1997
Angleterre	1994	1,059-1,079	7	Monna, 1996
	1995	1,092	1	Alleman, 1997
France	1995	$1,096 \pm 0,016$	8	
Italie	1996	$1,149 \pm 0,007$	3	

Après 6 à 10 jours dans l'atmosphère (Balkanski et al., 1993 ; temps de résidence déterminé à partir du ^{210}Pb), le plomb précipite selon des mécanismes secs ou humides et se retrouve dans tous les réservoirs naturels : les lacs (Petit, 1974 ; Shirahata et al., 1980 ; Petit et al., 1980 ; Winderlund et al., 2002), les sols (Wong et al., 2002), les zones marécageuses (Alfonso et al., 2001 ; Dyer et al., 2002), les tourbières (Lee & Tallis, 1973 ; Shotyk et al., 1996 ; Shotyk, 2002) ou encore les glaces (Murozumi et al., 1969 ; Boutron et al., 1994). Tous ces auteurs dénotent une augmentation des concentrations en Pb de la période pré-industrielle jusqu'à la période récente. Le milieu océanique couvrant à peu près 75% de la surface du globe est également affecté par ces retombées de Pb contaminant.

Dans la colonne d'eau, les eaux de surface montrent un enrichissement en plomb (Duce et al., 1976 ; Schaule & Patterson, 1981 et Settle & Patterson, 1982 dans le Pacifique Nord ; Schaule & Patterson, 1983 en Mer des Sargasses). Le plomb est présent à la fois sous forme dissoute et sous forme particulaire. Le plomb dissous peut vite être intégré dans les cycles biologiques et/ou s'adsorber sur la matière particulaire d'origine biologique ou

minérale telle la silice biogène, les carbonates et les alumino-silicates provenant de l'érosion continentale (Chesselet et al., 1978; Buat-Ménard et al., 1980; Broecker & Peng, 1982; Morel & Hudson, 1985). Ces alumino-silicates représentent un vecteur non négligeable de transfert du plomb anthropique vers les zones profondes et le sédiment (Schaule & Patterson, 1983; Buat-Ménard et al., 1989). La vitesse de chute de telles particules (assimilées à des sphères de 0,2 à 30 µm de diamètre) varie de 70 à 130 m.j⁻¹ (Bishop et al., 1977; Lal et al., 1980; Lambert et al., 1981). Ce lessivage se produit indifféremment dans les zones côtières (Ng & Patterson, 1989) et dans le domaine pélagique (Véron et al., 1987). En fin de compte, le sédiment est également contaminé, que ce soit en Atlantique Nord (Ng & Patterson, 1984; Véron et al., 1987; Hamelin et al., 1990) ou en Méditerranée (Ferrand et al., 1999).

En Méditerranée occidentale, et plus précisément au Cap-Ferrat (région côtière des Alpes-Maritimes), la teneur en plomb dans les eaux de pluie a diminué de 30% sur la période 1986-1992 (Migon et al., 1993). Les eaux de surface de diverses zones de Méditerranée Occidentale présentent un enrichissement en plomb des eaux de surface (Alleman, 1997). Ferrand (1996) montre également des concentrations en plomb plus importantes dans les couches superficielles du sédiment du Golfe du Lion.

Le plomb que l'on retrouve dans les différents réservoirs naturels a une composition isotopique intermédiaire entre celle d'un plomb purement anthropique et celle d'un plomb naturel. La composition isotopique que l'on détermine dépend de la proportion relative de chacune de ces sources. À partir du moment où le plomb est émis dans l'atmosphère, sa composition isotopique n'est plus modifiée par des fractionnements et devient l'empreinte de la source émettrice. Ainsi, malgré des distances très grandes entre le point d'émission et l'intégration du plomb dans l'un ou l'autre des réservoirs sédimentaires, il est possible de tracer les contaminations et de reconstituer les mécanismes de transports. Autour du Golfe du Lion, Alleman (1997) a recensé les sources automobiles des différents pays potentiellement responsables de la contamination atmosphérique de la zone. En reportant les signatures d'aérosols collectés dans les centres urbains du pourtour méditerranéen (Alleman, 1997) et les signatures du sédiment du plateau continental du Golfe du Lion (Ferrand, 1996), on voit que ceux-ci se distribuent le long d'une droite de mélange (fig. 3) entre un pôle anthropique (les essences) et un pôle naturel, représenté ici par la signature de sédiments pré-Holocène d'Atlantique Nord (Sun, 1980).

À partir du sédiment du plateau continental, Ferrand (1996) identifie la signature du plomb naturel ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1,195-1,20$) et estime le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de la source de contamination ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,164 \pm 0,005$). Cette signature est similaire aux signatures de la fraction dissoute et de la matière en suspension dans la colonne d'eau mais diverge de celle de la matière particulaire (tab. 2).

Le bassin méditerranéen occidental est un site où se côtoient des zones industrielles et fortement urbanisées et des zones naturelles, protégées des activités anthropiques. On peut, dans ces dernières, retrouver le signal atmosphérique régional non perturbé par effets de sources locales. De plus, la mer Méditerranée est un bassin semi-fermé qui présente un temps de réaction faible vis-à-vis des changements environnementaux, ce qui en fait le contexte idéal pour l'étude des retombées atmosphériques récentes à partir des sédiments marins.

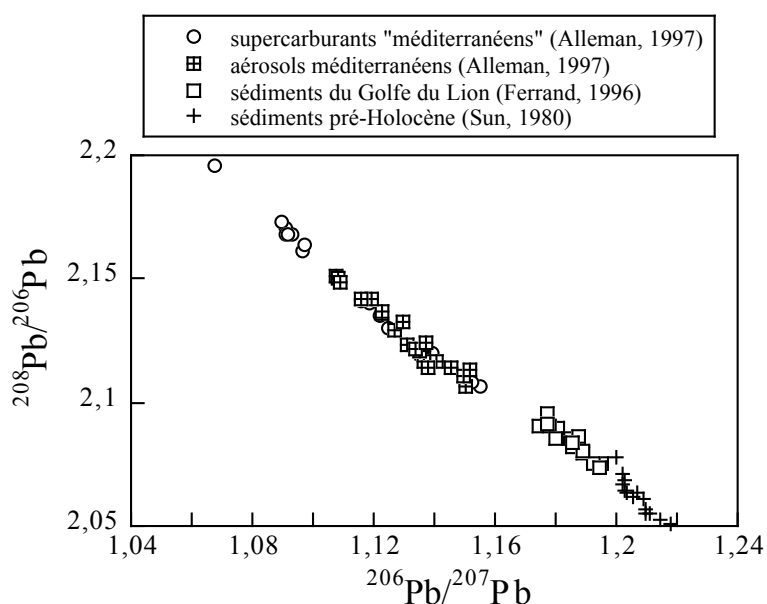


Figure 3 : Compositions isotopiques du plomb des supercarburants, des aérosols et des sédiments du pourtour méditerranéen ainsi que du sédiment pré-Holocène Atlantique

Tableau 2 : Composition isotopique du plomb collecté dans la colonne d'eau du Golfe du Lion (d'après Alleman, 1997)

Type de matériel	Fraction dissoute	Matière en suspension
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$1,162 \pm 0,001$	1,165-1,178

2/ Le plutonium

Cet élément est présent sous la forme de 15 isotopes, tous radioactifs créés par fission nucléaire. ^{238}Pu , ^{239}Pu et ^{240}Pu (tab.3) sont plus particulièrement étudiés dans l'environnement.

Tableau 3 : Les principaux isotopes du plutonium

isotope	Période (années)	Energie d'émission principale (MeV)	Activités spécifiques (Bq.kg^{-1})
238	87,7	5,499	$6,43.10^{11}$
239	24100	5,155	$2,30.10^9$
240	6563	5,168	$8,35.10^9$

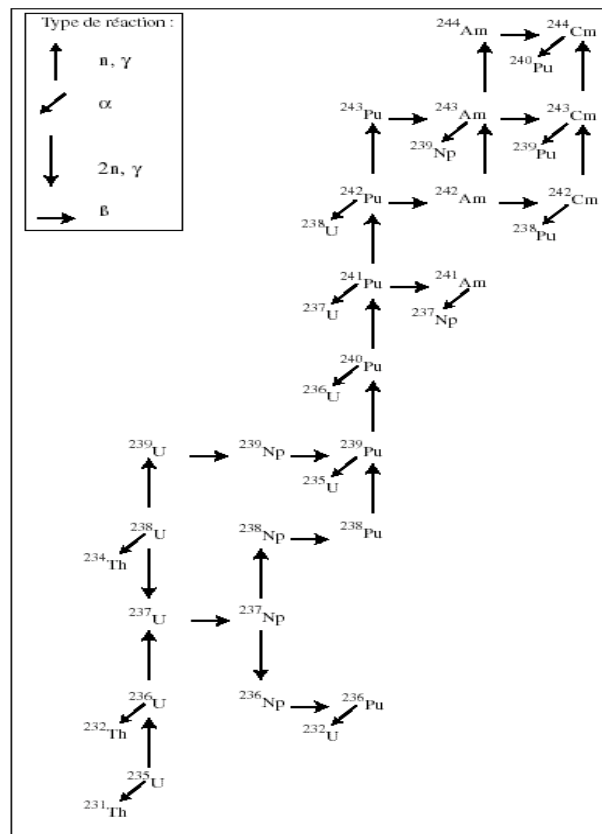


Figure 4 : Réactions de formation des actinides (d'après Duffa, 2001)

Il s'agit d'un transuraniens de la famille des actinides, émetteur α à longue durée de vie (fig.4). Trois pics d'émissions de plutonium ont eu lieu à la surface du globe. Deux d'entre eux sont le fait de processus naturels. Le premier est dû à la supernova qui est à l'origine de la formation de la Terre voici 4,6 milliards d'années. Le second correspond à la production de plutonium par les réacteurs naturels (tel Oklo), il y a environ 2,2 milliards d'années. La dernière phase d'émissions, commencée il y a 60 ans (1945- 1960), correspond à la production artificielle par les réacteurs nucléaires à partir de ^{235}U .

a) Le plutonium naturel

Alors que le plutonium est souvent considéré comme un élément exclusivement anthropique, il en existe une certaine quantité d'origine naturelle inhérente à l'histoire de la Terre. La concentration crustale moyenne de ^{239}Pu a été estimée constante à $50\ \mu\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ tout au long de l'évolution de la Terre (Taylor, 2001). Ceci est dû aux faibles teneurs en Uranium que l'on rencontre dans les roches mafiques constitutives de la croûte océanique.

b) Le plutonium artificiel

Depuis le début de «l'ère du nucléaire», en 1945, plusieurs événements se sont succédés (tab.4) et ont conduit à l'introduction dans l'environnement via l'atmosphère d'environ 6 TBq de ^{239}Pu (Harley, 1980). Les tests nucléaires sont la source principale de relargage de ^{239}Pu dans l'atmosphère. L'apogée des essais atmosphériques se situe dans les années 1962-1963, avant que n'entre en vigueur le Limited Test Ban Treaty entre les États-Unis et l'Union Soviétique. Dans les années 70, l'Union Soviétique contribua pour ~75 % aux retombées globales de plutonium. Parallèlement, La France et la Chine continuèrent leurs essais dans les années 60-70. Les retombées atmosphériques engendrées par ces essais peuvent être de deux types en fonction de la puissance de l'engin explosif employé. Ainsi, une bombe de faible puissance (<100 kT équivalent TNT) émet des débris dans la troposphère qui auront un temps de résidence de l'ordre de 70 jours alors que des appareils explosifs de grande puissance (>500kT équivalent TNT) émettent dans la stratosphère une grande quantité de poussières qui y demeureront un temps plus important, de l'ordre de 15 - 18 mois (Warneke et al., 2002).

La puissance de l'engin explosif conditionne l'influence qu'aura le test sur l'environnement. Les émissions stratosphériques concerneront de grande distance, voire la totalité du globe, alors que les émissions troposphériques («faibles» déflagrations) occasionneront des retombées locales. Un moyen pour connaître l'origine du plutonium incorporé à l'environnement est de considérer sa composition isotopique et notamment, le rapport $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$. Chaque source émet des isotopes dans des proportions variables (tab.5). En fonction de la répétitivité des essais, les retombées ne sont pas également réparties à la surface de la Terre. Les 3/4 des essais ont eu lieu dans l'hémisphère nord, ce qui entraîne des concentrations 10 fois plus importantes dans l'hémisphère nord (30°-70°) que dans l'hémisphère sud (20°- 50°). Pendant cette période, la concentration de plutonium dans les sols de surface augmenta d'un facteur 2000, passant de $0,1\ \mu\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ à $200\ \mu\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Taylor, 2001).

Tableau 5 : Rapport isotopique $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ dans différentes sources

Source	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	Références
Retombées globales (hémisphère nord)	0,175- 0,19 0,18	<i>Buesseler & Sholkovitz, 1987</i> <i>Kelley et al., 1998</i>
<u>Usine de retraitement :</u> Sellafield (GB) La Hague (Fr.) – effluents	0,05- 0,25 0,34±0,03	<i>Kershaw et al., 1995</i> <i>Oughton et al., 1999</i>
<u>Essais de bombes :</u> Chernaya Bay Bikini Atoll Semipalanstik	0,030 0,338±0,051 0,036±0,001	<i>Smith et al., 1995</i> <i>Komura et al., 1984</i> <i>Yamamoto et al., 1993</i>

3/ Le Césium

Le Césium-137 (^{137}Cs , $T_{1/2} = 30$ ans) est un émetteur β provenant notamment de la fission de l'Uranium-235 et de l'Uranium-238. Purement artificiel, les sources et le cycle des émissions atmosphériques (fig. 5) de cet élément sont identiques au plutonium. Il s'agit principalement des essais de bombes à ciel ouvert et des accidents nucléaires. Ainsi, de 1954 à 1962 (maximum des émissions en rapport avec le Limited Test Ban Treaty), $5,18 \cdot 10^{17}$ Bq de ^{137}Cs ont été introduits dans l'atmosphère (Largham, 1965) et répandus à l'échelle globale. Le 26 avril 1986, se produit l'accident de Tchernobyl qui a des conséquences plus locales. 79% (soit $7700 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2}$ en moyenne) de ces retombées touchent l'Europe (Anspaugh et al., 1988).



Figure 5 : Retombées annuelles de ^{137}Cs dans l'hémisphère Nord (d'après Sutherland & De Jong, 1990)

Le Césium présente une forte affinité pour la phase argileuse dans des conditions de surface et d'eaux douces. 1 g d'argile est susceptible d'adsorber $2,33 \cdot 10^{11}$ Bq de ^{137}Cs (Miller & Reitemeier, 1963; Guennelon, 1970; Rogowski & Tamura, 1970). En conditions

d'eaux salées, la compétition entre les ions en solution annule cette sorption et provoque le relargage du Cs en solution.

Dans le domaine marin, le ^{137}Cs a trois sources possibles : le dépôt direct du aux retombées globales et à Tchernobyl, les apports indirects par les cours d'eau qui résultent du drainage du bassin versant ou des relargages des installations nucléaires situées sur son parcours. Pour le Rhône, ces relargages représentent près de 50% (Charmasson, 2003).

La demi-vie du ^{137}Cs (30 ans) et sa fonction d'entrée dans l'environnement font que cet élément est particulièrement adapté à l'étude des phénomènes d'entraînement et de dépôt des sols (Youlal, 2002), à la détermination de taux d'érosion et de sédimentation à l'échelle séculaire (Walling & Quine, 1991).

B/ QUELLES INFORMATIONS DONNENT-ILS ?

Grâce à leur fonction d'entrée dans le milieu, leur comportement géochimique et leur(s) origine(s), ces traceurs sont complémentaires dans l'étude des flux atmosphériques de contaminants. Le plomb nous donne accès à trois types d'informations différentes :

- L'augmentation des émissions atmosphériques de plomb anthropique jusque dans les années 70-80 et leur forte baisse consécutive lui confèrent un caractère transitoire en tant que traceur de contamination. En mesurant les concentrations de Pb apportées par le vecteur atmosphérique, nous disposons d'un chronomètre qui peut nous permettre de faire un calage temporel.
- L'abondance relative des isotopes stables du Pb (i.e. la composition isotopique) est un traceur de source (naturelle vs. anthropique) car elle dépend du gisement originel dont le minerai est extrait, ne varie pas après son extraction et trace différentes activités anthropiques. La mesure de cette composition isotopique dans les enregistrements sédimentaires permet de connaître la source émettrice. Elle constitue également un traceur d'apports crustaux.
- Le cycle du ^{210}Pb , fortement lié au cycle des poussières atmosphériques tout comme le cycle du Pb stable, n'est pas perturbé par les activités anthropiques. De par sa fonction d'entrée constante, le ^{210}Pb décrit un cycle à l'état stationnaire. Sa courte demi-vie ($T_{1/2}=22,3$ ans) correspond à l'échelle de temps des phénomènes de transferts dans les réservoirs superficiels. Il remplit la fonction de chronomètre (indispensable aux calculs de flux, de taux de sédimentation...) et son bilan bien

connu (caractère stationnaire de son cycle et fonction d'entrée bien contrainte) permet de connaître la relation entre les apports fluviaux (via les crues, les néphéloïdes du Rhône...) et les apports atmosphériques. Donc, l'analyse du ^{210}Pb en excès ($^{210}\text{Pbxs}$) (inventaire et longueur du profil) permet, par comparaison avec les apports atmosphériques, de savoir si le site a bénéficié d'apports latéraux ou non et de connaître la profondeur de carotte affecté par des apports de matières au cours du dernier siècle (du fait de sa demi-vie radioactive, la profondeur du profil de $^{210}\text{Pbxs}$ représente environ 100 ans d'accumulation).

Les émissions atmosphériques de Pu et de ^{137}Cs sont ponctuelles et bien documentées. On connaît précisément le rapport $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ des particules atmosphériques dans l'hémisphère Nord (0,18 [Kelley et al, 1998]) et les périodes d'émissions. Ces dernières ont cessé en 1963 avec le Nuclear Ban Treaty après une période paroxysmale en 1962-1963. L'accident de Tchernobyl en 1986 n'a eu d'effet qu'à l'échelle locale.

L'assimilation du pic d'activité de $^{239+240}\text{Pu}$ et ^{137}Cs dans les enregistrements sédimentaires au paroxysme d'émissions de 1962-1963 est un moyen de détermination des taux d'accumulation alors que les inventaires de ^{137}Cs et $^{239+240}\text{Pu}$, comparés avec les retombées atmosphériques, servent à savoir si il y a eu des apports latéraux sur le site.

La détermination des activités, des concentrations et des inventaires de ces traceurs dans différents compartiments environnementaux est le moyen d'étudier les retombées atmosphériques au cours du dernier siècle. La nature des différents échantillons (particules, sols, sédiments) et les propriétés physico-chimiques variables de ces traceurs imposent la mise en œuvre de traitements différents et de plusieurs méthodes analytiques.

III/ MÉTHODOLOGIE

A/ ÉCHANTILLONNAGE

1/ Le sédiment

Le sédiment est collecté à l'aide d'un carottier multitube qui permet de préserver l'interface sédiment- eau. Ce type de matériel fournit des carottes de 20-30 cm de longueur et d'un diamètre de 10 cm. Les carottes sont découpées dès leur collecte selon le pas suivant :

- tranches de 0,5 cm d'épaisseur de la surface de la carotte jusqu' à 10 cm de profondeur
- tranches de 1 cm d'épaisseur de 10 à 20 cm de profondeur
- et tranches de 5 cm de 20 cm jusqu'à la base de la carotte.

Ces échantillons sont congelés. En laboratoire, ils sont broyés pour obtenir une poudre fine et homogénéisé.

En Camargue, les carottes ont été obtenues en enfonçant au maximum un tube de 10 cm de diamètre.

2/ Les particules marines

Les échantillons de particules marines ont été collectés par des pièges à particules qui collectent les particules sédimentant par gravité au sein de la colonne d'eau. Afin d'empêcher toute perturbation biologique, les godets sont emplis d'un mélange d'eau de mer et de formaldéhyde (solvant organique-poison) dont le rôle est de tuer tout organisme pris au piège. Une fois les lignes de mouillage remontées en surface, les godets sont vidés et renouvelés si nécessaire. Les échantillons sont acheminés au CEFREM (Perpignan) où ils subissent un premier traitement (aliquotage, répartition et enlèvement des organismes surnageant (Heussner et al., 1990)). Les échantillons reçus au CEREGE sont sous forme de particules en suspension dans un mélange d'eau de mer et de formaldéhyde. Pour pouvoir appliquer les différents protocoles chimiques à cette matière en suspension, il faut éliminer la solution et obtenir un matériel sec. À cela s'ajoute la nécessité d'éliminer le sel présent dans la solution et qui perturbe les protocoles d'extraction. La méthode que nous appliquons consiste à centrifuger une première fois l'échantillon et à éliminer le surnageant. Le résidu est repris par de l'eau milliQ portée à un pH de 8-9 par l'ajout de

NH₄OH. L'ensemble est mélangé pour que la solution soit homogène et est centrifugé à nouveau. Le surnageant est à nouveau éliminé et remplacé par de l'eau milliQ. La dernière étape de pré-traitement est une évaporation à sec de l'échantillon qui pourra être utilisé pour les différentes analyses.

3/ Les échantillons atmosphériques

Des prélèvements mensuels de dépôts atmosphériques de Pb totaux provenant de stations situées à Ostriconi, en Corse, et au Cap Spartel à proximité de Tanger au Maroc ont été effectués dans le cadre du programme ADIOS. La fraction que nous récupérons est évaporée et attaquée aux acides concentrés suivant le même protocole que les filtres.

4/ Les sols

La collecte de sols ne se fait pas sous la forme de carottes. Une tranchée est creusée et le sol est échantillonné du bas vers le haut en se décalant dans la tranchée afin d'éviter racines et traces biologiques.

Le tableau 5 présente les éléments qui ont été analysés sur ces différents échantillons.

Tableau 5 : Éléments analysés dans chaque type de matériel

Type de matériel	²¹⁰ Pb	²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb	²³⁹ Pu, ²⁴⁰ Pu	¹³⁷ Cs
Sédiments	√	√	√	√
Sols	√	√		
Particules marines		√		
Aérosols		√		

B/ MÉTHODES ANALYTIQUES

Les activités de ²¹⁰Pb dans les sédiments et les sols ont été mesurées par comptage α et β . Le choix de l'une ou l'autre de ces techniques dépend de la quantité de matériel à notre disposition. Les isotopes stables du Pb ont été mesurés par Spectrométrie de Masse à Thermo Ionisation (TIMS, *en anglais*), Les isotopes du Pu par ICP-MS après une phase de radiochimie très contraignante et le ¹³⁷Cs par comptage β .

1/ Le comptage gamma

La mise en œuvre du comptage γ a été motivée par la possibilité d'obtenir le spectre des radioéléments émetteurs γ présents dans les sédiments et les sols à partir d'une mesure unique (24 h environ). Concrètement, cette technique analytique permet de mesurer les activités de ^{210}Pb , ^{137}Cs et de ^{226}Ra (par ses éléments-fils ^{214}Pb , ^{214}Bi) et ainsi de $^{210}\text{Pbxs}$.

Un volume de 10 ml (de 20 à 30 g en fonction du type de matériel) d'échantillon est conditionné en boîte de Pétri fermée hermétiquement et stockée pendant 15 jours. Ce délai est le temps nécessaire pour que le ^{222}Rn et le ^{210}Pb soient en équilibre. Le comptage a été effectué au CEREGE (Aix-en-Provence, France) sur un détecteur Germanium semi-planaire (EURYSIS MESURE) spécifique aux faibles énergies. Le bruit de fond est vérifié par le comptage régulier de boîtes de Pétri vides. L'intensité du pic d'émission (nombre de coups) est transformée en activité ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) et corrigée de la décroissance radioactive.

2/ Le comptage alpha

Lorsque la quantité de matériel n'est pas suffisante (<20-30 g), j'ai opté pour une mesure de l'activité de ^{210}Pb dans le sédiment par comptage alpha, technique qui nécessite un étape de radiochimie. Le ^{210}Pb est mesuré indirectement via son élément-fils, le ^{210}Po .

L'échantillon (300-400 mg) est soumis à quatre phases d'attaque acide et d'évaporation :

- Ajout de 3 ml d'acide nitrique HNO_3 65%. Chauffage à 60-70°C puis évaporation à sec/
- Ajout de 3 ml d'un mélange 50% acide nitrique – 50% acide perchlorique (HNO_3 65%- HClO_4 70%). Chauffage et évaporation.
- Ajout de 3 ml d'acide fluorhydrique (HF 48%). Chauffage et évaporation.
- Ajout de 3 ml d'acide chlorhydrique (HCl 34%). Chauffage et évaporation.

L'échantillon est repris par 250 ml d'acide chlorhydrique 0,3N.

La solution ainsi obtenue est amenée à 90°C, température à laquelle on ajoute 100 mg d'acide ascorbique afin de réduire le fer. La solution est ramenée à 60°C et un disque d'argent pur est immergé et va fixer le ^{210}Po de la solution. Cette étape dure 4 heures et le disque est ensuite mis à sécher.

Le comptage a été effectué au CEREGE dans des chambres de comptage ORTEC. La durée du comptage varie en fonction du niveau d'activité de l'échantillon. L'activité mesurée (en $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) est ramenée à la date de collecte.

3/ La spectrométrie de masse

a) Spectrométrie de masse à thermo-ionisation: TIMS

La spectrométrie de masse consiste à produire et à séparer des ions en fonction de leur masse afin de connaître la composition isotopique de l'échantillon analysé. Les ions sont produits par chauffage ($\sim 1600^\circ\text{C}$) sous vide (10^{-8} atm) de l'échantillon purifié déposé sur un filament métallique. Dans notre cas, le filament est un filament de Rhénium. Les ions sont émis selon la loi de Saha-Langmuir

$$N^+/N^\circ = A \exp^{-(I-W)/kT}$$

- N^+/N° = rendement d'ionisation, N^+ est la quantité d'ions créés et N° les atomes qui s'échappent de l'échantillon, I est le potentiel d'ionisation de l'élément analysé
- W est la fonction de travail du métal constitutif du filament, K est la constante de Boltzmann
- T , la température de chauffage (en $^\circ\text{K}$).

Les ions émis sont focalisés et accélérés grâce à une succession de plaques portant une fente et portées à des potentiels électriques décroissants. Le faisceau d'ions traverse ensuite un champ magnétique généré par un aimant qui dévie les ions en fonction de leur masse.

Le degré de déviation est lié à la masse des ions selon l'expression de la force de Lorentz

$$F = qvB = mv^2/r$$

- F , la force de Lorentz
- q , m et v , la charge, la masse, la charge et la vitesse de la particule
- r , le rayon de courbure de la trajectoire de la particule.

La masse m étant le seul paramètre qui varie pour les différents isotopes, il s'agit d'une séparation en masse. Ainsi, après le passage dans le champ magnétique, le faisceau d'ions initial s'est séparé en autant de faisceaux qu'il y a de type d'isotopes, chacun avec sa trajectoire particulière. Ces faisceaux sont collectés dans des détecteurs (dont le type dépend de l'intensité du signal). Les résultats sont exprimés sous forme de rapports isotopiques. Au cours de l'analyse, qui peut durer de quelques minutes à plusieurs heures, l'émission d'ions n'est pas constante. Les ions «légers» ont tendance à s'évaporer plus facilement que les ions plus lourds. Ainsi, en début d'analyse, les rapports isotopiques que

l'on mesure font une part plus grande aux isotopes légers alors qu'en fin d'analyse, quand le stock d'isotopes légers diminue, les compositions isotopiques sont enrichies en isotopes lourds. Pour s'affranchir de cette erreur, un standard (NBS-SRM 981 du National Bureau of Standards) est analysé régulièrement dans les mêmes conditions de mesure que les échantillons.

La composition isotopique de l'échantillon est donnée par la détermination répétée des différents rapports isotopiques ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$). L'analyse est menée sous la forme de 6 fois 15 mesures (soit 90 valeurs) pour chaque rapport isotopique donnant une bonne représentativité statistique. Les résultats sont exprimés sous la forme **moyenne \pm écart-type**.

Pour mesurer les concentrations de plomb, on emploie la technique de la dilution isotopique qui permet, à partir de la composition isotopique d'un mélange déterminée par spectrométrie de masse à thermoionisation, de connaître la concentration de l'un des composants du mélange analysé. Le mélange est réalisé en ajoutant une quantité connue de spike à une quantité connue de l'échantillon à analyser. Un spike est une solution artificiellement enrichie en un isotope de l'élément étudié. À partir de la concentration et de la composition isotopique du spike (qui sont deux paramètres connus), on détermine la concentration de l'élément dans l'échantillon. Dans ce travail, l'objectif étant de déterminer les concentrations de plomb dans des échantillons environnementaux, le spike utilisé est enrichi en ^{208}Pb (isotope le plus abondant, 51%). La détermination de la quantité de Pb dans l'échantillon se fait à partir du rapport $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ du mélange, lui-même déterminé à partir de l'abondance des isotopes $m=206$ et $m=208$ dans le spike et le mélange, et de l'abondance de l'isotope $m=208$ dans le spike [spike]. Soit □

$$\left[\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} \right]_{\text{mélange}} = [\text{spike}] \cdot \frac{^{208}\text{Pb}_{\text{échantillon}} \cdot [\text{échantillon}] + ^{208}\text{Pb}_{\text{spike}} \cdot [\text{spike}]}{^{206}\text{Pb}_{\text{échantillon}} \cdot [\text{échantillon}] + ^{206}\text{Pb}_{\text{spike}} \cdot [\text{spike}]}$$

En appliquant cette méthode à nos échantillons, nous avons donc pu déterminer la concentration en Pb présente dans chacun d'eux.

b) Procédure d'extraction du plomb

10-20 mg de matériel préalablement séché et broyé sont attaqués par un mélange HF/HCl concentré/ HNO₃ concentré pendant 12 à 24 h à 120°C. Le résultat de l'évaporation à sec est repris par HBr 0,5N. Cette solution échantillon est introduite dans une colonne Téflon contenant 50-100 µl de résine BIORAD AG 1X8 100-200 mesh. La

résine a été lavée et rincée 3 fois en alternant HCl 6N et eau milliQ ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) puis conditionnée par le passage de 500 μl de HBr 0,5N.

L'échantillon est donc injecté dans la colonne et «filtré» par la résine qui retient le Pb sous forme bromhydrique. 500 μl de HBr 0,5N sont à nouveau injectés pour nettoyer les parois de la colonne et le «volume de résine». Le plomb retenu par la résine est élué avec 500 μl d'HCl 6N (environ 23 gouttes de HCl 6N). L'ensemble de ces opérations de purification de l'échantillon est effectué deux fois. A la fin de la seconde purification, on ajoute 1 goutte de H_3PO_4 . Cet acide ayant une température d'évaporation plus élevée que l'acide HCl, en fin d'évaporation nous récupérons une goutte de H_3PO_4 dans laquelle se trouve concentré le plomb contenu dans l'échantillon initial. Cette micro goutte est mélangée avec du gel de silice et déposée sur un filament simple de Rhénium avant d'être introduite dans le compartiment source du spectromètre de masse Finnigan MAT 262. Pour éviter tout risque de contamination de nos échantillons, les procédures de chimie sont réalisées dans une salle blanche en surpression. Afin d'éviter la contamination croisée, la vaisselle ne sert que pour un même type de matériel. Cette vaisselle est en TEFLON FEP, PFA (PerfluoroAlkoxy) ou en LDPE. Le lavage se fait par séjours successifs dans des bains chauds de HNO_3 40% et de 1% puis stockées dans un bain HNO_3 1%. Entre chaque transvasement et utilisation, la vaisselle est rincée avec H_2O milliQ ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$). Les acides utilisés sont de qualité suprapur et re-distillés pour abaisser leur niveau de contamination.

c) Purification du plutonium

La chimie de purification et d'extraction du Pu consiste en une chromatographie sur colonne. L'extraction consiste à conjuguer l'action de plusieurs résines successives (au nombre de 3 : BIORAD AG 1x8 50-100 mesh, BIORAD DOWEX 1x8 100-200 mesh et BIORAD AGMP-1 100-200 mesh) utilisées pour éliminer de façon satisfaisante les éléments indésirables tels Th, l'U ou l'Am (Buesseler & Havelson, 1987). Cette étape-ci a été réalisée par mes soins dans les laboratoires du Marine Science Research Center de la State University of New York at Stony Brook. La mesure proprement dite a été faite au Woods Hole Oceanographic Institute par ICP-MS dans le cadre d'une collaboration entre les deux instituts.

C/ MODÈLES DE DATATION ^{210}Pb

En se basant sur des modèles mathématiques qui prédisent la distribution du ^{210}Pb en profondeur, il est possible de donner un âge aux différents niveaux d'une colonne sédimentaire et donc d'estimer le taux de sédimentation. L'activité de ^{210}Pb dans le sédiment est fonction du ^{210}Pb apporté avec les particules (dit ^{210}Pb en excès, $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$) et du

^{210}Pb produit par la décroissance in situ du ^{226}Ra ($T_{1/2}=1620$ ans) que l'on appelle ^{210}Pb supporté.

L'activité totale A_t est définie par

$$A_{\text{totale}} = A_{\text{en excès}} + A_{\text{supportée}}$$

Selon les principes de radioactivité, l'activité A (Bq.kg^{-1}) se trouvant à une profondeur donnée s'exprime comme suit

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

où

- A_0 est l'activité en surface du sédiment.
- t est le temps écoulé depuis que ce niveau n'est plus en surface.
- λ est la constante de désintégration du ^{210}Pb (soit $0,0313 \text{ an}^{-1}$).

Enfin, on obtient le taux de sédimentation à partir de l'équation suivante qui fait intervenir le flux de ^{210}Pb qui arrive au sédiment à travers la colonne d'eau F_0 ($\text{Bq.cm}^{-2}.\text{a}^{-1}$) et le taux de sédimentation massique r_0 ($\text{g.cm}^{-2}.\text{a}^{-1}$)

$$A_0 = \frac{F_0}{r_0}$$

De nombreux modèles reposent sur ces équations. Cependant, la distribution en profondeur du radioélément considéré (ici donc, le ^{210}Pb) et son profil tout au long de la carotte dépend de l'équilibre entre les transferts atmosphériques et fluviaux, les activités biologique et chimique, la rythmicité de la sédimentation, ou encore la bioturbation. En effet, certains organismes consomment du sédiment en profondeur et le re-émettent en surface sous formes de déjections ou inversément (Matiscoff & Robbins, 1987). Ces phénomènes de mélange biologique et d'altération des structures sédimentaires entraînent un biais dans la datation. Les modèles de datation se classent suivant qu'ils prennent en compte ou non cette bioturbation. Dans les deux cas, les modèles de datation se basent sur 3 conditions essentielles à leur application qui sont

- une sédimentation continue
- pas de phénomènes de remise en suspension à l'interface eau-sédiment
- pas de mobilité post-dépôt du ^{210}Pb ou de redistribution des sédiments.

L'équation de datation repose sur l'expression de l'activité totale de ^{210}Pb au temps t , $A_{(t)}$ ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) :

$$A_{(t)} = \frac{F_{(t)}}{r_{(t)}} e^{-\lambda t} + A_{s(t)}$$

où :

- $F_{(t)}$ est le flux de ^{210}Pb ($\text{Bq}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$),
- $r_{(t)}$ est le taux de sédimentation massique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$),
- $A_{(s)}$ est l'activité du ^{210}Pb supporté,
- λ est la constante de désintégration radioactive du ^{210}Pb .

1/ le calcul d'inventaires

À partir des valeurs de concentrations (dans le cas du Pb) ou d'activités (pour le ^{210}Pb), les inventaires se calculent comme suit :

$$I = \lambda \int_i C_i$$

avec

- I : inventaire recherché ($\text{Bq}\cdot\text{cm}^{-2}$ ou $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)
- $r_{(i)}$: densité de la tranche de sédiment (i)
- $C_{(i)}$: activité ($\text{Bq}\cdot\text{m}^{-2}$) ou concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) dans la tranche de sédiment (i).

Dans la détermination de l'inventaire de ^{210}Pb , $C_{(i)}$ est l'activité de ^{210}Pb , i. e. qui provient de la colonne d'eau et que l'on peut tirer directement des profils de ^{210}Pb total. Par contre, pour les inventaires de Pb anthropique, il faut déterminer les contributions relatives du plomb anthropique et du plomb naturel contenu dans le sédiment ou les particules qui y arrivent, et donc le fond géochimique de chaque carotte.

2/ Les modèles non biodiffusifs

a) Le modèle CF: CS (Constant Flux : Constant Sedimentation)

On considère que les facteurs qui gouvernent l'accumulation de sédiment sont stables, i. e. qu'il y a un flux constant de matériel et donc un flux de ^{210}Pb constant. Ce modèle développé par Robbins (1978) est un modèle basique où le profil de ^{210}Pb est une droite continue en fonction de la profondeur. L'âge est déterminé à partir de la pente de la droite.

b) Le modèle CIC (Constant Initial Concentration)

Dans beaucoup d'environnements, le rythme d'accumulation varie dans le temps, naturellement ou par cause d'activités anthropiques qui favorisent ou diminuent l'apport de matière. Cela se traduit par des profils de ²¹⁰Pb non exponentiels en profondeur. L'hypothèse de base de ce modèle est que la concentration initiale de ²¹⁰Pb dans chaque tranche de sédiment est constante (Krishnawami et al., 1971 ; Robbins & Eddington, 1975 ; Pennington et al., 1976).

c) Le modèle CRS (Constant Rate of Supply)

Dans ce modèle, les apports de ²¹⁰Pb sont supposés constants dans le temps. Ainsi, la concentration de ²¹⁰Pb diminue lorsque les apports de matière, et le taux de sédimentation, augmentent.

L'équation de datation de ce modèle est :

$$A_{excès(t)} = \frac{F}{r(t)} e^{-\lambda t}$$

L'âge de la couche t est donné par :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{S_0}{S} \right)$$

où S est l'inventaire cumulé de ²¹⁰Pbxs (Bq.m⁻²) se trouvant sous une tranche sédimentaire d'épaisseur z et de masse g, et :

$$S = \int_g A_{excès} dg = \int_z \rho A_{excès} dz$$

- S₀ est l'inventaire total de ²¹⁰Pbxs (Bq.m⁻²) sur l'ensemble de la colonne sédimentaire,
- dg étant la masse de sédiment sec par unité de surface (g.cm⁻²).

Le taux de sédimentation massique et le flux de ^{210}Pb pour chaque tranche de sédiment sont donnés respectivement par

$$r = \frac{\Delta S}{A_{\text{excès}}} \quad \text{et} \quad F = \Delta S_o$$

Le fait de considérer des apports constants tout au long de la période d'accumulation apparaît trop restrictive pour Sanchez-Cabeza et al. (2000) qui proposent de considérer des flux constants sur des périodes de temps Δt de l'ordre de l'année. Cette nuance est à la base de l'élaboration d'un modèle dit CPF (Constant Periodic Flux). En dépit de cette évolution, la formule de datation que l'on obtient est similaire à la formule de datation du modèle CRS, soit

$$t(n) = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{S_o}{S} \right)$$

Parmi ces 3 modèles, le modèle CRS est le plus adapté aux conditions environnementales auxquelles nous sommes confrontés.

3/ Les modèles biodiffusifs

Pour décrire mathématiquement le comportement du ^{210}Pb tout au long de la colonne sédimentaire, on applique l'équation

$$\frac{\partial A}{\partial z} = D_B \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} - S \frac{\partial A}{\partial z} - \lambda A$$

où

- A est l'activité de ^{210}Pb (Bq.kg⁻¹),
- D_B est le coefficient de diffusion (cm².a⁻¹) et
- S le taux de sédimentation (cm.a⁻¹).

La colonne sédimentaire est composée d'une couche mélangée en surface et d'une couche sous-jacente où le mélange n'a pas lieu (fig. 6). Dans la couche mélangée, le profil de ^{210}Pb est induit par la combinaison entre le mélange et la sédimentation ($S \neq 0$ et $D_B \neq 0$) alors que dans la couche sous-jacente, seule la sédimentation est présente ($S \neq 0$ et $D_B = 0$). La solution du modèle consiste à déterminer le taux de sédimentation dans la couche non mélangée et de le « ré-injecter » dans l'équation générale. On obtient alors un couple (S ; D_B) valable dans la couche mélangée de surface.

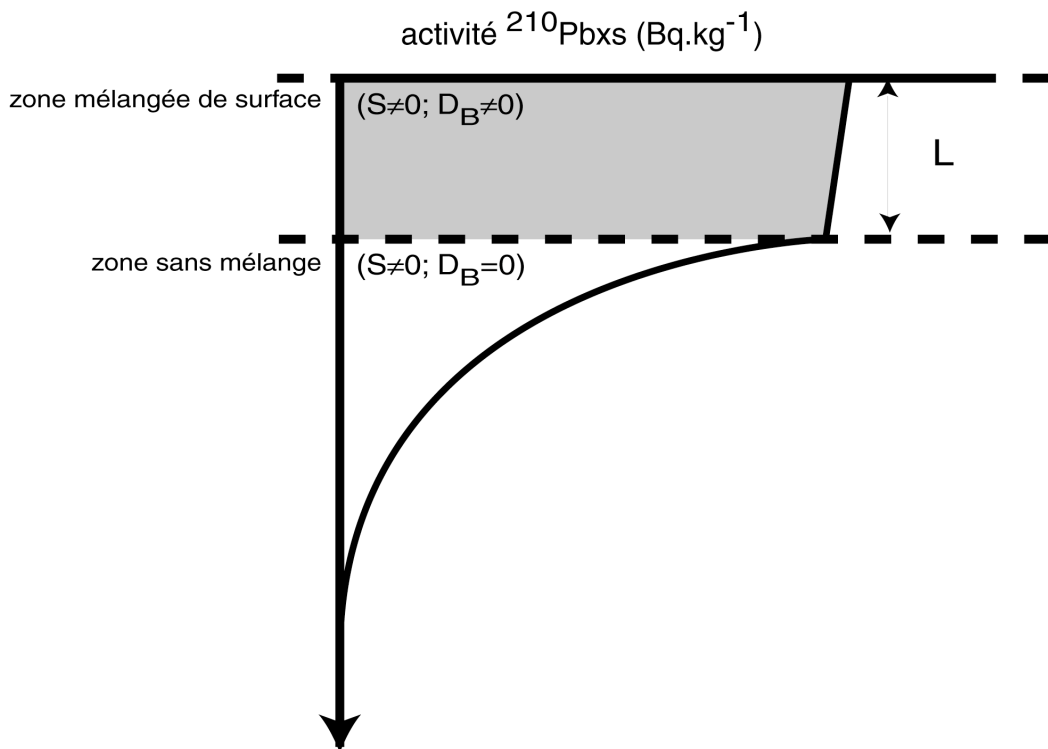


Figure 6 : Représentation schématique de la conception de la colonne sédimentaire dans les modèles biodiffusifs

IV/ APPORTS ATMOSPHERIQUES DE PLOMB EN CAMARGUE

A/ CONTEXTE DE L'ÉTUDE

1/ Contexte scientifique

La zone de Camargue a été échantillonnée dans le cadre d'un programme de recherche conjoint CNRS-NSF (Pr. J. K. Cochran, State University of New York at Stony Brook) qui avait pour objectif premier d'obtenir une chronologie précise des sources et des flux de plomb dans trois régions côtières localisées près de grands centres urbains et industrialisés : la lagune de Venise, les lagunes de Long Island et de Camargue à partir de d'analyses de métaux en traces et de radioéléments dans les marais salants.

2/ Zone d'étude

La Camargue fait partie de la partie émergée du Delta du Rhône. Elle s'étend sur 75000 ha entre le Petit Rhône (à l'Ouest) et le Grand Rhône à l'Est. La pente moyenne est de 15-20 cm par kilomètre vers le Sud. Le climat qui règne sur la région est un climat méditerranéen humide avec des précipitations moyennes de l'ordre de 600-700 mm.a⁻¹ (sur les 20 dernières années ; Bouteyre & Duclos, 1994). Il se caractérise par des pluies abondantes mal réparties dans le temps avec des minima au printemps et en été très marquées. Les vents dominants sont :

- le Mistral de secteur Nord, vent sec et froid pouvant souffler à plus de 100 km.h⁻¹
- des vents marins de secteur Est/ Sud-Est générateurs de pluie pouvant souffler localement plus forts que le Mistral.

Les périodes pendant lesquelles les précipitations sont les plus faibles coïncident avec les grandes périodes de Mistral, desséchant les sols, ce qui empêche une agriculture intensive sur la zone. Les activités humaines y sont centrées sur la riziculture, l'élevage bovin, la saliculture (Les Salins de Giraud couvrent 14000 ha) et aussi la chasse (Cosson et al., 1988; Pain et al., 1992). La Fondation Sansouire a mis en place une zone de Réserve Naturelle Volontaire de 1250 Ha autour de la Station Biologique de La Tour du Valat (à l'Est de l'étang du Vaccarès et au sud d'Arles). Cette Fondation a pour vocation d'arrêter la perte et la dégradation des zones humides européennes (et notamment de Camargue) et de les restaurer. Le Rhône, qui draine un bassin versant de près de 99000 km², borde la Camargue sur 50 km pour le Grand Rhône et 70 km pour le Petit Rhône. Bien que canalisé, il n'est pas rare que le Rhône soit sujet à des épisodes de crues spectaculaires qui

provoquent des inondations de grande ampleur. Ainsi, on peut citer la période 1993-1994 pendant laquelle, à peu de temps d'intervalle (octobre 1993 et janvier 1994), se sont succédés deux épisodes de crues, d'ampleurs cinquantennales pour octobre 1993 et centennale pour janvier 1994. Au cours de ces deux événements, une grande quantité d'eau et de matériel particulaire associé (soit près de 18.10^6 tonnes cumulées sur oct. 93 et janv. 94 (Pont, 1997)) ont été introduits en Camargue sur de petites zones situées aux débouchés de ruptures de digue. Malgré ces apports de matière de type catastrophique qui peuvent apporter une grande quantité de matériels, cette zone est un site privilégié pour l'étude des flux atmosphériques en région côtière. En premier lieu, elle bénéficie d'une climatologie stable et bien contrainte avec des enregistrements météorologiques réguliers des vents et de la pluviométrie. Ensuite, la Camargue est préservée de toute émission de Pb à l'échelle locale et permet d'avoir l'enregistrement d'un signal régional.

a/ Type de matériel collecté

Le matériel échantillonné (tab. 6) est un sol collecté sous la forme d'un cylindre de 10 cm de diamètre enfoncé au maximum.

Tableau 6 : Carottes collectées en Camargue

Nom	longueur (cm)	localisation	date de collecte
CER-1	27,5	La Tour du Valat	15/03/2000
PAL-2	41,5	Étang des Paluns	15/03/2000

La carotte CER-1 a été collectée près de la Station Biologique de la Tour du Valat (fig. 7) dans la réserve naturelle volontaire, dans une zone exempte de perturbations anthropiques.

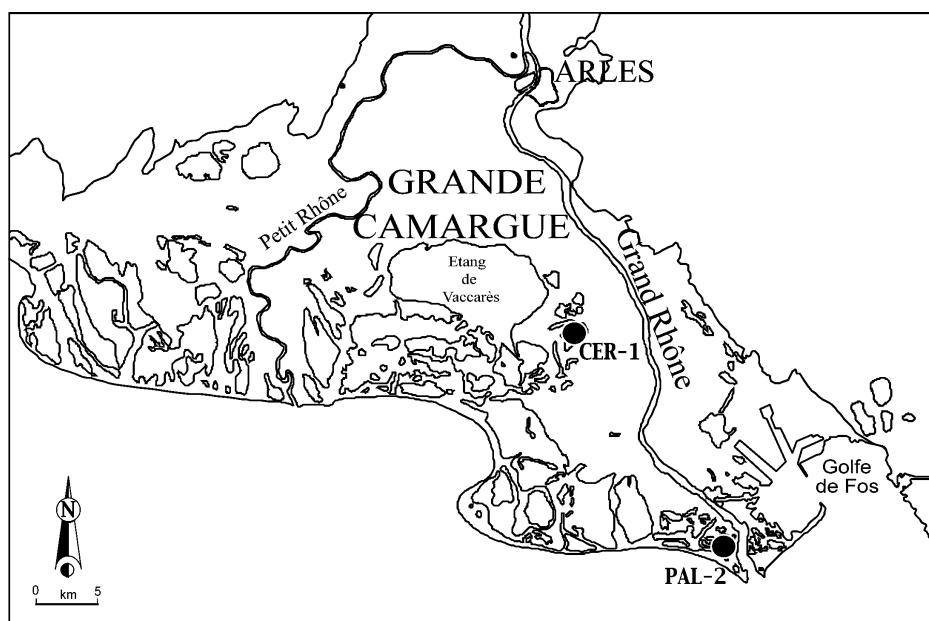


Figure 7 : Localisation des carottes collectées en Camargue

Cette carotte a été prélevée sous des tamaris de 2 mètres de hauteur car c'était la seule parcelle de la zone non pâturée par des taureaux. Ce point de collecte fait partie d'une zone humide déconnectée du système d'irrigation général et ne montre aucune liaison naturelle avec le Grand Rhône. La seconde carotte nommée PAL-2 provient d'une zone humide proche de l'embouchure du Grand Rhône (fig. 6). Elle a été prélevée en bordure d'une roselière de l'Étang de La Grande Palun.

B/ ACCUMULATION ET RETOMBÉES ATMOSPHÉRIQUES DE Pb EN CAMARGUE

Ces carottes ont été étudiées du point de vue des isotopes stables du Pb et de différents radionucléides (^{137}Cs , ^{239}Pu , ^{240}Pu et ^{210}Pb) afin de connaître la relation existant entre les retombées atmosphériques et l'accumulation de Pb dans les sols de Camargue.

1/ Accumulation de Pb dans les sols

Les travaux mettant en relation accumulation et retombées atmosphériques de Pb ont fait l'objet d'une publication en 2004 dans la revue *Science of the Total Environment*. Celle-ci est présentée des pages 35 à 50 . Les pages 50 à 53 amènent des compléments d'informations.

*

* *

Multitracer study of anthropogenic contamination records in the Camargue, Southern France

by

J. Miralles¹, O. Radakovitch¹, J. K. Cochran², A. Véron¹, P. Masqué^{2,3}

Sci. Tot. Env. (2004), **320**, 63-72.

Abstract □ Contaminants are supplied to the coastal zone by the atmosphere, rivers and point sources like wastewaters or industrial area. Wetlands retain many of these contaminants and can be used to reconstruct sources and magnitudes of contaminant inputs. Radionuclides (^{137}Cs , ^{210}Pb , ^{239}Pu and ^{240}Pu) and stable lead isotope (^{206}Pb , ^{207}Pb) profiles were investigated in two cores collected in wetlands of the Rhône River delta, south of France (Camargue), to estimate the recent sediment accumulation rates and reconstruct the deposition of pollutants during the last century. One site was affected by storm or flood deposition from the Rhône River and showed the influence of Marcoule reprocessing plant releases on the plutonium isotopic ratios. The other site appears suitable for the reconstruction, even if mixing is evidenced at the surface by the radionuclides profiles. Plutonium isotopic ratios are characteristic of global fallout and the ^{210}Pb inventory of 4240 Bq m^{-2} is about 30% higher than atmospheric deposit estimation. The pollutant lead inventory is $139 \mu\text{g.cm}^{-2}$, slightly higher than previous estimation from direct fallout. This difference can be partly due to an over-collection at this site (due to canopy cover) but also to variations with time in the deposition.

Keywords : radionuclides – lead isotopes – atmospheric deposition - wetlands - Camargue

1. INTRODUCTION

Contaminants are supplied to coastal areas by the atmosphere, rivers and point sources such as wastewater inputs. Soils and wetland deposits have been shown to retain effectively many of these contaminants (Cochran et al. (1998); Sutherland (2000); Emmanuel and Hrel (2003)) and can thus be used to reconstruct sources and magnitudes of contaminant inputs. Here we report data on plutonium, stable lead isotopes, and ^{137}Cs in deposits of the Camargue, Southern France. The atmosphere has been shown to be an important pathway for transport of all of these contaminants, and to help constrain their sources, we compare their distributions with that of the naturally occurring U decay series radionuclide ^{210}Pb . ^{210}Pb is produced in the atmosphere by decay of ^{222}Rn and is supplied to the Earth's surface by wet and dry deposition.

The Camargue corresponds to the Rhône River delta, the largest European Mediterranean delta. It is bounded to the west by the Petit Rhône and to the east by the Grand Rhône rivers, and contains numerous wetlands and salt marshes (fig. 8). Important economic activities in the Camargue include bull breeding, rice cultivation, salt production and tourism. Although the Rhône River does not pass directly through the central Camargue, it affects its northern part through the pumping of water via a canal network used to sustain hunting or agricultural activities.

2. SAMPLE COLLECTION AND ANALYSIS

Two cores were collected in Camargue in March 2000 by manual coring in a PVC tube (inner diameter = 9.9 cm). Core CER-1, 26 cm long, was collected in a shallow depression close to La Tour du Valat (fig. 8) in an undisturbed area. It was collected under a canopy of *Tamarix gallica* (2-3 m height), in order to prevent problems of surface mixing associated with the numerous bulls. The site was far away from potential riverine inputs. Core PAL-2, 41.5 cm long, was collected in the Domaine de la Palissade (southeast part of the delta) on the fringe of a small shallow lagoon. This area is influenced by the Rhone River by an 800 m long canal that can be flooded frequently by a combination of river and seawater.

Cores were subsampled into sections of 1 to 3 cm. Each layer was dried, crushed, and passed through a 2 mm sieve. Water contents were calculated from wet and dry weights of the samples and dry bulk densities were calculated assuming a mineral grain density of $2.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Grain size measurements were made on core PAL-2 because visual inspection showed stratigraphic evidence of change in sediment down core.

^{137}Cs and ^{214}Pb (as an index of ^{226}Ra) activities were determined (at CEREGE) by gamma-spectrometry using a semi-planar intrinsic Ge detector. The detector was calibrated by counting sediment standards of known activity.

^{210}Pb activities were measured by alpha spectrometry of its granddaughter ^{210}Po . Samples were dissolved in a mixture of HCl, HNO_3 and HF in the presence of ^{209}Po as a yield tracer. Po was plated spontaneously from 1.5N HCl solution onto Ag disks. Excess ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$) activities were determined by subtracting the measured ^{226}Ra activity (as an indicator of supported ^{210}Pb) from each sample. Uncertainties were calculated by standard propagation of the 1 sigma counting errors of samples and blanks.

Plutonium isotopes were measured by ICP-MS. Samples (~1 g) were leached at MSRC and the Pu was purified by ion exchange (Buesseler and Havelson, 1987). Measurement of the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio was made at the Woods Hole Oceanographic Institution sector ICPMS Facility. $^{239+240}\text{Pu}$ activities were calculated by α -spectrometry.

Stable lead isotopes were analysed by Thermal Ionisation Mass Spectrometry (TIMS) at CEREGE (Aix-en-Provence, France). To avoid contamination, all sample processing was performed in a clean room laboratory (Manhes et al., 1978 ; Véron et al. 1999). $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratios were determined by static multicollection on a Finnigan Mat 262 mass spectrometer. Mass fractionation was corrected by external calibration against repeated analyses of SRM 981. Precision is typically better than 0.1% on the basis of two standard deviations. Lead concentrations were measured by isotopic dilution with ^{208}Pb spike.

Inventories of radionuclides and stable Pb were calculated from :

$$I = \int_{z=0}^{z=} \rho(x) \cdot C(x) dx \quad (1)$$

where $\rho(x)$ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) is the dry bulk density, dx is the sample thickness, and $C(x)$ is the $^{239,240}\text{Pu}$, ^{137}Cs or $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ activity ($\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$) or the anthropogenic lead concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). The last was determined by subtracting the average pre-anthropogenic Pb background level (i.e. natural lead) at depth in the core from all data. This natural background Pb concentration was determined using both $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ down core profiles. $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ originates from atmospheric deposition and its vertical distribution in the soil or sediment is regulated by decay rate and advection and dispersion processes. Assuming that the geochemical behavior of stable lead is similar to that of $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, the maximum depth of penetration reached by $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ corresponds to the layer affected by atmospheric deposition of lead expected to be anthropogenic lead. Under this layer, lead is probably mainly natural. This first estimation is completed by the use of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio to define the lead origin. Ferrand (1996) found values around 1.195-1.20 in deep Mediterranean sediments as natural lead

signature, and lower $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios result from a mixing of anthropogenic and natural lead. The $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ and the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ profiles define the lower limit of the anthropogenic lead accumulation.

3. RESULTS

In CER-1, $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, ^{137}Cs and $^{239+240}\text{Pu}$ activities (tab. 7 and fig. 9) are confined to the upper 9-10 cm of the core. Within the upper 5 cm, ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ display maxima, while $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ is constant within the uncertainties. Similarly stable lead concentrations are relatively constant in the upper ~5 cm ($60 - 70 \mu\text{g.g}^{-1}$), with values decreasing to about $35 \mu\text{g.g}^{-1}$ by 15 cm. $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ ratios are quite constant in the upper 5 cm (from 1.1789 to 1.1756), then increase to 10 cm depth. The $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ ratio below 10 cm is 1.191, similar to the natural ratio defined by Ferrand (1996) for the sediments of the northwestern Mediterranean Sea. The $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratio is constant (mean of 0.187 ± 0.001), except at 4 cm depth (0.133), corresponding to the maximum in plutonium activity.

In core PAL-2 (tab. 7, Fig. 10), the $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ profile shows minima in the upper 6 cm and at ~24 cm, with a broad maximum between 10 – 22 cm. Supported ^{210}Pb is not reached at the bottom of the core. ^{137}Cs activities display a broad maximum in the 10 – 20 cm depth region. In contrast, $^{239,240}\text{Pu}$ activities are constant to 8 cm then increase until at least 20 cm depth. (Plutonium was not analysed below 20 cm.) The $^{240}\text{Pu} / ^{239}\text{Pu}$ ratios in the top 10 cm range from 0.160 ± 0.013 to 0.178 ± 0.011 then decrease to 0.133 ± 0.004 at 20 cm. Lead concentrations also display minima at ~4 cm, with maximum values ($\sim 44 \mu\text{g.g}^{-1}$) at ~24 cm. The $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ ratios increase down core, ranging from 1.1776 ± 0.0001 in at ~4 cm to 1.1854 ± 0.0002 at 35 cm deep.

4. DISCUSSION

4.1. Pre-anthropogenic background

The features of the $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ and the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ allow to determine the respective pre-anthropogenic geochemical backgrounds for CER-1 and PAL-2. In the case of CER-1, the natural Pb concentration is found below 9-10 cm and clearly estimated at $35 \mu\text{g.g}^{-1}$. In contrast, PAL-2 does not present a complete $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ profile and the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio values are lower than the natural signature. The PAL-2 sedimentary record does not reach the geochemical background, even at depth.

4.2. Sediment chronologies

The $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ and contaminant profiles in the two cores suggest very different depositional histories. In core CER-1, the nearly constant $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ activity in the upper 4 cm and the similar depths of penetration of $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ indicates that mixing is an important process controlling the distributions of all the tracers in this core. We are able to set only an upper limit to the accretion

rate at this site. The decrease in $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ from 4 to 10 cm yields an accumulation rate of 0.06 cm y^{-1} using the CFCS model (Pennington et al., 1976). Although this rate is an upper limit, it is quite close to short term rates of accretion (0.055 cm y^{-1}) measured at the Tour du Valat site by Hensel et al. (1998). It is also in agreement with accretion rates that have been determined from discoveries of archeological artifacts. One Km south of our site, Roman artifacts dated to 800-700 years BCE were found at 163 cm depth, leading to a mean rate of about 0.06 cm.y^{-1} (Vella C., pers. comm.). In La Capelière, located 3 km west of the CER-1 site on the fringe of the Vaccares lagoon, other artifacts dating to the 4th and 5th centuries BCE were found between 100 and 120 cm depth, yielding a sediment accumulation rate of $\sim 0.05 \text{ cm.y}^{-1}$ (Vella C., pers. comm.). Although there is broad agreement among these rates, the similar depth of penetration of $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ implies that either sediment mixing or chemical migration of Cs and Pu are occurring. Both ^{137}Cs and the Pu isotopes have been added to the environment only since the late 1950s, with the advent of atmospheric testing of atomic weapons. Inputs peaked in 1963 with the signing of the Nuclear Test Ban Treaty. High inputs of ^{137}Cs in Europe also were recorded during the Chernobyl accident in 1986, and as we shall see below, the Camargue is also subject to inputs from the Marcoule nuclear plant, supplied by the Rhone River. The profiles of ^{137}Cs and Pu are not consistent with a simple record of these inputs to the Camargue, indicating that the CER-1 core does not preserve its chronology.

The $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ profile in the PAL-2 core denotes a complex depositional history at this site. There is $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ throughout the core, indicating relatively rapid deposition or extensive reworking of the sediments. The profile contains minima at $\sim 6 \text{ cm}$ and 24 cm and a pronounced maximum between 10 and 20 cm. Stable Pb and ^{137}Cs also display minima in the upper 10 cm and maxima between 10 and 20 cm. The similarity in these profiles implies that sediment compositional or grain size differences are controlling factors. Our analyses of grain size down the core shows an upward coarsening from $10 \mu\text{m}$ at the bottom core to $300 \mu\text{m}$ at 6-7 cm deep, that is to say two orders of magnitude higher (tab. 7). X-ray analyses also indicate a higher quartz/calcite ratio in the 6-14 cm interval, suggesting sedimentation of sand. Such input may be due to an episodic event caused by a coastal storm or river flooding, as observed in other littoral environments (Chanton and Kipphut, 1983; Sugai et al. 1994; Dyer et al., 2002). Coarse grained sediment dilutes the activity of $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ in the sediment (as well as that of the other radionuclides) because less surface is available for the adsorption of particle-reactive radionuclides. Moreover, as we discuss below, the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratio indicates the presence of sediment labeled with Pu from the Marcoule facility throughout the upper 20 cm of the core. This suggests that this site receives sediment supplied by the Rhone River. Variation on the composition and grain size of this material, probably depending on the river flow,

produces the maxima and minima observed in the profiles. If the sediment has not been subject to mixing (for example by the fauna) after deposition, the $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ data suggest that sediment accumulation rates are at least 3.5 cm y^{-1} (based on the presence of $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ throughout the core and the fact that its 22.3 half-life makes it detectable only for about 5 half-lives, or $\sim 100 \text{ y}$.)

4. 3. Inventories, isotope ratios and sources

The inventories of $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ (tab. 8) help to constrain the sources of these contaminants to the Camargue. For ^{210}Pb , the major source to the coastal environment is direct deposition from the atmosphere, where ^{210}Pb is produced from ^{222}Rn decay and scavenged by precipitation. The atmospheric ^{210}Pb flux in the northwestern Mediterranean Sea is well constrained by measurements of annual deposition and estimates from the Gulf of Lions sediments (Abassi, 1998 ; Heyraud, 1982 ; Heyraud and Cherry ,1983 ; Hussain et al., 1990). Sanchez-Cabeza et al. (1999) recently reported a lower value of $81.2 \pm 1.4 \text{ Bq.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$ calculated from the $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ inventory in a microbial mat in the Ebro delta. These fluxes support inventories of $\sim 2600 - 3200 \text{ Bq m}^{-2}$. In comparison, core CER-1 has a $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ inventory of 4240 Bq.m^{-2} while core PAL-2 has 6071 Bq.m^{-2} . Thus, while core CER-1 has about 30% more $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ than expected from direct atmospheric deposition, core PAL-2 has approximately 200% of the expected inventory. The supply of sediments from the Rhone River to this site explains the substantially greater $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ inventory. Similar differences are seen in the comparison of ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ inventories between the two sites. Indeed, the ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ inventories in core CER-1 are only slightly elevated relative to estimates of atmospheric deposition of these radionuclides. The ^{137}Cs inventory is higher by the same factor (1.4 to 1.7) over the atmospheric deposition ($2500\text{-}3500 \text{ Bq.m}^{-2}$, including Chernobyl, calculated by Charmasson, 1998) for the Camargue area. In contrast, the $^{239,240}\text{Pu}$ inventory of 84 Bq.m^{-2} is 1.8-1.3 higher than the atmospheric fallout estimated by Duffa et al. (2001), who determined a mean inventory of 47 Bq m^{-2} for cultivated areas in Camargue, increasing to 67 Bq m^{-2} in the case of forested soils. Moreover the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios in this core average 0.187 ± 0.001 . The values derived from measurements of Pu in global fallout is 0.18 (Kelley et al., 1998). We conclude that the input of excess ^{210}Pb , ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ to the CER-1 core has been dominated by direct atmospheric deposition. The slight enhancements observed may be due to local focusing by dispersion processes at the centimeter scale or to the efficiency of vegetation cover for trapping atmospheric pollutants. Fowler et al. (1998) evidenced for example a discrepancy of 35% between $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ inventories measured under vegetation cover and grass land in England and Scotland.

In contrast, the unusually high inventories of $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ in the PAL-2 core are matched by similar enhancements in the ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ inventories, relative to values expected from direct

atmospheric deposition. Moreover, the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios (mean 0.161 ± 0.014) are consistently less than the global fallout value of 0.18 throughout the core. The likely source on non-fallout Pu at this site is Pu released from the Marcoule nuclear reprocessing facility up river. Although data are not available on the isotopic composition of Pu released from Marcoule, releases from similar facilities in the Siberian Arctic are less than 0.18 (Cochran et al., 2000). The radionuclide inventories and isotope ratios in the PAL-2 core reinforce our conclusion made earlier that sediments of the Rhone River are supplied to this site. Such sediments are integrating ^{210}Pb , ^{137}Cs and Pu inputs to the watershed of the Rhone and their supply to the La Palissade site near the river's mouth produces enhanced inventories.

The inventory of anthropogenic Pb at the two sites differs like those of radionuclides, with higher value on core PAL-2 compared to CER-1. In CER-1, the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotope ratios show a clear trend from uncontaminated crustal values (Ferrand, 1996) below 10 cm towards progressively lower values at the surface, indicating the presence of Pb from industrial sources. The anthropogenic lead is confined in the first ten centimeters below the surface and the inventory is $139 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. It is slightly elevated compared to values expected from atmospheric deposition (Ridame et al., 1999), similar to ^{210}Pb . Based on an extrapolation of their direct atmospheric measurements, the estimate the atmospheric deposition is $34.5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$. This significant difference compared with the CER-1 inventory can be due to a lower temporal integration of the atmospheric supply (two years in the case of Ridame et al. (1999) and around 100 years for this study). Furthermore, the Ridame et al. (1999) sampling period (1988-1989) took place during the driest year of the period 1944-2000 (252 mm of rain in 1989 compared to a mean annual value of 600 mm; Chauvelon, Pers. Com.) while Guieu et al. (1997) determined that wet deposition accounts for ~50 % in the atmospheric deposition over the Northwestern Mediterranean. Finally, the process of focusing by canopy effects can occur, as evidenced for ^{210}Pb deposition (Fowler et al., 1998; Fowler et al., in press) which leads to an increase in the atmospheric pollutant lead scavenging.

The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in core PAL-2 show the presence of industrial Pb throughout the core, consistent with rapid deposition of contaminated sediment supplied by the Rhone river. It is impossible to define the geochemical background at this site. The total Pb inventory is $338 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, but this value is even under-estimated because of the non-finite character of the sedimentary column. It represents only a fraction of the pollutant lead accumulated.

5. CONCLUSION

From the two sites, PAL-2 is obviously under Rhône river influence and, thus, does not fulfill the steady-state sedimentation conditions essential to determine recent sediment accumulation rates and reconstruct the deposition of pollutant during the last century. The sedimentation rate in CER-1 is 0.06 m.y^{-1} , in good agreement with archeological evidences in the same area. Nevertheless, contaminant deposition cannot be reconstructed from this core because their distributions down-core is governed by mixing processes. The anthropogenic lead supply results in an inventory of 139 g.cm^{-2} , 30% higher than that expected from previous atmospheric flux measurements. This enhancement can be due to the vegetation cover and/or a longer time-scale of collection of the pollutant in the core. The $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratio has been used to determine the origin of pollutant input. It is similar to the global fallout ratio in CER-1 indicating that inputs are only due to atmospheric deposition, whereas in PAL-2 it clearly shows the influence of the Rhône river waters affected by reprocessing plant release.

This work constitutes a start point for further time-series studies of the atmospheric fluxes of contaminant over this natural and semi-remote area.

Acknowledgements

This research was conducted on the framework of a NSF-CNRS joint program. We thanks M. Provansal for her help during the sampling and Le Domaine de la Palissade and la Fondation Sansouire who provided the access to the sites. Rigorous comments provided by the two anonymous reviewers were very useful.

References

- Abassi A. Contribution à l'étude des transferts particuliers sur la marge continentale du Golfe du Lion (Méditerranée nord-occidentale). Utilisation de deux traceurs radioactifs : le Plomb-210 et le Polonium-210. PhD Université de Perpignan. PERPIGNAN, 1998, 154 pp.
- Buesseler KO, Halvesson JE. The mass spectrometry determination of fallout Pu-239 and Pu-240 in marine samples. *J Environ Radioactivity* 1987; 5 : 425-444.
- Charmasson S. Cycle du combustible nucléaire et milieu marin – Devenir des effluents rhodaniens en Méditerranée et des déchets immergés en Atlantique Nord-Est. PhD, Université de la Méditerranée. AIX-MARSEILLE, 1998.
- Chanton JPM, Kipphut GW. Lead-210 sediment geochronology in changing coastal environment. *Geochim Cosmo Acta* 1983; 47 : 1791-1804.
- Cochran JK, Frignani M, Salamanca M, Belluci LG. Lead-210 as tracer of atmospheric input of heavy metals in the northern Venice Lagoon. *Mar Chem* 1998; 62 : 15-29.
- Cochran JK, Moran BS, Fisher NS, Beasley TM, Kelley JM. Sources and transport of anthropogenic radionuclides in the Ob river system, Siberia. *Earth Planet Sci Let* 2000; 179 : 125-137.
- Duffa C, Renaud P, Calmet D. Activités de ^{238}Pu et de $^{239+240}\text{Pu}$ dans les sols cultivés de la basse vallée du Rhône. *C R Acad Sci* 2001; 332 : 275-281.
- Dyer FM, Thomson J, Croudace IW, Cox R, Wadsworth R A. Records of change in salt marshes : a radiochronological study of three Westerschelde (SW Netherlands) marshes. *Environ Sci Technol* 2002; 36 : 854-861.
- Emmanuel S, Erel T. Implications from concentrations and isotopic data for Pb partitioning processes in soils. *Geochim Chim Acta* 2002; 66 : 2517-2527.
- Ferrand J-L. Etude isotopique du cycle géochimique du plomb anthropique et naturel en milieux marin et côtier. PhD Université Aix-Marseille III. AIX-MARSEILLE, 1996, 215 pp.
- Fowler D, Smith RI, Leith ID, Crosby A, Mourné RW, Branford DW, Mogghaddam M. Quantify fine scale variability in pollutant deposition in complex terrain using ^{210}Pb inventories in soil. *Wat Air Soil Poll* 1998; 105 : 459-470.
- Fowler D, Skiba U, Nemitz E, Choudebar F, Branford D, Donovan R, Rowland P. Measuring aerosols and heavy metal deposition on urban woodland and grass using inventories of ^{210}Pb in soils. *Wat Air Soil Poll.* (in press).

- Guieu C, Chester R, Nimmo M, Martin JM, Guerzoni S, Nicolas E, Mateu J, Keyse S. Atmospheric input of dissolved and trace metals to the northwestern Mediterranean. *Deep Sea Res II* 1997; 44 : 655-674.
- Hensel PF, Day Jr JW, Pont D, Day JN. Short term sedimentation dynamics in the Rhône River Delta, France – the importance of riverine pulsing. *Estuaries* 1998; 21 : 52-65.
- Heyraud M. Contribution à l'étude du polonium-210 et du plomb-210 dans les organismes marins et leur environnement. PhD Université de Paris VI. PARIS, 1982, 144p.
- Heyraud M, Cherry RD. Correlation of ^{210}Pb and ^{210}Po enrichments with sea surface microlayer with neuston biomass. *Cont Shelf Res I* 1983; 3 : 283-293.
- Hussain N, Church T, Heyraud M, Fowler S, Heussner S, Monaco A, Biscaye P, Anderson RF. Systematics of radon daughters (^{210}Pb - ^{210}Po). *Atmospheric Fallout to coastal regions. EOS Trans* 1990; 73 : 72.
- Kelley JM, Bond LA, Beasley TM. Inventory and composition of Pu isotopes and ^{237}Np in soils. In : IAEA (Ed.). *Int. Symp. Mar. Poll.*, 1998, Monaco, France : 208 pp.
- Manhès G, Minster JF, Allegre CJ. Comparative Uranium-Thorium-Lead and Rubidium-Strontium study of the Saint Severin amphoterite : consequences for early solar system chronology. *Earth Planet Sci Let* 1978; 39 : 14-24.
- Pennington W, Cambray RS, Eakins JD, Harkness DD. Radionuclide dating of the recent sediments of Blelham Tarn. *Freshwater Biol* 1976; 6 : 317-331.
- Ridame C, Guieu C, Loÿe-Pilot MD. Trend in total atmospheric deposition fluxes of aluminium, iron, and trace metals in the Northwestern Mediterranean. *J Geophys Res* 1999; 104 : 30127-30138.
- Sanchez-Cabeza JA, Masque P, Mir J, Martinez-Alonso M, Esteve I. ^{210}Pb in microbial mat from the Northwestern Mediterranean sea area (Ebro River Delta) : ^{210}Pb atmospheric flux and mat growth rates. *Environ Sci Technol* 1999; 33 : 3711-3715.
- Sugai SF, Alperin MJ, Reeburgh WS. Episodic deposition and ^{137}Cs immobility in Skan Bay sediments : A ten-year ^{210}Pb and ^{137}Cs time series. *Mar Geol* 1994; 116 : 351-372.
- Sutherland RA. Depth variation in copper, lead and Zinc concentrations and mass enrichment ratios in soils of an urban watershed. *J Environ Qual* 2000; 29 : 1414-1421.
- Véron A, Flament A, Berthouex M-L, Alleman L, Flegal R, Hamelin B. Isotopic evidence of pollutant source in Northwestern France. *Atm Env* 1999; 33 : 3377-3388.

Figure captions :

Figure 8 : Location of the sediment cores in the Camargue area, south of France.

Figure 9 : $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ activity (Bq.kg^{-1}), ^{137}Cs activity (Bq.kg^{-1}), lead concentration ($\mu\text{g.g}^{-1}$), $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ atom ratio, $^{239,240}\text{Pu}$ activity (Bq.kg^{-1}) and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio profiles vs. depth in CER-1.

Figure 10 : $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ activity (Bq.kg^{-1}), ^{137}Cs activity (Bq.kg^{-1}), lead concentration ($\mu\text{g.g}^{-1}$), $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ atom ratio, $^{239,240}\text{Pu}$ activity (Bq.kg^{-1}) and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio profiles vs. depth in PAL-2.

Table captions

Table 7 : Medium grain-size, $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ activity (Bq.kg^{-1}), ^{137}Cs activity (Bq.kg^{-1}), lead concentration ($\mu\text{g.g}^{-1}$), $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ atom ratio, $^{239,240}\text{Pu}$ activity (Bq.kg^{-1}) and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio profiles measured in cores CER-1 and PAL-2. All uncertainties are 1- σ .

Table 8 : $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, anthropogenic lead inventories and mean $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratio estimated for cores CER-1 and PAL-2. (1) Abassi, 1998 (2) Heyraud, 1982 (3) Heyraud and Cherry, 1983 (4) Hussain et al., 1990 (5) Charmasson, 1998 (6) Duffa et al., 2001.

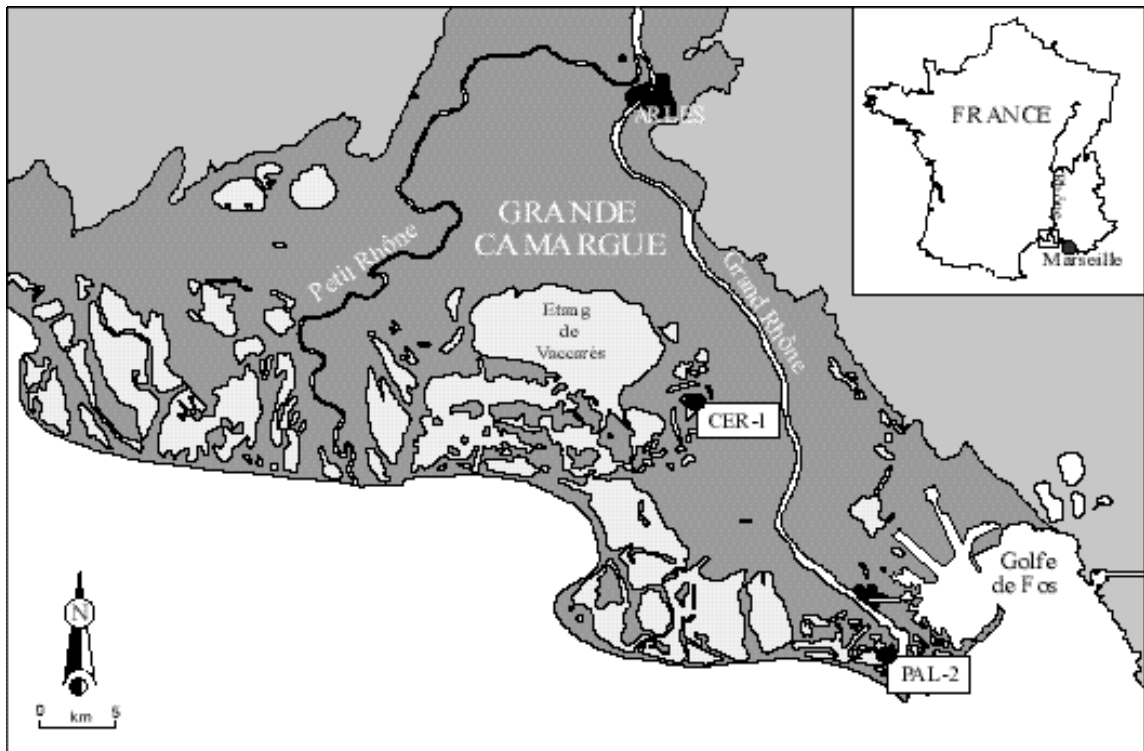


Fig. 8

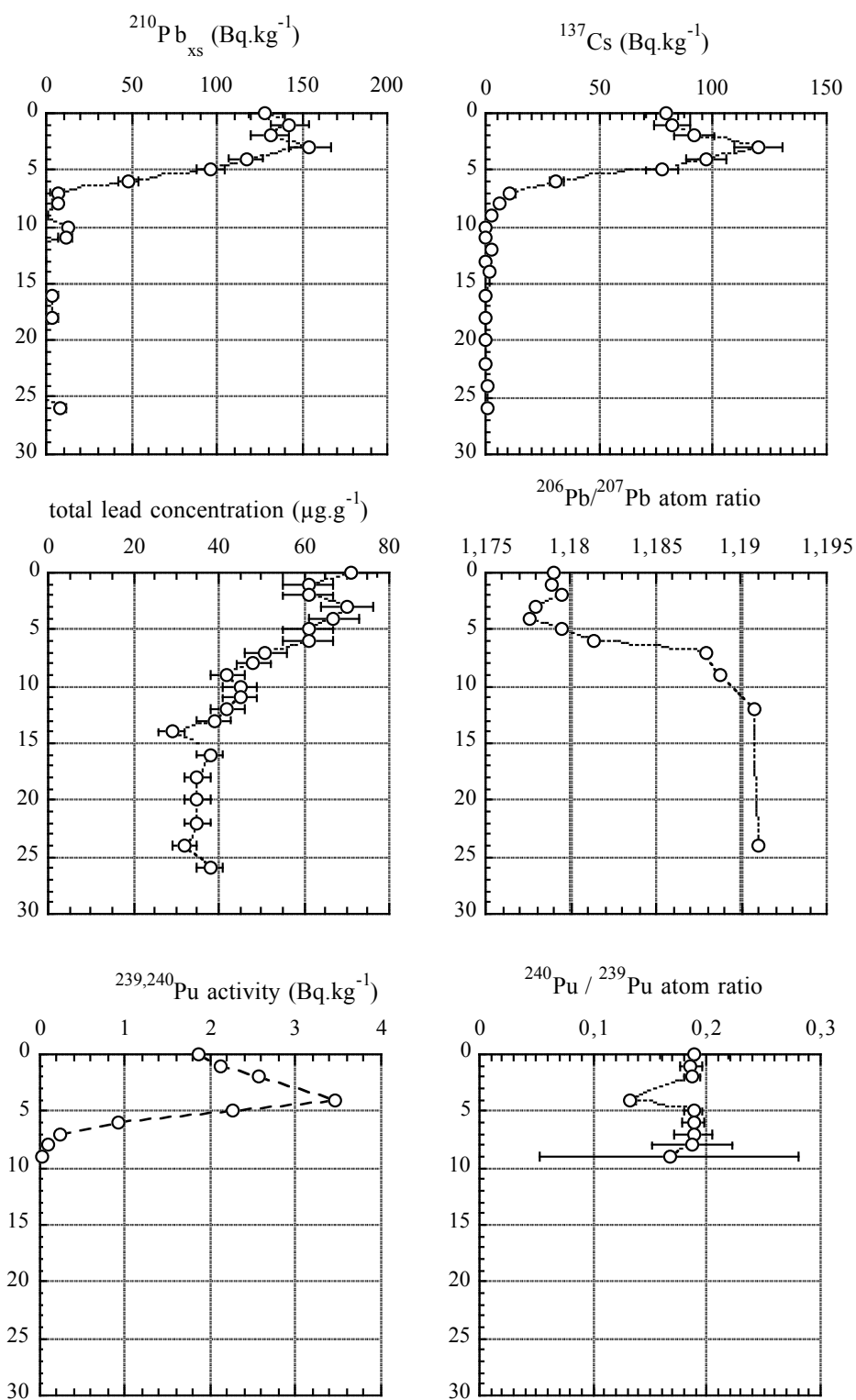


Fig. 9

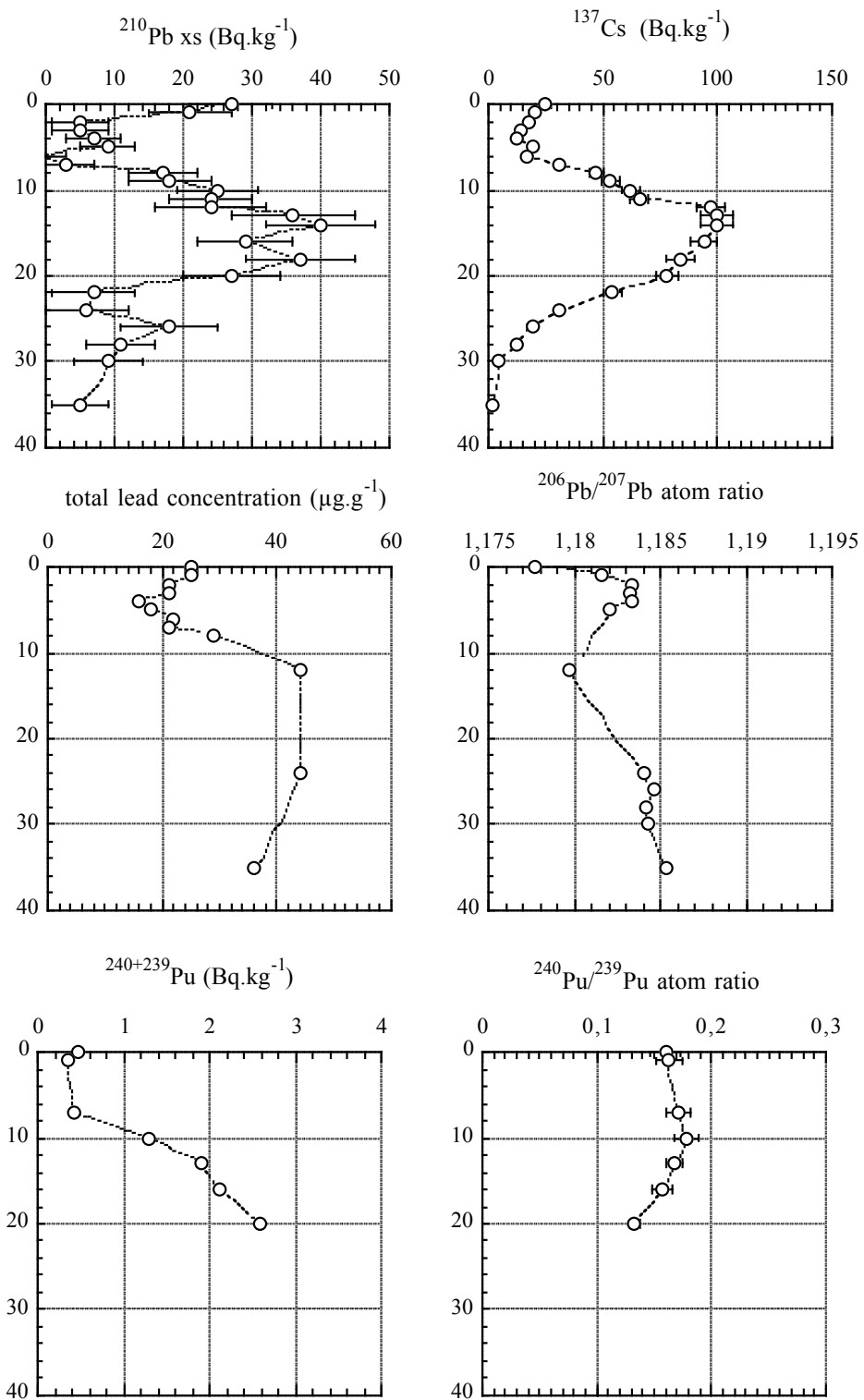


Fig. 10

Core	depth (cm)	Medium diameter (μm)	^{210}Pb xs ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)	^{137}Cs ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Pb Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ atom ratio	$^{239,240}\text{Pu}$ ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio
Cer-1	0-1		128 ± 13	79 ± 8	70 ± 6	1.1790 ± 0.0001	$1.86 \pm 0,15$	$0.188 \pm 0,0300$
	1-2		142 ± 14	82 ± 8	61 ± 6	1.1789 ± 0.0001	$2.12 \pm 0,05$	$0.186 \pm 0,009$
	2-3		131 ± 13	92 ± 9	61 ± 6	1.1795 ± 0.0001	$2.57 \pm 0,05$	$0.187 \pm 0,007$
	3-4		154 ± 15	120 ± 11	70 ± 6	1.1779 ± 0.0001		
	4-5		117 ± 13	97 ± 9	67 ± 6	1.1776 ± 0.0000	$3,46 \pm 0,05$	$0.133 \pm 0,004$
	5-6		96 ± 12	78 ± 7	61 ± 6	1.1795 ± 0.0001	$2,27 \pm 0,05$	$0.188 \pm 0,008$
	6-7		48 ± 10	31 ± 2	61 ± 6	1.1813 ± 0.0001	$0.91 \pm 0,02$	$0.188 \pm 0,004$
	7-8		6 ± 9	11 ± 2	51 ± 5	1.1879 ± 0.0001	$0.24 \pm 0,01$	$0.1880,016$
	8-9		6 ± 9	6 ± 1	48 ± 4		$0,09 \pm 0,01$	$0.187 \pm 0,036$
	9-10				42 ± 4	1.1888 ± 0.0001	$0.02 \pm$	$0.167 \pm 0,114$
	10-11				45 ± 4			
	11-12				45 ± 4			
	12-13				42 ± 4	1.1908 ± 0.0001		
	13-14				38 ± 4			
	14-16				29 ± 3			
	16-18				38 ± 3			
	18-20				35 ± 3			
	20-22				35 ± 3			
	22-24				35 ± 3			
	24-26				32 ± 3	1.1910 ± 0.0001		
Pal-2	0-1		27 ± 6	25 ± 2	25 ± 2	1.177 ± 0.0001	$0.46 \pm 0,02$	$0.160 \pm 0,013$
	1-2	40	21 ± 6	20 ± 2	25 ± 2	1.1816 ± 0.0002	$0.36 \pm 0,01$	$0.163 \pm 0,012$
	2-3		5 ± 4	18 ± 1	21 ± 2	1.1834 ± 0.0002		
	3-4		5 ± 4	14 ± 1	21 ± 2	1.1833 ± 0.0001		
	4-5		7 ± 4	12 ± 1	16 ± 2	1.1820 ± 0.0001		
	5-6		9 ± 4	19 ± 1	18 ± 2			
	6-7	300	< error	17 ± 1	22 ± 2			
	7-8		< error	31 ± 2	21 ± 2		$0.43 \pm 0,01$	$0.171 \pm 0,011$
	8-9		17 ± 5	47 ± 3	29 ± 3			
	9-10		18 ± 6	53 ± 4				
	10-11		25 ± 6	62 ± 4			$1.30 \pm 0,04$	$0.178 \pm 0,011$
	11-12	192	24 ± 6	66 ± 4				
	12-13		24 ± 8	97 ± 6	44 ± 4	1.1797 ± 0.0001		
	13-14	171	36 ± 9	100 ± 7			$1.09 \pm 0,04$	$0.167 \pm 0,007$
	14-16	15	40 ± 8	100 ± 7				
	16-18	12	29 ± 7	94 ± 6			$2.11 \pm 0,06$	$0.157 \pm 0,008$
	18-20		37 ± 8	84 ± 6				
	20-22		27 ± 7	78 ± 5			$2.59 \pm 0,04$	$0.133 \pm 0,004$
	22-24		7 ± 6					
	24-26		6 ± 6		44 ± 4	1.1840 ± 0.0001		
26-28		18 ± 7			1.1846 ± 0.0001			
28-30		11 ± 5			1.1842 ± 0.0001			
30-35		9 ± 5			1.1843 ± 0.0001			
35-41.5	10	5 ± 4		36 ± 4	1.1854 ± 0.0002			

Tab. 7.

	²¹⁰ Pb _{xs} inventory (Bq.m ⁻²)	¹³⁷ Cs inventory (Bq.m ⁻²)	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu inventory (Bq.m ⁻²)	²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu mean ratio	Anthropogenic lead inventory (μg.cm ⁻²)
CER-1	4240 ± 212	3281 ± 81	84 ± 1	0.187 ± 0.001	139 ± 15
PAL-2	6071 ± 301	13052 ± 175	193 ± 1	0.161 ± 0.014	338 ± 10
Atmospheric references	3145 ± 481 (1, 2, 3, 4)	3786 ± 628 (5)	47 - 67 (6)	0.18	

Tab. 8

* *

*

2/ Estimation des retombées atmosphériques de Pb

Dans la carotte CER-1, identifiée comme étant la seule sous influence uniquement atmosphérique, les inventaires de ²¹⁰Pb_{xs}, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu et ¹³⁷Cs sont respectivement 30%, 30 à 80% et 40 à 70% supérieurs aux retombées atmosphériques. L'accumulation de cette carotte est environ 1,4 fois supérieure aux retombées atmosphériques. En appliquant ce facteur de correction à l'inventaire de Pb anthropique de CER-1 (139 μg.cm⁻²), nous estimons des apports atmosphériques de Pb à l'échelle séculaire de l'ordre de 99 μg.cm⁻².

C/ SIGNAL SÉDIMENTAIRE, SIGNAL ATMOSPHÉRIQUE

1/ le signal atmosphérique actuel

La campagne de collecte des échantillons atmosphériques a été menée dans le cadre du programme ADIOS (Atmospheric Deposition and Impact of pollutants, key elements and nutrients on the Open mediterranean Sea, 2000-2003) impliquant 23 laboratoires européens et visant à étudier l'impact des apports atmosphériques de polluants, de nutriments et d'éléments clés (Fe, P). L'échantillonnage a porté sur différents sites localisés autour du pourtour méditerranéen. Pour le Golfe du Lion, le site le plus proche est le site d'Ostriconi, en Haute-Corse. Les mesures ont été réalisées de janvier 2001 à juin 2002.

La détermination des flux de Pb dans les échantillons atmosphériques que nous utilisons ici a été faite par C. Guieu du Laboratoire d'Océanologie de Villefranche-sur-mer.

Les retombées de Pb atmosphériques ne sont pas uniformes (fig. 11). Le flux moyen journalier de Pb est de $34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ (soit $1,24 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$).

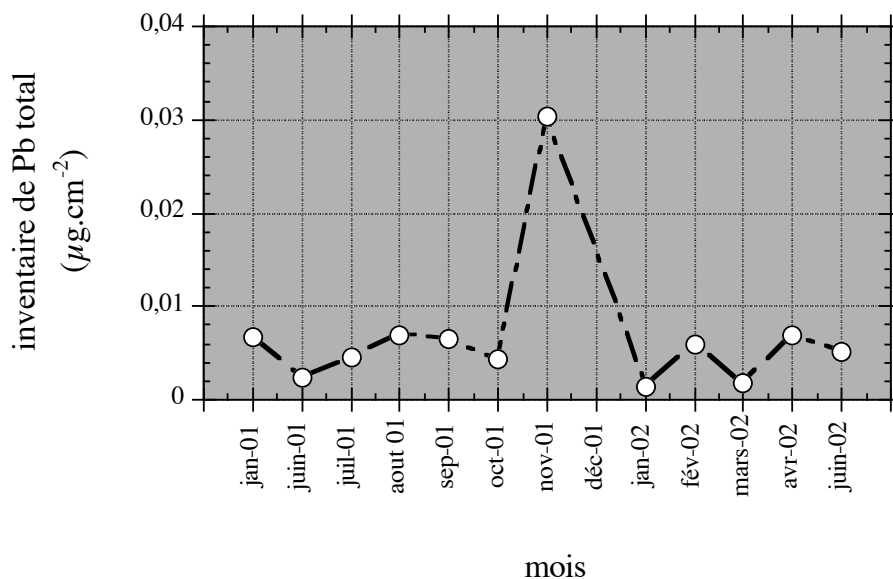


Figure 11 : Apports de Pb total au site d'Ostriconi (C. Guieu, com. perso.)
Chaque point est un échantillon correspondant à un mois de collecte.

Sur la période 1985-1987, Remoudaki et al. (1991) ont déterminé un flux moyen de Pb total de $1,84 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ au Cap Cavallo ($42^{\circ}31\text{ N}$, $8^{\circ}40\text{ E}$), soit près de 33% plus élevé que sur la période étudiée 2001-2002 étudiée ici. Bien que de nombreuses autres études traitent des retombées atmosphériques en Méditerranée Occidentale (Migon, 1988; Elbaz-Poulichet, 1988; Migon et al., 1993), la méthode d'échantillonnage et les temps d'intégration du signal ne sont pas comparables empêchant de les adjoindre à cette discussion de l'évolution des retombées atmosphériques.

Tableau 9 : Flux de Pb total ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$) sur la Méditerranée Nord-Occidentale

Site	Période de collecte	Temps d'intégration	Flux atmosphérique ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)	Références
Cap Cavallo	1985 - 1987	33 mois	1,84	Remoudaki et al., 1991
Ostriconi	2001 - 2002	13 mois	1,24	Ce travail

Les compositions isotopiques varient entre $1,154 \pm 0,000$ et $1,186 \pm 0,000$ (fig.12). Et une composition moyenne pondérée des flux de particules pendant la période de collecte de 1,172. Cette composition isotopique moyenne est soumise à une forte influence de l'événement de novembre 2001. Caractérisé par un fort inventaire de Pb total ($0,03 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)

et une composition isotopique fortement radio gène ($1,186 \pm 0,000$), cet événement tire la composition moyenne vers une valeur élevée.

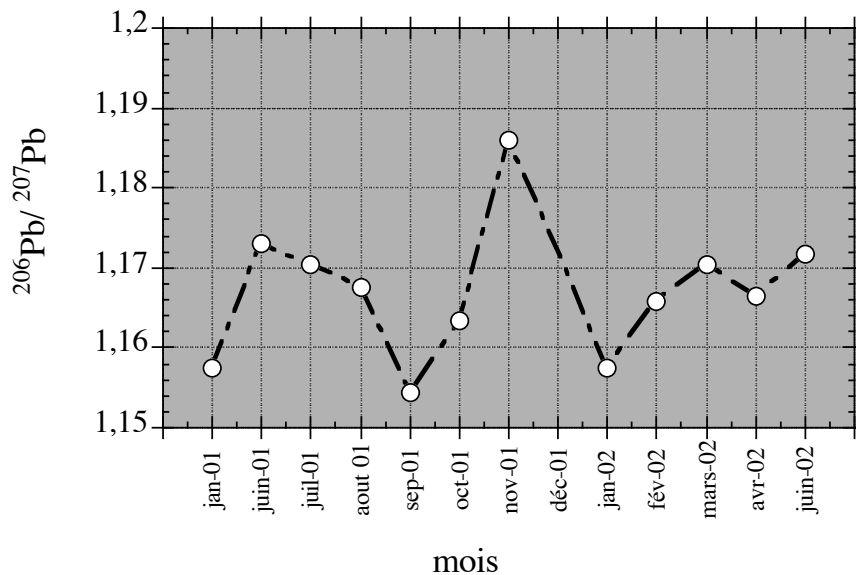


Figure 12 : Compositions isotopiques des retombées atmosphériques à Ostriconi

Ces compositions sont le résultat du mélange entre des apports d'origine saharienne ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,187 \pm 0,004$ Alleman et al., 2000) et des apports d'origine anthropique provenant vraisemblablement d'Italie ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,149 \pm 0,002$ dans des cernes d'arbre de Florence collectés en 1995 ; Tommasini et al., 2000) et/ou de France ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,110 \pm 0,004$ pour des aérosols collectés à Marseille en 1995 ; Alleman, 1997). Une contribution saharienne quasi totale (97-99 %) explique l'épisode de novembre 2001 avec un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ qui atteint $1,186 \pm 0,000$. Cette estimation repose sur la prise en compte de 2 cas de figures extrêmes : le pôle anthropique du mélange est soit exclusivement dû aux apports italiens soit aux apports français. On obtient ainsi les valeurs de 97 et 99 %, sachant que le pôle anthropique découle vraisemblablement d'un mélange entre ces sources et donc que la contribution saharienne effective est comprise dans cet intervalle.

2/ Comparaison avec les sols

La caractérisation des apports récents de Pb à CER-1 nécessite de travailler sur le niveau superficiel de la carotte. Malheureusement, la couche de mélange révélée par les profils de radionucléides concerne les 4 premiers centimètres et homogénéise le signal sur cette profondeur. Le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesuré est un mélange entre un matériel « ancien » au rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ plus élevé et un matériel récent de composition isotopique différente. Cependant, la seule solution pour pouvoir discuter de la relation entre retombées atmosphériques et enregistrement sédimentaire est de considérer la

valeur du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de cette couche de mélange comme la composition du matériel nouvellement déposé. Le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de surface dans la carotte de Camargue est de 1,177.

Même si le sol est un intégrateur à long terme du signal atmosphérique (100 ans environ) et qu'il ne puisse être directement comparé avec les retombées atmosphériques (13 mois), il y a similarité entre la composition isotopique des aérosols collectés à Ostriconi et les niveaux de surface de la carotte CER-1.

D/ CONCLUSIONS

L'analyse des profils en profondeur de plusieurs traceurs géochimiques (^{210}Pb , ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$) dans les carottes CER-1 et PAL-2 est un moyen efficace pour s'assurer de l'origine atmosphérique des apports ayant conduit à la constitution de la colonne sédimentaire, d'écarter la carotte PAL-2 manifestement dominée par des apports fluviaux et déterminer l'inventaire atmosphérique.

En dépit des 4 centimètres superficiels mélangés qui rendent improbables toute reconstitution temporelle fine, nous avons estimé l'accumulation de Pb anthropique atmosphérique à l'origine de cette accumulation ($=99\ \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$).

La composition isotopique ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) des couches superficielles de la carotte CER-1 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,177$) est similaire aux retombées atmosphériques récentes mesurées sur le site d'Ostriconi ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,172$) montrant la relation évidente entre les apports atmosphériques et l'enregistrement sédimentaire.

V/ LE SIGNAL SÉDIMENTAIRE DANS LE GOLFE DU LION

A/ ZONE D'ÉTUDE

La marge continentale du Golfe du Lion est une zone de transition entre un domaine continental fortement peuplé et industrialisé et le domaine marin. C'est une marge continentale type constituée d'une plate-forme continentale (ou plateau), d'une pente continentale (ou talus), d'une zone d'accumulation récente en pied de pente (=le glacis) et d'une plaine abyssale. Limitée par l'isobathe -150 m, la plate-forme continentale atteint sa largeur maximale de 70 km au large d'Agde. Son inclinaison moyenne est de 0,5°. Cette bordure est indentée de nombreuses têtes de canyons, actifs ou paléocanyons. Ces canyons incisent fortement la pente continentale qui s'étend ensuite (150-1800 m) avec des bords escarpés (20°) et représentent 50% de sa superficie. La pente oscille entre 2° et 10°.

Le courant Nord est le moteur de la circulation générale dans cette partie de la mer Méditerranée (Millot, 1990). Il existe cependant quelques phénomènes épisodiques dépendant des conditions météorologiques qui interviennent dans la circulation générale. Ce courant est large de 30 à 50 Km et se déplace jusqu'à 50 cm.s⁻¹ en surface mais quelques cm.s⁻¹ à plusieurs centaines de mètres de profondeur. Il suit la pente continentale depuis l'extrémité N-E jusqu'à la terminaison S-O du Golfe du Lion (Millot, 1990). Lorsqu'il pénètre dans le Golfe du Lion, il se scinde en deux et un bras entre sur le plateau continental et longe la côte (Thunus, 1996). En saison froide, un phénomène de plongée des eaux de surface se produit et le bras du LPC qui entre sur le plateau continental est plus important pour contrebalancer ces départs. Par contre, en période chaude (= estivale), le bras intrusif se stabilise et génère une cellule de circulation anticyclonique prenant place dans la partie S-O du plateau (Thunus, 1996). Millot (1990) définit les masses d'eaux présentes dans le Golfe du Lion en fonction de leur salinité et température respectives. Dans les 200 premiers mètres de la colonne d'eau, on rencontre les eaux de surface modifiées d'origine Atlantique (AMW=Atlantique Modified Waters) avec une température moyenne de 13,3°C et une salinité variant de 37,90 à 38,45. La masse d'eaux au-dessous de l'AMW provient du bassin méditerranéen oriental et montre des maxima de température et de salinité : les eaux intermédiaires Lévantines (LIW=Levantine Intermediate Water), avec des températures de 13,25 à 13,60°C et des salinités de 38,50 à 38,60. Enfin, jusqu'au fond, on évolue dans le domaine des eaux profondes méditerranéennes (WMDW=Western Mediterranean Deep Water) dont les températures

et salinités sont peu variables (12,7°C et 38,4 ‰). La thermocline varie en fonction des saisons et peut modifier cette répartition des masses d'eaux. Ainsi, en hiver, sous l'action des vents continentaux secs et froids (Mistral et Tramontane) qui refroidissent les masses d'eaux et accentuent l'évaporation (Fieux, 1974), il se forme des masses d'eaux denses qui s'écoulent en suivant le plateau et coulent jusqu'à quelques centaines de mètres (Durrieu de Madron & Panouse, 1996). Ce phénomène est appelé cascading. Du fait d'une orientation de la côte favorable (Millot, 1990) et d'un régime de vent plus intense (Darchen, 1974), ce phénomène est plus fréquent dans la partie occidentale du Golfe du Lion, et notamment au large de Banyuls/mer.

Avec un débit liquide moyen de $1700 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Pont, 1997) mais sujet à de fortes crues saisonnières, le Rhône contribue pour 80% des apports continentaux au Golfe du Lion (Aloïsi et al., 1979). Les apports de matière sont estimés à $6,8 \cdot 10^6 \text{ T} \cdot \text{an}^{-1}$, $6,65 \cdot 10^6 \text{ T} \cdot \text{an}^{-1}$ selon Ollivier (2001) et $7,6 \cdot 10^6 \text{ T} \cdot \text{an}^{-1}$ selon Pont (2002). Soixante-quinze pour cent de la matière transportée en suspension se dépose rapidement dans une frange de 3 km autour de l'embouchure (Aloïsi et al., 1979). L'apport de matière au plateau continental se fait selon un modèle multicouche (Aloïsi & Monaco, 1980) à partir du débouché du Rhône et qui se reproduit à la rupture de pente marquant la transition plateau / pente continentale. :

- une couche turbide de surface peu épaisse et réagissant aux changements de la dynamique fluviale
- une ou plusieurs couches turbides intermédiaires selon les caractéristiques des masses d'eaux (température, salinité)
- une couche néphéloïde de fond dont l'épaisseur et la charge particulaire diminuent avec la distance à l'embouchure.

La résultante sédimentaire est la mise en place d'unités sédimentaires successives (Aloïsi & Monaco, 1980)

- le prodelta et le delta sous-marin (20-40 m de profondeur) constituent une zone d'envasement précoce due à la floculation de matériel fin.
- la vasière circalittorale (50-70 m) est créée par l'accumulation d'apports lithogéniques fins.
- les sables reliques pré-Holocène (80-150 m) à forte proportion de carbonate coïncident avec la bordure externe du plateau.
- le talus est le domaine des boues hémipélagiques qui résultent d'une sédimentation profonde régie par des mouvements gravitaires, des courants de turbidité, des contourites et des phénomènes de remise en suspension.

Le long du talus, les axes de canyons constituent des axes préférentiels de transfert de matière vers les profondeurs (Durrieu de Madron et al., 1990). Au bas du talus, dans les

deep sea fans (éventails profonds), on retrouve un mélange de limons pélagiques, de boues silteuses et de sable.

B/ TYPE DE MATÉRIEL COLLECTÉ

Les prélèvements ont été réalisés dans le cadre de l'expérience HFF du programme MATER. Cette expérience a consisté à mettre en place 6 lignes de mouillages (équipées de pièges à particules TECHNICAP PPS3 à 200 m et 600 m de profondeur environ et 30 mètres au-dessus du fond), sur une zone géographique réduite (20 miles nautiques x 10 miles nautiques) (tab.10) et de prélever des carottes sédimentaires aux mêmes localisations.

Tableau 10 : Carottes collectées dans le Golfe du Lion

Nom	Zone	longitude	latitude	profondeur (m)
HFF2	Interfluve canyon du Planier- canyon de Marseille	05°09'83	42°57'00	825
HFF3		05°12'67	42°51'75	1650
HFF5	Interfluve canyon de Marseille- canyon du Grand Rhône	04°59'41	42°52'79	780
HFF6		05°02'47	42°47'00	1240
HFF8	Interfluve canyon du Grand Rhône- canyon du Petit Rhône	04°45'75	42°47'00	732
HFF9		04°49'38	42°41'32	1280

L'intérêt résidait dans la comparaison que l'on pouvait faire entre les flux de matières dans la colonne d'eau, leur résultante sédimentaire et la représentativité spatiale des enregistrements de flux par les pièges. Les carottes ont été collectées sur les interfluves localisés entre le Canyon du Planier à l'Est et le canyon du petit Rhône à l'Ouest (fig.13). Elles se composent de sédiments fins à forte teneur argileuse. Pour raisonner sur les apports atmosphériques au milieu marin le sédiment présente l'avantage, par rapport aux matières en suspension, d'intégrer les apports sur une plus longue période de temps et ainsi de présenter un signal atmosphérique lissé, ne prenant pas en compte les changements de circulation océanique saisonniers. Cependant, les sédiments sont soumis à des apports latéraux importants qui peuvent perturber et fausser le signal.

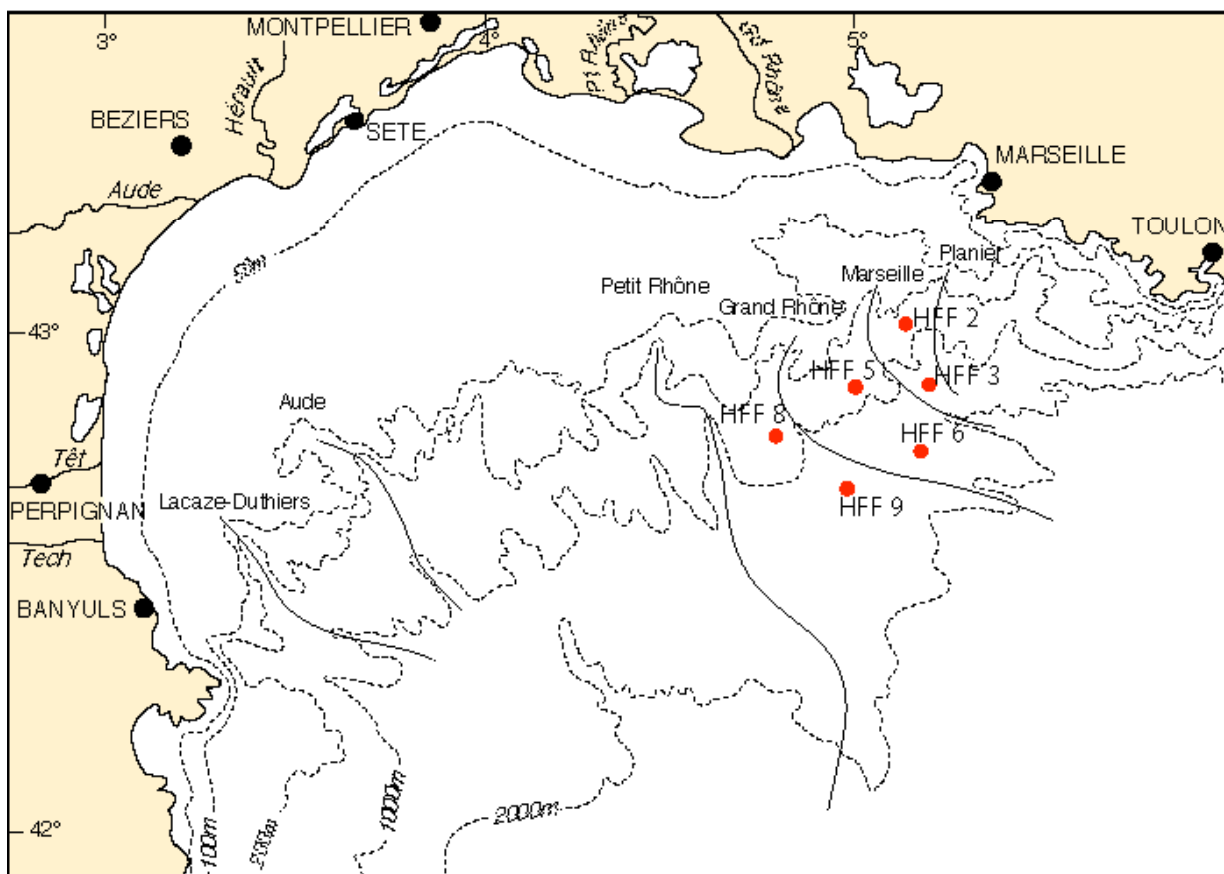


Figure 13 : Localisation des carottes collectées dans le Golfe du Lion

C/ ^{210}Pb ET Pb ANTHROPIQUE DANS LE SÉDIMENT

Les activités ^{210}Pb (Bq.m⁻², fig. 14), la concentration en Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) et sa composition isotopique ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) (fig. 15) ont été déterminées dans les 6 carottes du Golfe du Lion. Ces profils sont la base de la détermination des inventaires sédimentaires et de l'étude des apports atmosphériques sur la Méditerranée Occidentale.

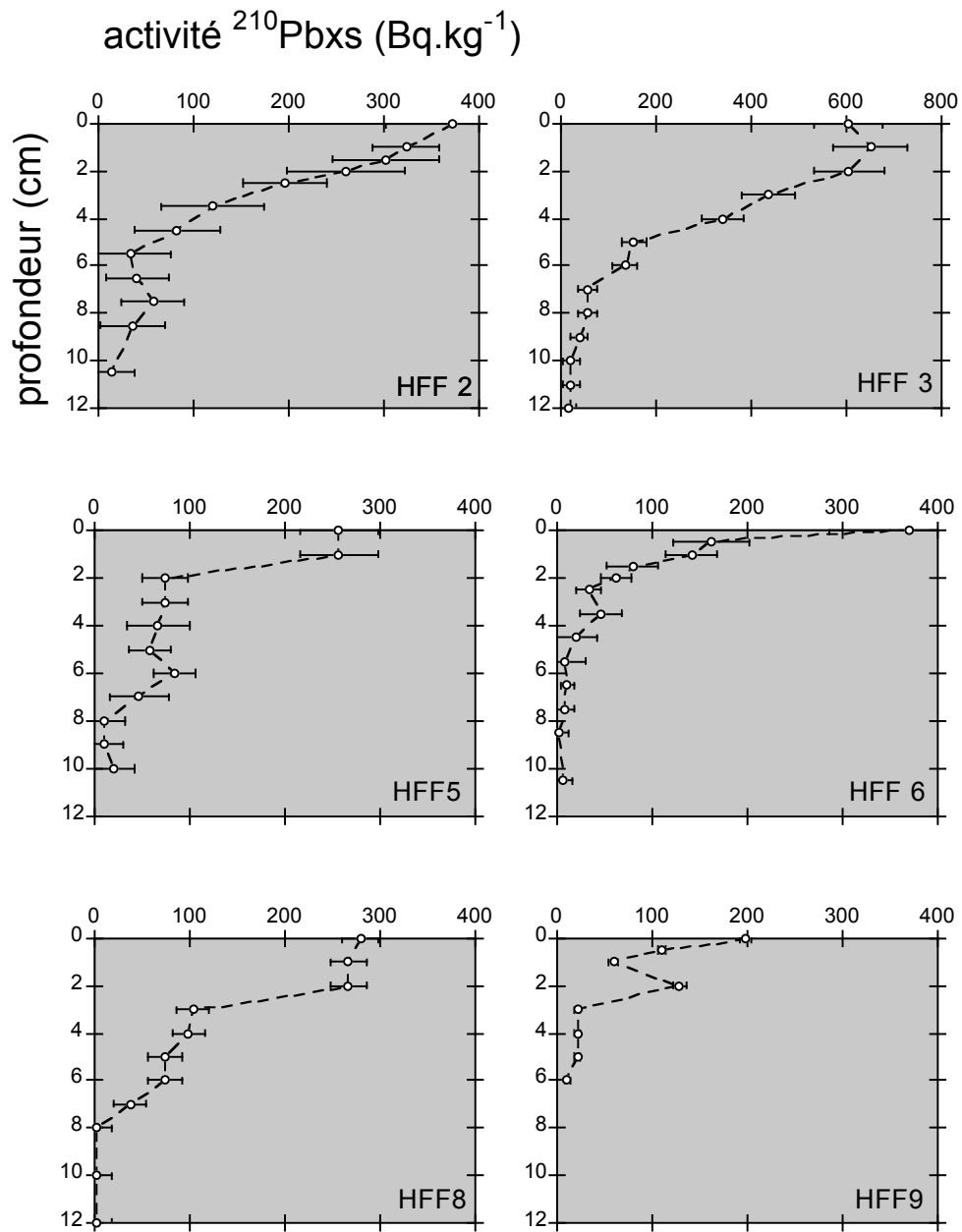


Figure 14 : Activités de $^{210}\text{Pbxs}$ (Bq.kg^{-1}) dans les carottes du Golfe du Lion

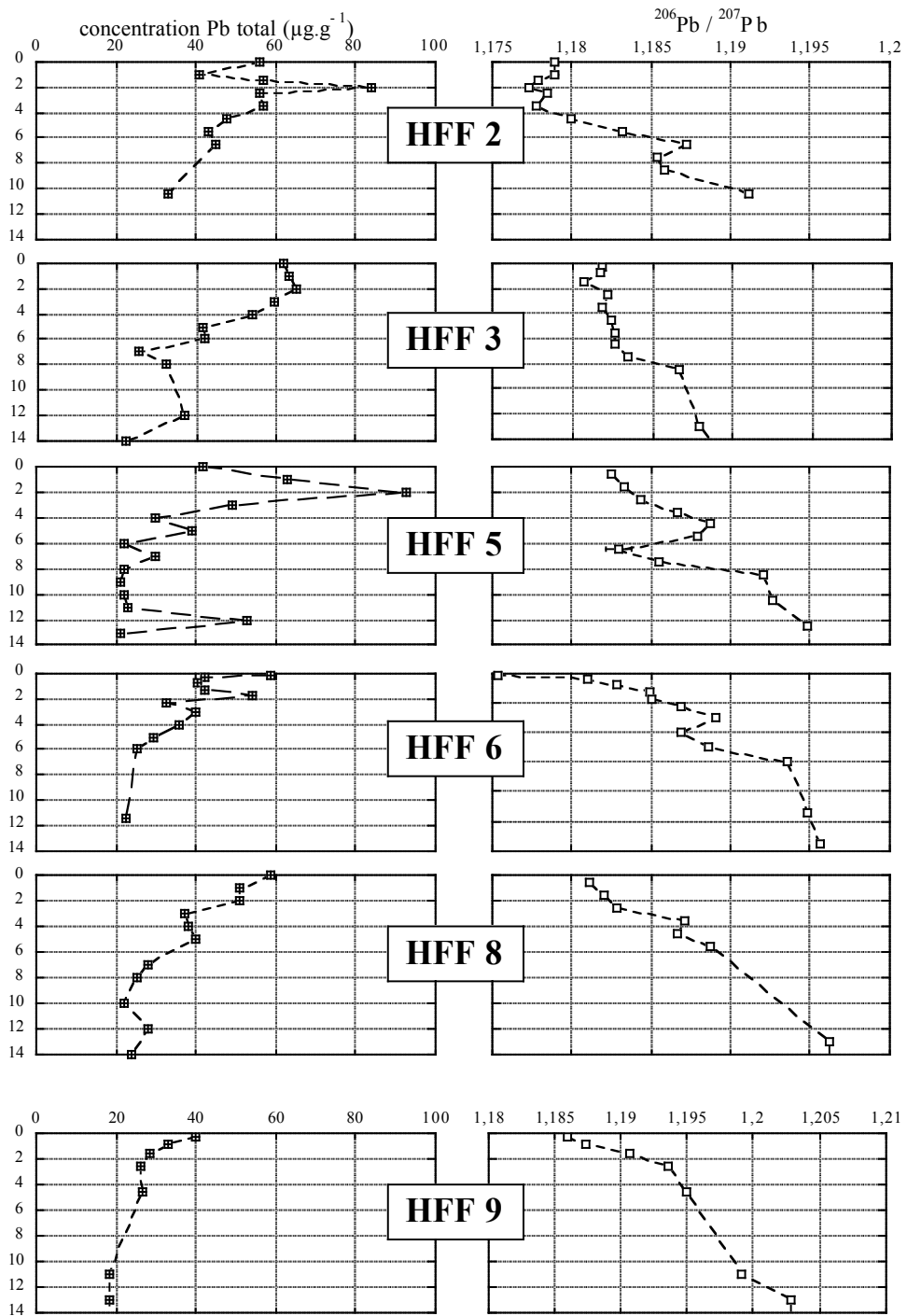


Figure 15 : Pb stable dans le sédiment du Golfe du Lion

1/ Inventaires sédimentaires

La détermination des inventaires sédimentaires de ^{210}Pb dans un premier temps puis de Pb anthropique nous permet (1) de caractériser les apports et de (2) quantifier l'accumulation de Pb anthropique qui en résulte pour une période d'environ 100 ans.

a) Inventaires de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$

Les inventaires de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ sur l'interfluve du Golfe du Lion varient entre $0,52 \text{ Bq.cm}^{-2}$ et $1,97 \text{ Bq.cm}^{-2}$ (tab. 11).

Tableau 11 : Inventaires de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Bq.cm^{-2}) et profondeur de collecte (m)

Carotte	Profondeur (m)	Inventaire de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Bq.cm^{-2})
HFF 2	825	$0,92 \pm 0,08$
HFF 3	1650	$1,97 \pm 0,10$
HFF 5	780	$0,53 \pm 0,05$
HFF 6	1240	$0,52 \pm 0,06$
HFF 8	732	$0,83 \pm 0,04$
HFF 9	1280	$0,76 \pm 0,02$

En ajoutant ces résultats à ceux obtenus lors d'études antérieures (Zuo et al., 1991 ; Zuo et al., 1994 ; Buscail et al., 1997 ; Radakovitch, 1998) sur le Golfe du Lion, il apparaît nettement que l'accumulation de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ est plus importante d'un facteur 2-3 dans les canyons que sur les interfluves (moyenne \pm écart-type respectifs de $2,1 \pm 0,9 \text{ Bq.m}^{-2}$ dans les canyons et $0,9 \pm 0,6 \text{ Bq.m}^{-2}$ sur les interfluves ; fig. 16).

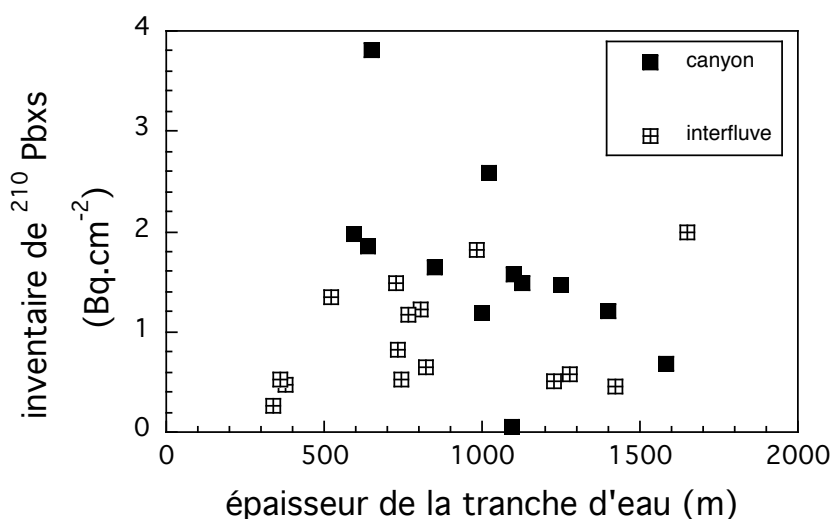


Figure 16 : Inventaires de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ estimés sur le talus continental- d'après Zuo et al. (1991) ; Zuo et al. (1994) ; Buscail et al. (1997) ; Radakovitch et al. (1998) ; ce travail

b) Inventaires de Pb anthropique

L'occurrence d'apports de matière au sédiment se traduit par l'accumulation de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ dans les carottes. Du fait de la similitude de comportement géochimique entre isotopes stables et ^{210}Pb , le Pb exogène est lié au $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$. La profondeur du profil de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ dans la carotte (tab. 12) correspond au matériel apporté depuis environ 100 ans et le Pb

stable apporté selon les mêmes processus est dans cette tranche de sédiment. En d'autres termes, le Pb que l'on retrouve en-deçà de cette profondeur aurait pour origine le sédiment lui-même et représenterait la contribution détritique à la concentration totale de Pb dans chaque échantillon.

La profondeur des profils de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ correspond à l'inflexion des profils de concentration totale de Pb et à l'apparition de la ligne de base du profil, mettant en évidence la part de Pb d'origine détritique à soustraire à la concentration totale de Pb pour obtenir l'inventaire de Pb anthropique dans chaque carotte (tab. 12).

L'analyse des profils des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans chaque carotte met en évidence une évolution vers des valeurs plus élevées en profondeur, synonymes d'une influence naturelle plus importante. L'estimation par interpolation linéaire des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ à la profondeur où disparaît le $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (tab. 12) met en avant des valeurs de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ similaires à la composition naturelle du Pb fixée par Ferrand (1996) à partir de carottes collectées sur l'ensemble du Golfe du Lion (respectivement 1,192 en moyenne et 1,195-1,20). Le plomb en-deçà de la limite inférieure du profil de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ est du Pb naturel.

La contribution naturelle à la concentration totale de Pb (tab. 12) est déterminée, pour chaque carotte, en moyennant les concentrations depuis cette profondeur jusqu'à la base de la carotte (tab. 12).

Tableau 12 : Concentration naturelle de Plomb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) dans le sédiment du Golfe du Lion

	Profondeur du profil $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (cm)	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ estimé à telle profondeur	Concentration naturelle de Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
HFF 2	10	1,1898	33
HFF 3	10	1,1871	29
HFF 5	8	1,1888	22
HFF 6	8,5	1,1945	24
HFF 8	8	1,1937	24
HFF 9	6	1,1961	17

Soustraite à la concentration totale, elle permet de calculer la concentration et l'inventaire de Pb anthropique dans chaque tranche de la carotte sédimentaire (fig. 17; tab. 13). La contribution détritique moyenne définie pour ces 6 carottes de l'interfluve de la marge continentale du Golfe du Lion est de $25 \pm 6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (moyenne \pm écart-type), en accord avec les $20 \pm 2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et $24 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, définis respectivement par Ferrand (1996) et Marin (1998).

Tableau 13 : Inventaires sédimentaires de Pb anthropique dans le Golfe du Lion

Inventaire Pb anthropique ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)	
HFF 2	112
HFF 3	112
HFF 5	121
HFF 6	103
HFF 8	102
HFF 9	111
	110 \pm 7

La distribution de l'accumulation de Pb anthropique (en $\mu\text{g.cm}^{-2}$, obtenue à partir de la concentration de Pb anthropique et de la densité de la tranche de sédiment considérée) en profondeur est différente pour les 6 carottes (fig. 17). Les caractéristiques récurrentes des différents profils sont un maximum d'accumulation à 2 cm de profondeur (à l'exception de HFF 6 et HFF 9) et une diminution de l'accumulation de Pb anthropique en surface (à l'exception de HFF 9).

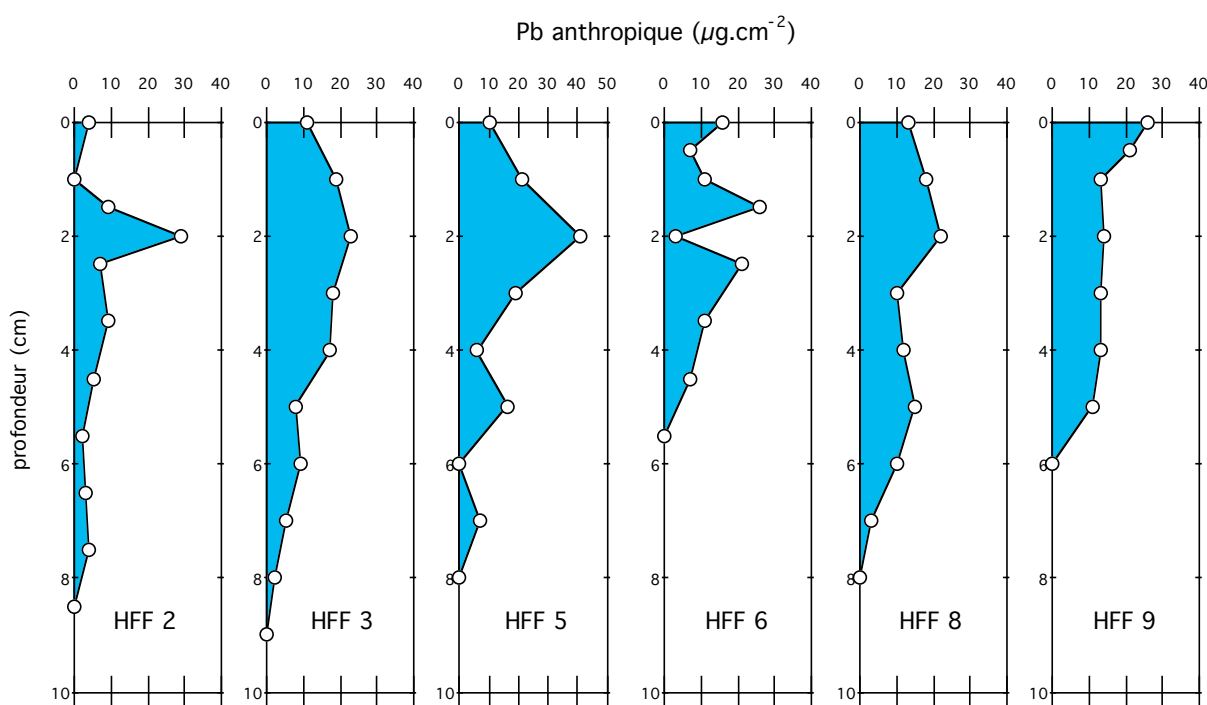


Figure 17 : Accumulation de Pb anthropique ($\mu\text{g.cm}^{-2}$) dans les carottes du Golfe du Lion.

La carotte HFF 6 présente 2 valeurs élevées de Pb anthropique de part et d'autre de 2 cm de profondeur. Dans le cas de HFF 9, le Pb anthropique croît depuis la base de la carotte jusqu'à la surface. Les inventaires de Pb anthropique (accumulation totale de Pb anthropique sur l'ensemble de la colonne sédimentaire) varient entre 102 et 121 $\mu\text{g.cm}^{-2}$

(tab.13) avec une valeur moyenne de $110 \pm 7 \mu\text{g.cm}^{-2}$), en accord avec les retombées atmosphériques sur la zone ($99 \mu\text{g.cm}^{-2}$).

Dans le domaine d'interfluve du canyon du Planier, Radakovitch et al. (2003) mettent en évidence des flux de ^{210}Pb dans le sédiment 1,54 fois supérieurs aux flux de ^{210}Pb en provenance de la colonne d'eau mesurés pendant 1 an. Une telle situation est synonyme d'apports advectifs au sédiment et devrait se traduire, du point de vue du Pb stable par des inventaires sédimentaires de Pb anthropique supérieurs aux retombées atmosphériques. Or, il n'en est rien. La différence de fonctions d'entrée dans l'environnement du ^{210}Pb et des isotopes stables du plomb permet d'expliquer pourquoi ces apports de matière supplémentaires ne s'accompagnent pas d'une augmentation de l'accumulation de Pb anthropique. Le ^{210}Pb est délivré en permanence au milieu marin en provenance de l'atmosphère et atteint le sédiment de façon continue. Les émissions d'isotopes stables ne sont et ne furent pas constantes dans le temps. Ainsi, quand la totalité du stock émis atteint le sédiment (en fonction des flux de matière), il ne peut plus y avoir d'apports de Pb anthropique alors que les apports particuliers peuvent continuer.

c) Accumulation de Pb anthropique sur la marge continentale du Golfe du Lion

Ferrand et al. (1999) ont établi une cartographie des inventaires de Pb anthropique dans le sédiment de la marge continentale du Golfe du Lion (fig.18; tab. 14). Très bien documenté pour les zones de canyon, le calcul pour le domaine d'interfluve ne repose que sur une carotte (tab.14).

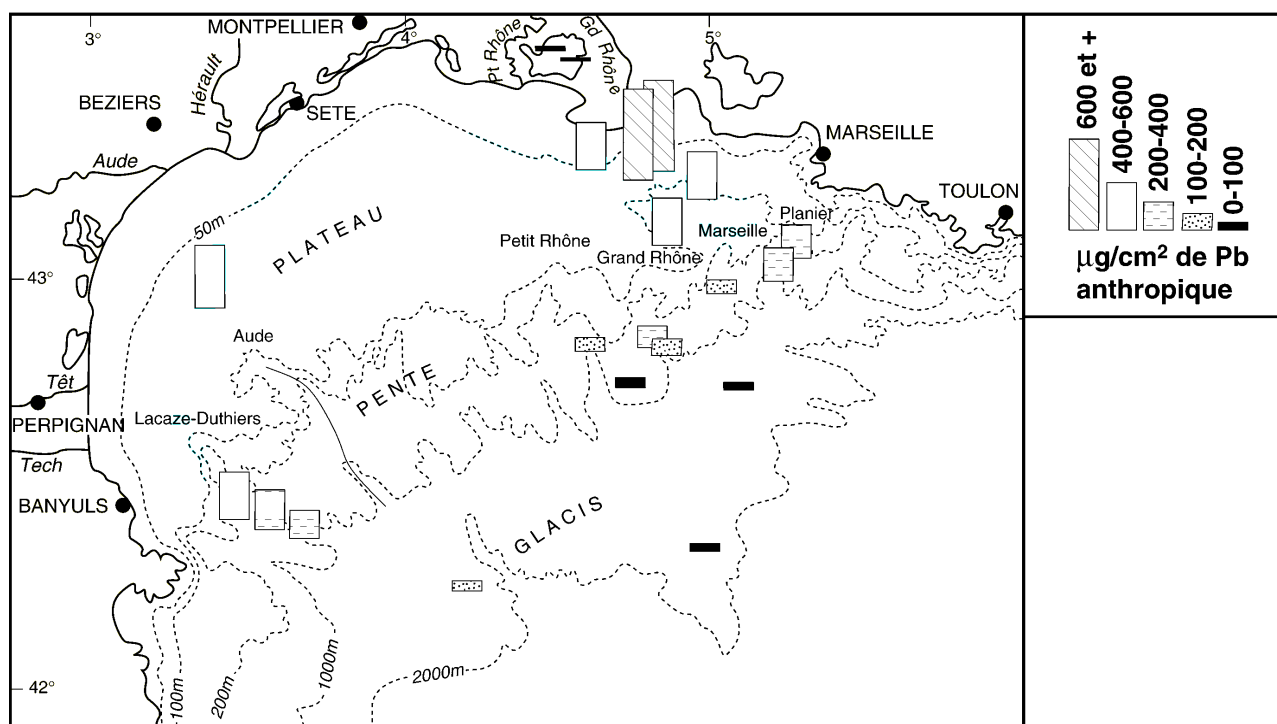


Figure 18 : Accumulation de Pb anthropique à l'échelle du Golfe du Lion (Ferrand et al., 1999)

Tableau 14 : Inventaires moyens de Pb anthropique dans les différents compartiments de la marge continentale du Golfe du Lion (Ferrand et al., 1999)

zone	Inventaire moyen ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Nbre de carottes
prodelta	14000 ± 6000	2
plateau	580 ± 13	2
Canyons	250 ± 60	7
Interfluves	110 ± 10	1
Eventails profonds	80 ± 5	3

Ce travail permet de confirmer l'estimation de l'accumulation de Pb anthropique à l'échelle de la marge continentale faite par Ferrand et al. (1999). La valeur moyenne de l'inventaire de Pb anthropique sur les interfluves calculée ici est en totale adéquation avec la valeur considérée dans son bilan ($110 \pm 10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ obtenue dans la même zone à partir d'une carotte unique) et renforce son bilan d'accumulation de Pb anthropique dans le Golfe du Lion.

D/ MODÉLISATION DE L'ACCUMULATION DE Pb ANTHROPIQUE

La caractérisation de l'accumulation de Pb anthropique dans le sédiment du Golfe du Lion passe par la détermination précise de la géochronologie de chaque carotte étudiée. Cette partie s'appuie sur le travail de T. TREMBLAY au GEOTOP (UQAM, Québec) qui a exploité le modèle mis au point sous MATLAB par Deschamps (1998).

1/ Conditions d'application du modèle biodiffusif

Les paramètres qui entrent en jeu dans ce modèle sont le coefficient de diffusion D_B ($\text{cm}^2.\text{a}^{-1}$), qui permet de quantifier la bioturbation, le taux de sédimentation S ($\text{cm}.\text{a}^{-1}$), l'épaisseur de la couche de mélange L (cm) et l'activité $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ de surface ($\text{Bq}.\text{kg}^{-1}$). Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

a) une porosité constante

Les profils en profondeur de teneur en eau (J-C. Aloisi, com. pers.) montrent des valeurs homogènes pour l'ensemble des carottes (fig. 19), ce qui va dans le sens d'une porosité constante.

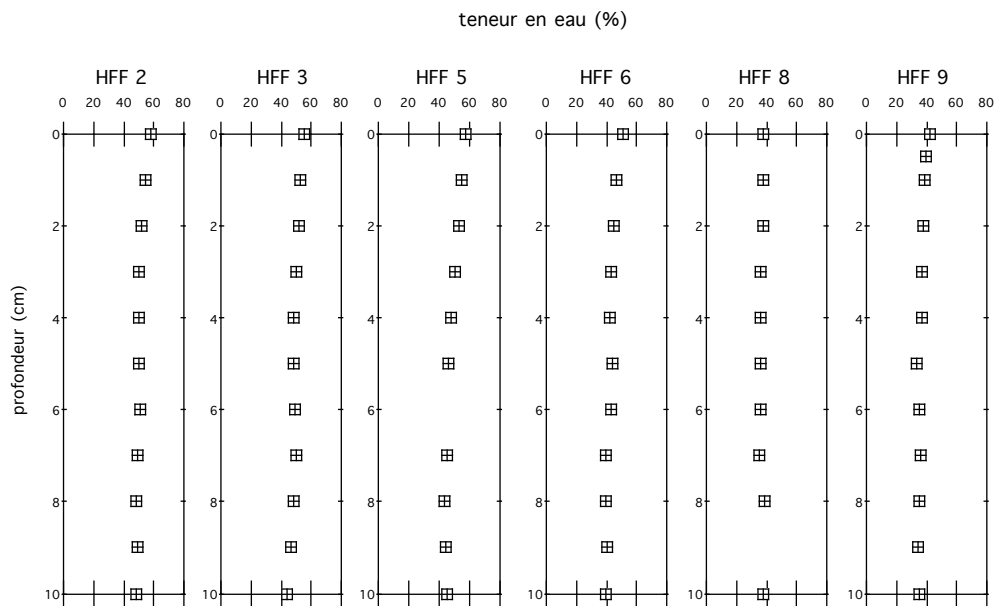


Figure 19 : Teneur en eau des carottes HFF

b) Bioturbation constante dans le temps

La bioturbation est fonction de la vitesse d'enfouissement (Boudreau, 1994), du flux de carbone organique particulaire, de la profondeur de pénétration de l'oxygène dans le sédiment, et de la profondeur (pour tous ces paramètres, Smith & Rabouille, 2002). Cependant, la contrainte de la bioturbation à l'interface eau-sédiment fait entrer en jeu de nombreux autres paramètres tels que la réactivité de la matière organique qui arrive au sédiment qui joue également un rôle sur son intensité (Boudreau, 1998). Elle fait encore aujourd'hui l'objet de nombreuses interrogations. Selon les aspects mis en avant par Boudreau (1994) et Smith & Rabouille (2002), tous les paramètres contrôlant la bioturbation sont des conséquences des apports particuliers en provenance de la colonne d'eau et donc du taux de sédimentation. À notre échelle de temps de l'ordre de l'année, on peut considérer ces paramètres comme constants.

c) Composition minéralogique constante

Les teneurs en carbonate (%) mesurées dans chaque carotte (R. Buscaïl, Com. pers.) varient très peu avec la profondeur (fig. 20). Bien que la seule quantification des carbonates ne fournisse qu'une information partielle sur la composition minéralogique du sédiment, l'homogénéité minéralogique de chaque carotte est mise en évidence.

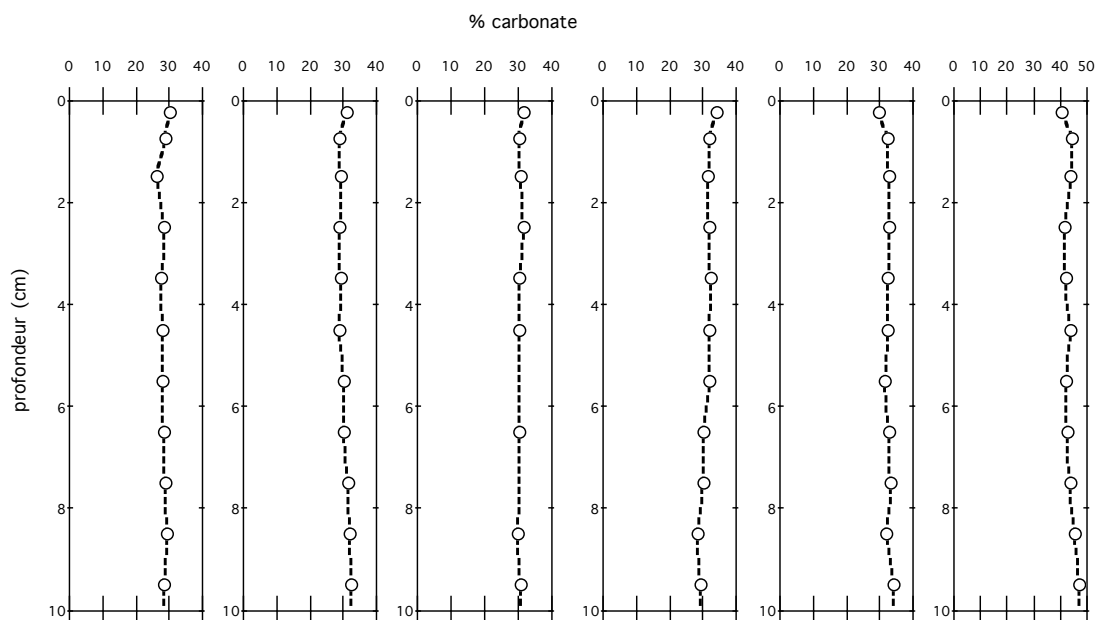


Figure 20 : Teneur en carbonate des carottes HFF

d) Taux de sédimentation et flux constant de ^{210}Pb en provenance de la colonne d'eau constants dans le temps

L'hypothèse de considérer un flux de ^{210}Pb en provenance de la colonne d'eau constant est en relation avec le taux de sédimentation constant dans le temps. En effet, le ^{210}Pb de la colonne d'eau parvient au sédiment par le biais des particules qui la traversent. L'échelle de temps étudiée (de l'ordre du siècle) intègre des variations de taux de sédimentation à court terme et la localisation des carottes sur les interfluves minimise l'influence directe des apports fluviaux. Ces hypothèses (taux de sédimentation et flux de ^{210}Pb en provenance de la colonne d'eau constants) semblent être applicable à nos carottes.

e) Pas de diffusion chimique et de transfert en solution du plomb

Benoit & Hesmond (1990) et Gubula et al. (1990) ont prouvé que la diffusion chimique du ^{210}Pb dans le sédiment est possible lors du passage d'un milieu oxydant à un milieu réducteur par la destruction des oxydes de Fe et Mn auxquels sont associés le ^{210}Pb . La nature du sédiment (boues rouges J-C. Aloisi, Comm. Pers.) est caractéristique de

conditions oxydantes que les taux de sédimentation mesurés dans le domaine d'interfluve du Golfe du Lion (e.g. Buscail et al., 1997; Zuo et al., 1997) ne peuvent perturber.

2/ Modélisation

Le profil de ^{210}Pb xs établi dans chaque carotte sert de point de départ. En faisant varier les différents paramètres (taux de sédimentation S , coefficient de diffusion D_B , épaisseur de la couche mélangée de surface L , et activité de surface A_0), nous déterminons selon la méthode dite du Best-Fit plusieurs couples S - D_B donnant des profils ^{210}Pb xs théoriques proche du profil mesuré (fig. 22, 24, 26, 28, 30, 32).

Pour chaque carotte, la chronologie correspondant à chaque couple-solution est établie (fig. 23, 25, 27, 29, 31, 33) et appliquée à la courbe d'accumulation de Pb anthropique jusqu'alors exprimée en fonction de la profondeur (cf. fig. 18).

Pour déterminer quel est le couple S - D_B le mieux adapté pour chaque carotte (tab. 15, 16, 17, 18, 19, 20), les différentes reconstructions temporelles de l'accumulation de Pb anthropique sont comparées avec la courbe d'émissions régionales de Pb dans l'atmosphère établie par Ferrand (1996; fig. 21).

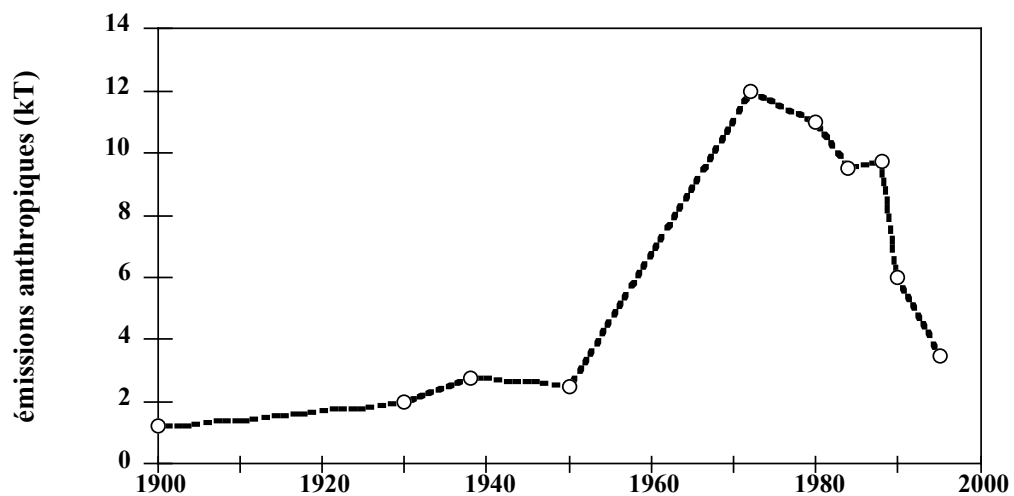


Figure 21 : Émissions anthropiques de Pb (kT) en France au cours du dernier siècle (Ferrand, 1996)

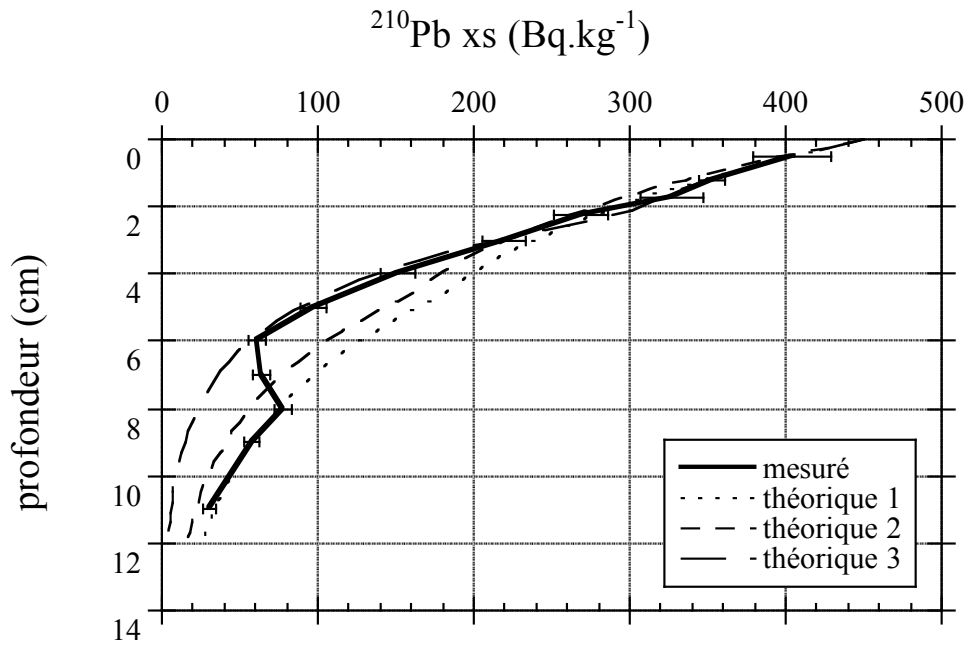


Figure 22 : ^{210}Pb xs simulés et mesuré dans HFF2

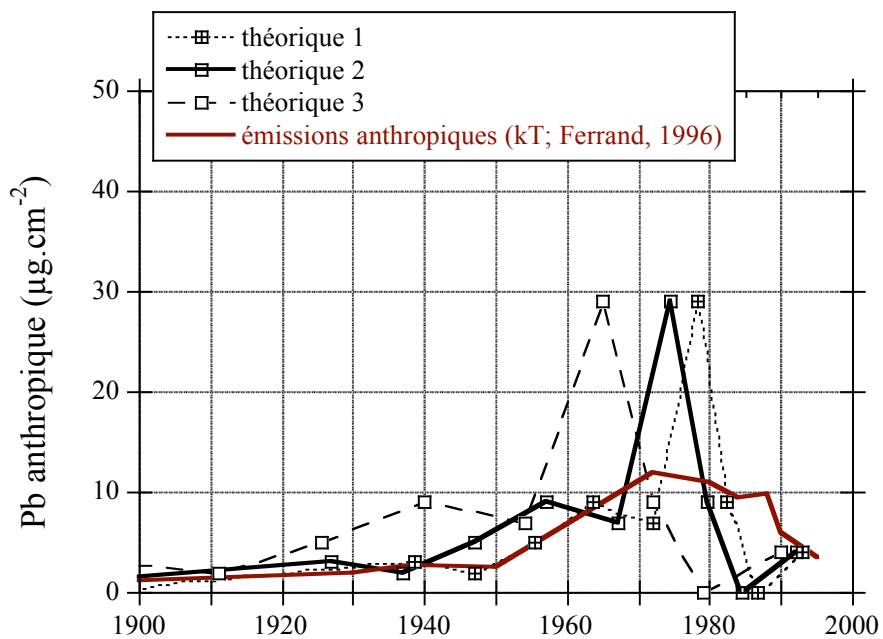


Figure 23 : Reconstruction temporelle de l'accumulation de Pb anthropique dans HFF2

Tableau 15 : Paramètres de la reconstruction des apports de Pb anthropiques à HFF2

Carotte	Profil théorique n°	S (cm.a ⁻¹)	D _B (cm ² .a ⁻¹)	L (cm)	^{210}Pb xs de surface (Bq.kg ⁻¹)	Meilleure estimation
HFF 2	1	0,12	0,1	4	450	
	2	0,1	0,1	4	450	✓
	3	0,07	0,15	1,5	450	

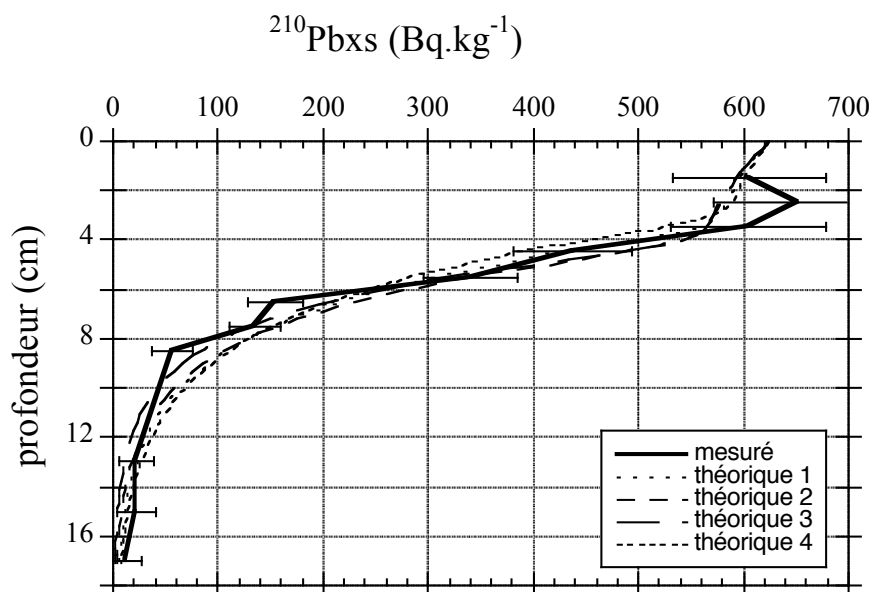


Figure 24 : ^{210}Pb xs simulés et mesuré pour HFF3

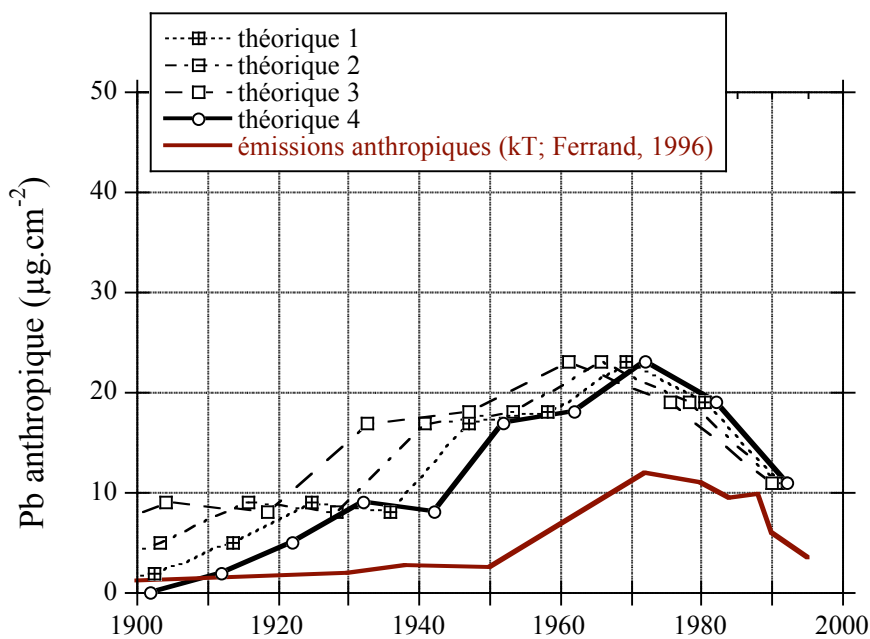


Figure 25 : Reconstruction temporelle de l'accumulation de Pb anthropique dans HFF3

Tableau 16 : Paramètres de la reconstruction des apports de Pb anthropiques à HFF3

Carotte	Profil théorique n°	S (cm.a ⁻¹)	D _B (cm ² .a ⁻¹)	L (cm)	^{210}Pb xs de surface (Bq.kg ⁻¹)	Meilleure estimation
HFF 3	1	0,09	3	2,5	625	
	2	0,08	3	3	625	
	3	0,07	5	3	625	
	4	0,1	3	2	625	✓

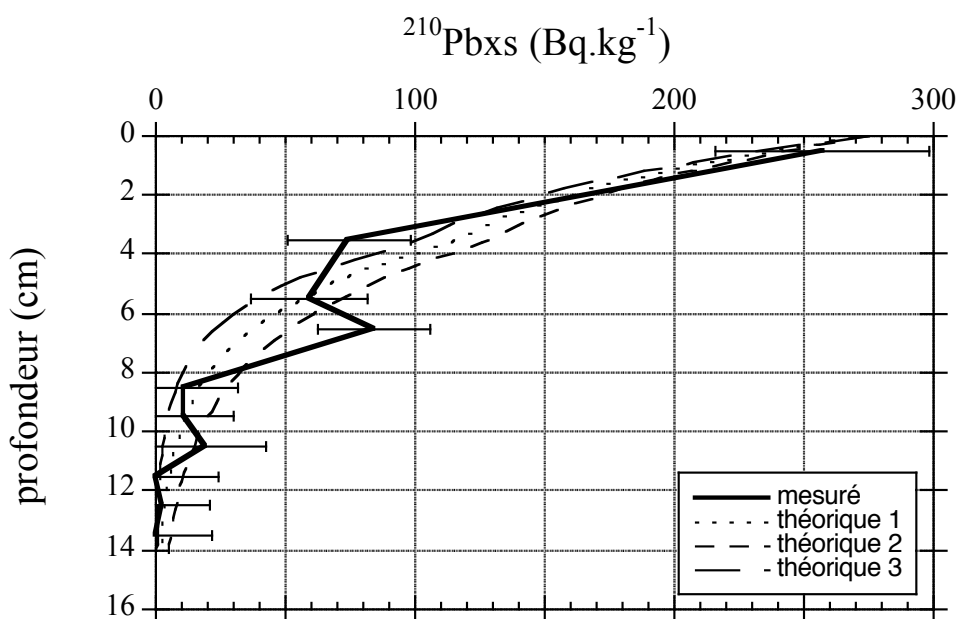


Figure 26 : ^{210}Pb xs simulés et mesuré pour HFF5

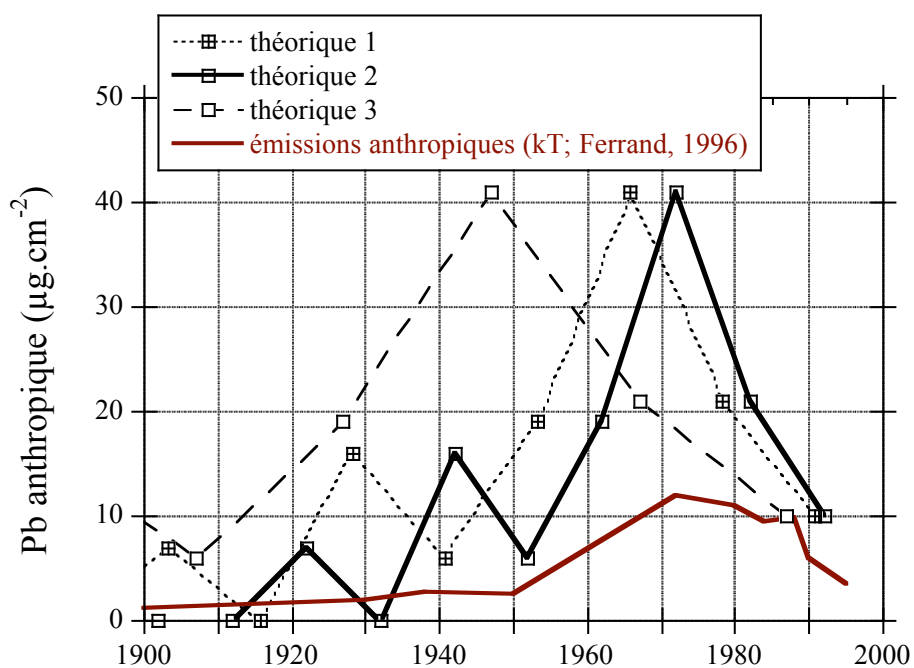


Figure 27 : Reconstruction temporelle de l'accumulation de Pb anthropique dans HFF5

Tableau 17 : Paramètres de la reconstruction des apports de Pb anthropiques à HFF5

Carotte	Profil théorique n°	S (cm.a ⁻¹)	DB (cm ² .a ⁻¹)	L (cm)	^{210}Pb xs de surface (Bq.kg ⁻¹)	Meilleure estimation
HFF 5	1	0,08	0,1	3	275	
	2	0,1	0,1	3	275	✓
	3	0,06	0,1	3	275	

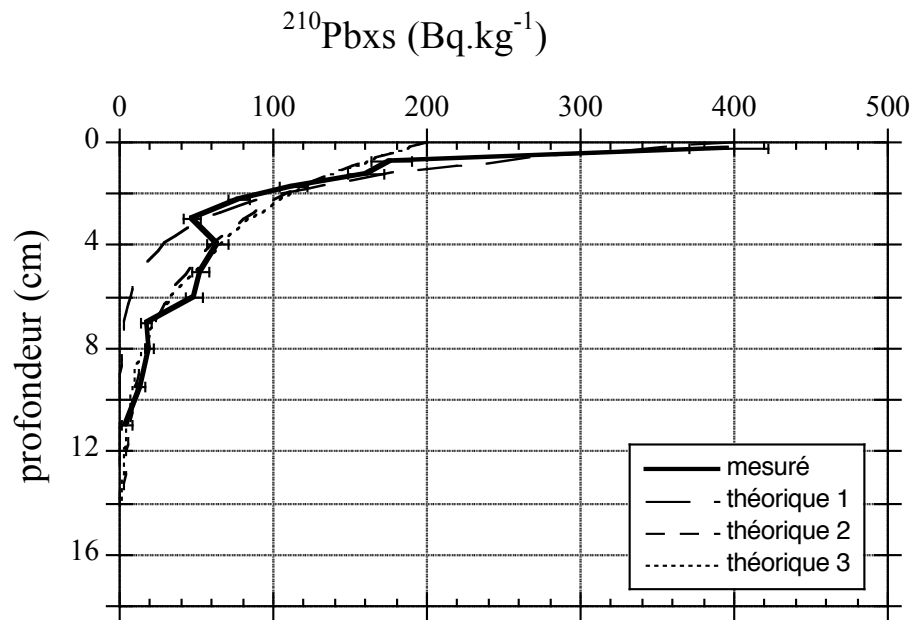


Figure 28 : $^{210}\text{Pbxs}$ simulés et mesuré pour HFF6

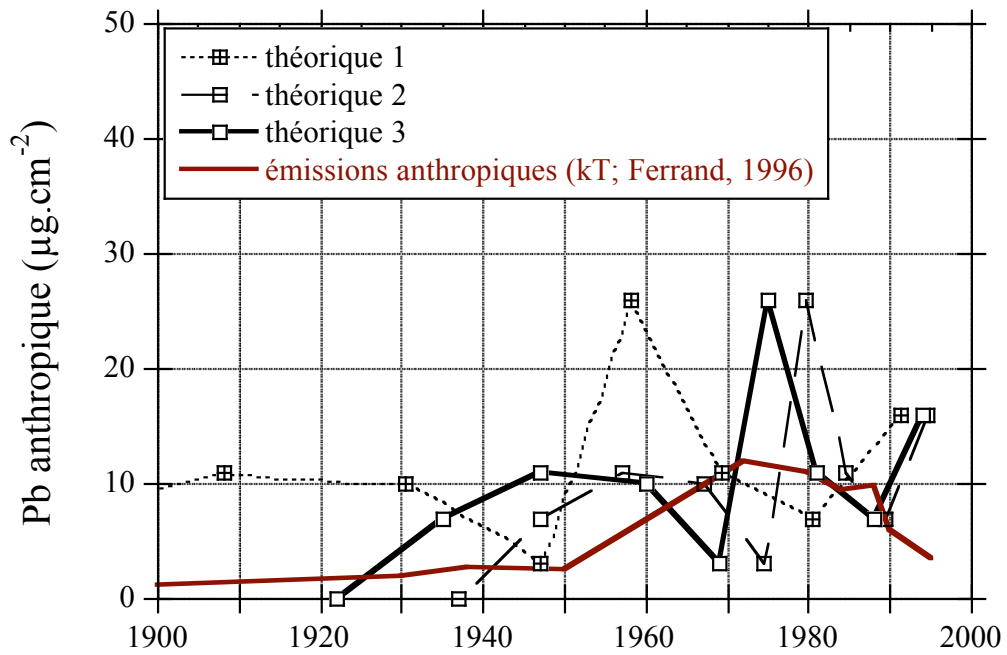


Figure 29 : Reconstruction temporelle de l'accumulation de Pb anthropique dans HFF6

Tableau 18 : Paramètres de la reconstruction des apports de Pb anthropiques à HFF6

Carotte	Profil théorique n°	S (cm.a ⁻¹)	D _B (cm ² .a ⁻¹)	L (cm)	$^{210}\text{Pbxs}$ de surface (Bq.kg ⁻¹)	Meilleure estimation
HFF 6	1	0,045	0,1	3	400	
	2	0,1	0,1	3	200	
	3	0,08	0,08	3	200	✓

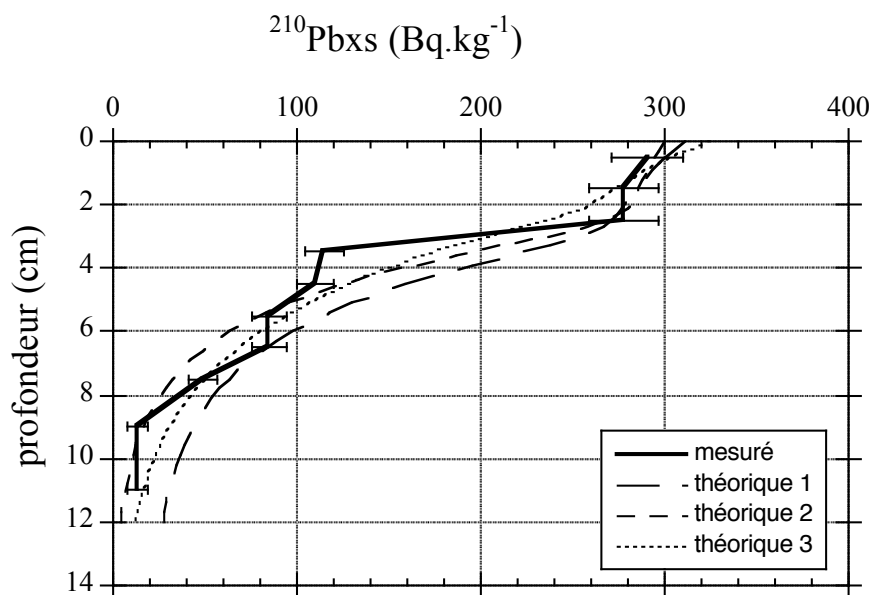


Figure 30 : ^{210}Pb xs simulés et mesuré pour HFF8

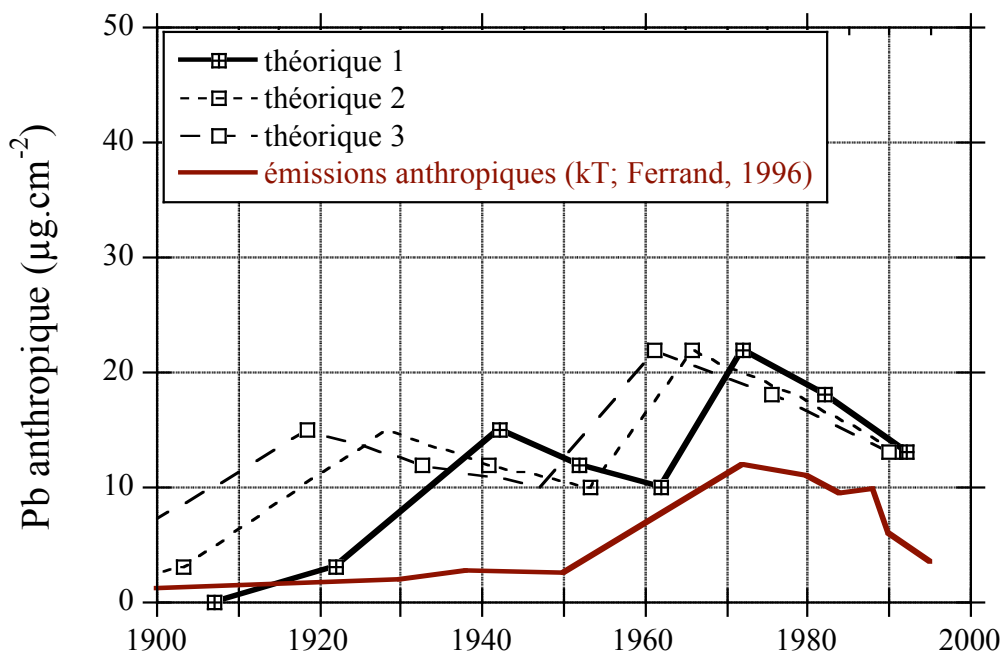


Figure 31 : Reconstruction temporelle de l'accumulation de Pb anthropique dans HFF8

Tableau 19 : Paramètres de la reconstruction des apports de Pb anthropique à HFF8

Carotte	Profil théorique n°	S (cm.a ⁻¹)	D _B (cm ² .a ⁻¹)	L (cm)	^{210}Pb xs de surface (Bq.kg ⁻¹)	Meilleure estimation
HFF 8	1	0,08	1	2	400	
	2	0,07	2	1,5	200	
	3	0,1	0,3	1,5	300	✓

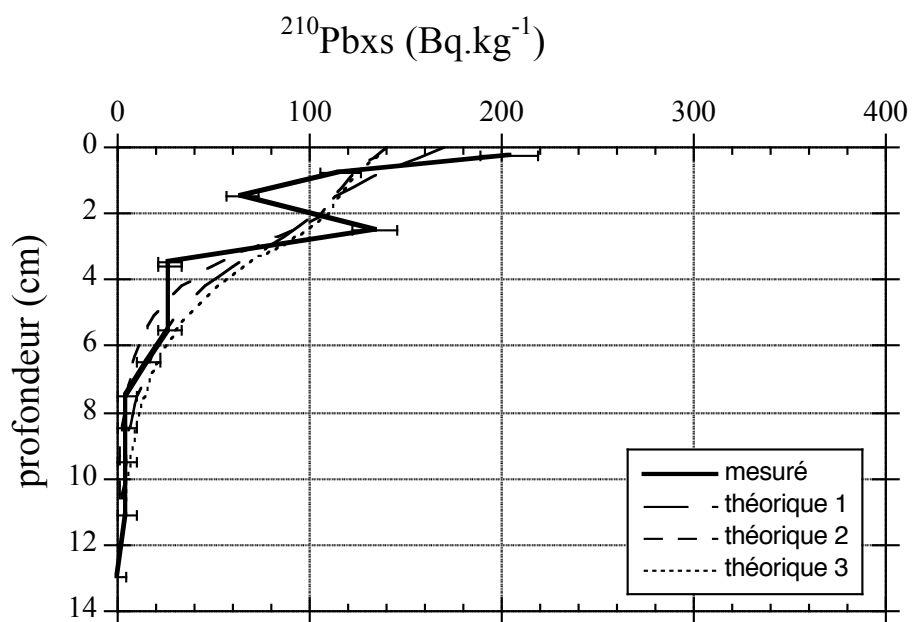


Figure 32 : $^{210}\text{Pbxs}$ simulés et mesuré pour HFF9

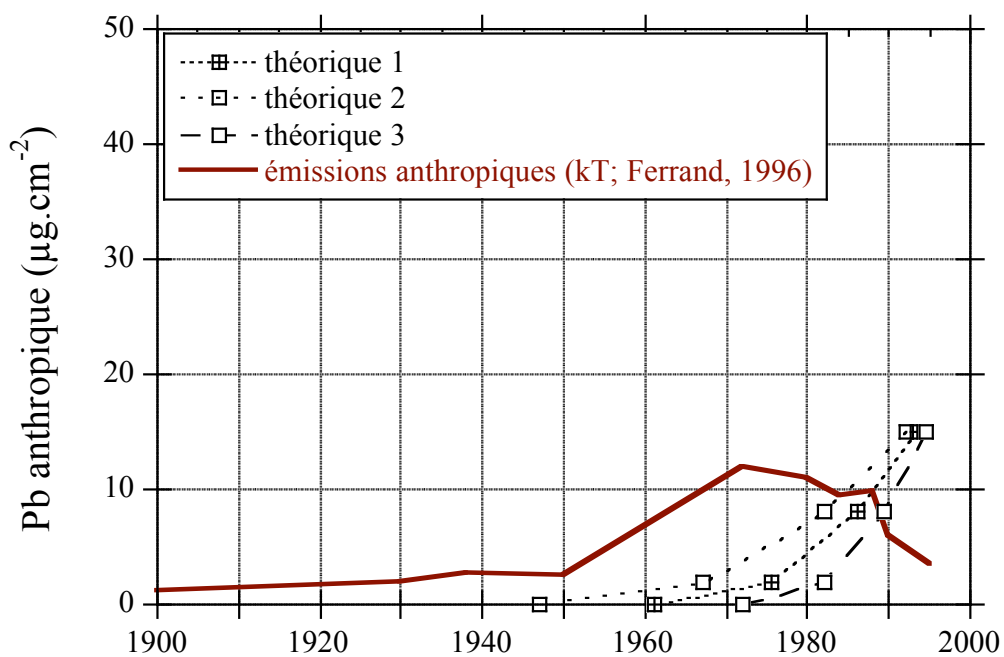


Figure 33 : Reconstruction temporelle de l'accumulation de Pb anthropique dans HFF9

Tableau 20 : Paramètres de la reconstruction des apports de Pb anthropiques à HFF9

Carotte	Profil théorique n°	S (cm.a ⁻¹)	D _B (cm ² .a ⁻¹)	L (cm)	$^{210}\text{Pbxs}$ de surface (Bq.kg ⁻¹)	Meilleure estimation
HFF 9	1	0,07	0,1	2	170	
	2	0,05	0,3	1,5	170	
	3	0,1	0,3	1,5	450	

E/ RÉSULTATS DE LA MODÉLISATION

1/ Reconstruction temporelle de l'accumulation de Pb anthropique

En comparant les estimations obtenues par modélisation avec la courbe des émissions anthropiques de Ferrand (1996), il est possible de mettre en évidence les plus performantes d'entre elles, pour chaque carotte (fig. 34 et tab. 21). La majorité des carottes montrent un maximum d'accumulation de Pb anthropique en 1972 (HFF 3, HFF 5, HFF 8). Les enregistrements de HFF 2 et HFF 6 montrent des points d'inflexion à 1975, décalés de 3 ans par rapport aux émissions atmosphériques et une augmentation récente (respectivement depuis 1985 et 1988) de l'accumulation de Pb anthropique. Il s'agit probablement d'artefact dus aux phénomènes de remise en suspension qui peuvent se produire à l'interface eau-sédiment.

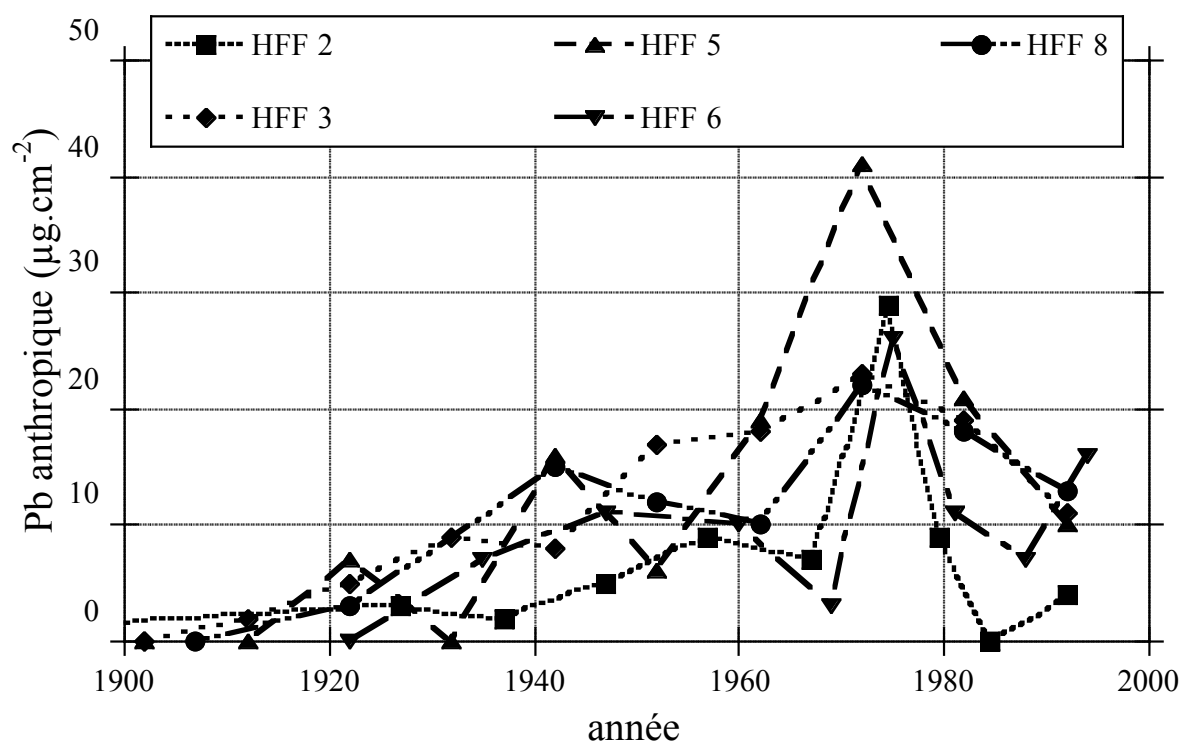


Figure 34 : Accumulation de Pb anthropique dans les carottes du Golfe du Lion au cours des 100 dernières années

Alors qu'au cours de la période 1986-2002, les retombées atmosphériques de Pb total ont diminué de 33% (Remoudaki et al., 1991 et ce travail), les enregistrements sédimentaires (HFF 3, HFF 5 et HFF 8) montrent une diminution de $56 \pm 18\%$ de l'accumulation de Pb anthropique entre 1972 et 1992. Cette différence d'intensité dans la baisse des apports de Pb provient du fait que la quantification des flux atmosphériques prend en compte le Pb total et donc toute une partie détritique qui n'est pas négligeable, comme le montre la part importante de l'événement saharien de novembre 2001.

En ce qui concerne la carotte HFF 9, cette étape de modélisation a été infructueuse. La reproduction théorique du profil de ^{210}Pb xs avait permis de mettre en évidence quelques couple S- D_B susceptibles de livrer une chronologie satisfaisante. Il n'en fut rien. Les reconstructions de l'accumulation de Pb anthropique ne montrent aucun caractère commun avec les émissions (Ferrand, 1996), sans explication évidente. L'inventaire de Pb anthropique, l'inventaire de ^{210}Pb xs ne sont pas significativement différents des autres carottes HFF et le profil de ^{210}Pb xs ne permet pas de mettre en évidence de mélange intense de la carotte.

Tableau 21 : Paramètres donnant la meilleure reconstruction temporelle des apports de Pb anthropique

	S ($\text{cm}\cdot\text{a}^{-1}$)	D_B ($\text{cm}^2\cdot\text{a}^{-1}$)	L (cm)	^{210}Pb xs de surface ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)
HFF 2	0,1	0,1	4	450
HFF 3	0,1	3	2	625
HFF 5	0,1	0,1	3	275
HFF 6	0,08	0,08	3	200
HFF 8	0,1	0,03	1,5	300
HFF 9	-	-	-	-

2/ Coefficients de diffusion D_B et Taux de sédimentation S

Les coefficients de diffusion D_B varient entre 0,1 et 3 $\text{cm}^2\cdot\text{a}^{-1}$ (tab. 22). Ces coefficients de diffusion sont plus faibles que ceux déterminés en Mer d'Alboran par Masque et al. (2003), sur la plate-forme continentale de Californie (Santschi et al., 2001) ou encore dans l'estuaire du St Laurent (Silverberg et al., 1986) mais en accord avec les coefficients mesurés en Méditerranée occidentale (Yokoyama et al., 1985) et sur le talus continental des Bahamas (Henderson et al., 1999).

Tableau 22 : Coefficients de diffusion ($\text{cm}^2\cdot\text{a}^{-1}$) dans les différents milieux

Zone géographique	D_B ($\text{cm}^2\cdot\text{a}^{-1}$)	références
Atlantique Nord	$0,2 \pm 0,1$	Mauviel et al., 1982
Atlantique profond	0,04-0,16	DeMaster & Cochran, 1982
Pacifique profond	0,22	
Méditerranée occidentale	0,03-0,41	Yokoyama et al., 1985
Estuaire St Laurent	1,57-2,52	Silverberg et al., 1986
Talus continental- Bahamas	0,1	Henderson et al., 1999
Mer d'Alboran	0,2-15	Masque et al., 2003
Golfe du Lion	0,1-3	Ce travail

D'une manière générale, les taux déterminés sans biodiffusion sont plus élevés que ceux déterminés en la prenant en compte et il existe une bonne concordance entre les taux obtenus par le modèle biodiffusif (MATLAB) et par le modèle CRS (tab. 23). La différence

entre les taux avec bioturbation et les taux sans vérifient les constatations de Robbins & Herche (1991) : la bioturbation provoque un décalage des activités vers les intervalles plus profonds et un rajeunissement des dates, soit une sur-estimation des taux de sédimentation. Les taux de sédimentation varient entre 0,08 et 0,12 cm.a⁻¹.

Tableau 23 : Taux de sédimentation (cm.a⁻¹) par modèle CRS et modèle biodiffusif

carotte	Profondeur (m)	Taux de Sédimentation par CRS (cm.a ⁻¹)	Taux de Sédimentation par biodiffusif (cm.a ⁻¹)
HFF 2	825	0,12 ± 0,06	0,1
HFF 3	1650	0,14 ± 0,06	0,1
HFF 5	780	0,11 ± 0,05	0,1
HFF 6	1240	0,08 ± 0,05	0,08
HFF 8	732	0,10 ± 0,07	0,1
HFF 9	1280	0,09 ± 0,04	-

3/ Sédimentation à l'échelle de la marge continentale du Golfe du Lion

Le calcul des taux de sédimentation apparents par le modèle CRS sur ces carottes et leur compilation avec les données obtenues lors d'études (Zuo et al., 1991 ; Zuo et al., 1994 ; Buscail et al., 1997 ; Abassi, 1998 ; Radakovitch et al., 1998) permet de caractériser la sédimentation sur l'ensemble du Golfe du Lion (tab. 23 et fig. 35).

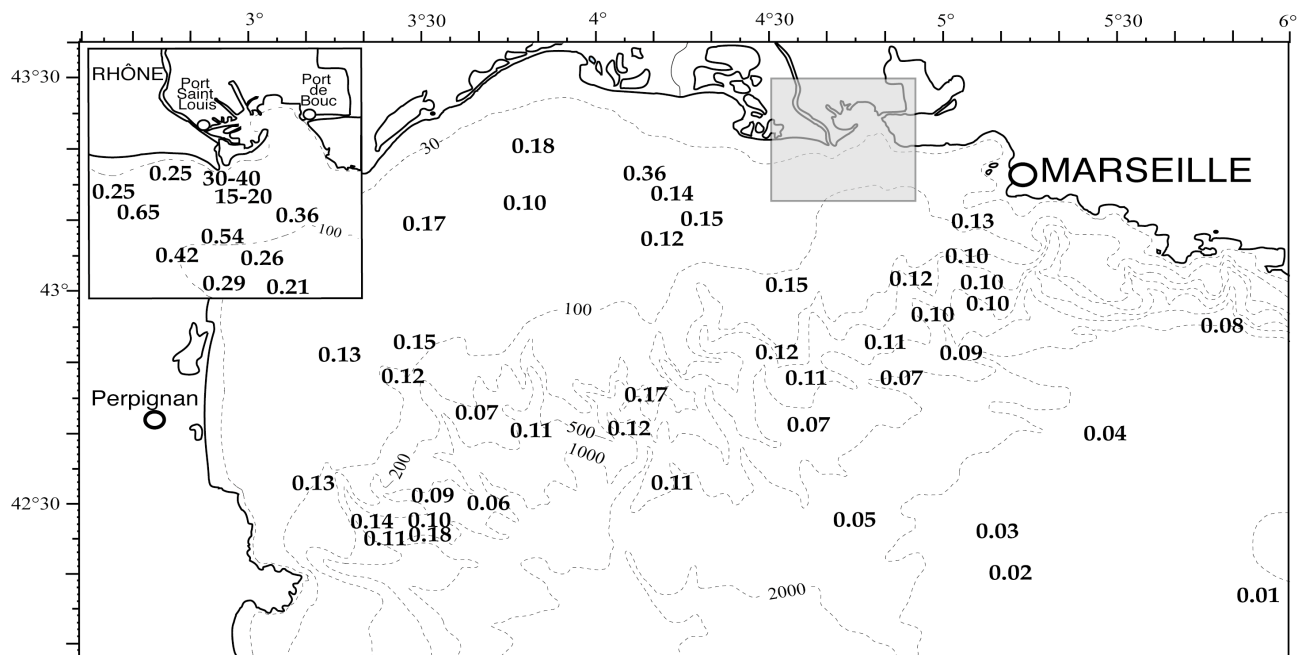


Figure 35 : Taux de sédimentation linéaires (cm.a⁻¹) dans le Golfe du Lion d'après Zuo et al. (1991) ; Buscail et al. (1997) ; Zuo et al. (1994) ; Abassi, (1998) ; Radakovitch et al. (1998) ; ce travail

Les taux de sédimentation se distribuent entre 0,65 et 0,01 cm.a⁻¹, de l'embouchure du Rhône au bassin. Les plus élevés se trouvent dans la zone du Prodelta du Rhône, résultant du faible degré de marée de la Méditerranée et de la forte charge sédimentaire du Rhône. Sur la plateforme continentale, ils oscillent autour de 0,2 et 0,1 cm.a⁻¹ avec les plus élevés sur le bord externe. Des études menées sur la matière en suspension et les flux particuliers ont mis en évidence un gradient du Nord-Est vers le Sud-Ouest dans le Golfe du Lion (facteur 7 pour les matières en suspension entre les canyons de Marseille et Lacaze-Duthiers et les flux de particules entre les canyons du Grand Rhône et Lacaze-Duthiers (Monaco et al., 1990)). Ceci ne se traduit pas clairement dans les taux de sédimentation de la plateforme continentale. Sur la pente continentale, Durrieu de Madron et al. (1999) ont mis en évidence des flux particuliers trois fois plus élevés à l'Ouest qu'à l'Est du Golfe du Lion et une différence de flux d'un facteur deux entre les canyons et l'interfluve. Ils aboutissent à la conclusion que le sédiment de la partie Est de la pente continentale du Golfe du Lion est un piège pour les particules de la plateforme à l'inverse de la partie Ouest où l'exportation de matériel est plus importante. Dans ce domaine, les taux de sédimentation varient de 0,18 cm.a⁻¹ en rupture de pente à 0,04 cm.a⁻¹ à 2000 m de profondeur sans tendance particulière d'Est en Ouest. Enfin, dans la plaine abyssale, les taux de sédimentation sont inférieurs à 0,05 cm.a⁻¹. Sur la marge continentale de Barcelone, Masque (1999) met en évidence des taux de sédimentation linéaires variant de 0,07 à 0,22 cm.a⁻¹ dans la zone de prodelta du Llobregat à 0,11-0,37 cm.a⁻¹ sur la pente continentale. Sur la marge continentale de Californie, Sommerfield & Nittrouer (1989) ont calculé des taux de sédimentation évoluant entre 0,2 et 1,4 cm.a⁻¹ dans le prodelta et de 0,16 à 0,32 cm.a⁻¹ sur la plateforme. Dans la Baie de Sagami, les taux de sédimentation linéaire en domaine de pente continentale évoluent entre 0,02 et 0,62 cm.a⁻¹ (Kato et al., 2003).

À l'exception des carottes du plateau, on observe une relation entre les taux de sédimentation linéaires (cm.a⁻¹) et la profondeur de collecte des carottes (fig. 36).

On remarque que les taux de sédimentation mesurés dans les canyons et sur le domaine d'interfluve sont similaires. En combinant cette information et les résultats de Durrieu de Madron et al. (1999) sur les flux particuliers dans les canyons et sur les interfluves (plus faible d'un facteur 2), il apparaît que les canyons ne sont pas des zones d'accumulation préférentielle mais bien des conduits qu'empruntent les flux particuliers pour atteindre des zones de dépôt plus profondes.

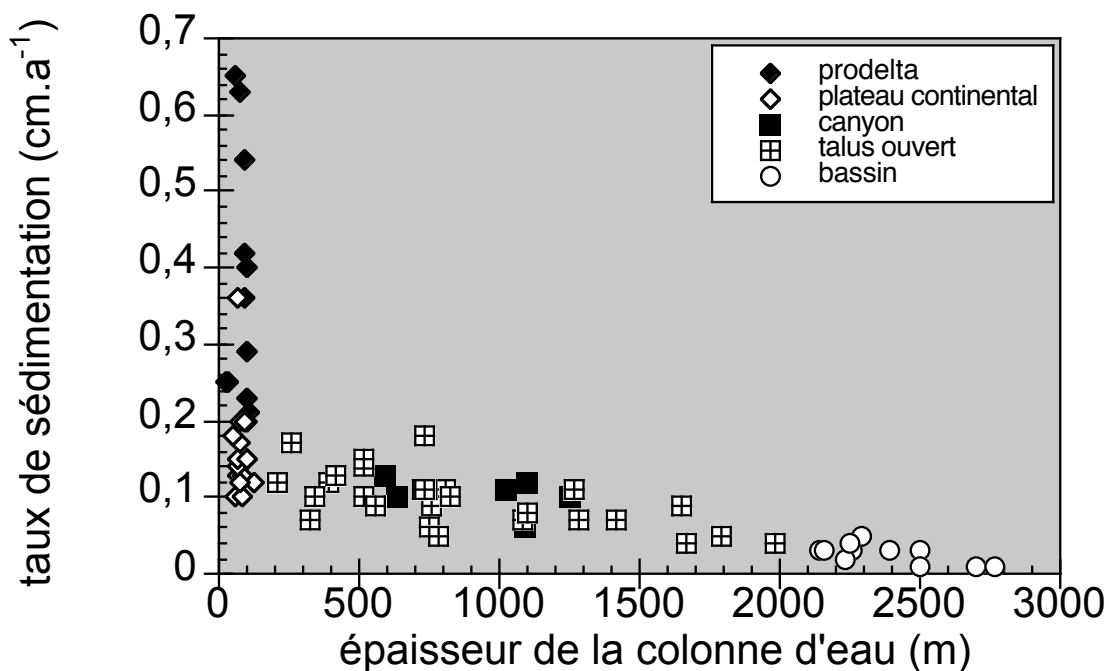


Figure 36 : Taux de sédimentation vs. profondeur de collecte d'après Zuo et al. (1991) ; Buscaill et al. (1997) ; Zuo et al. (1994) ; Abassi, (1998); Radakovitch et al. (1998) ; ce travail

Par contre, Sommerfield & Nittrouer (1989), Masque (1999) et Kato et al. (2003) mesurent des taux de sédimentation dans les canyons supérieurs à ceux des interfluves sur les marges de Californie, Barcelone et dans la Baie de Sagami. Cependant, leurs études ont été menées sur un nombre de carottes peu important, ce qui laisse la place à l'incertitude sur les conclusions que l'on peut en tirer.

F/ CONCLUSIONS

L'analyse couplée des isotopes stables du Pb et du ^{210}Pb menée dans carottes sédimentaires collectées sur l'interfluve de la marge continentale du Golfe du Lion, entre les Canyons du Planier et du Petit Rhône, a permis de caractériser le degré de contamination par le Pb anthropique et les conditions de sédimentation du milieu.

Les inventaires de ^{210}Pb dans ces carottes, collectées dans le cadre de l'expérience HFF du programme MATER, varient entre 0,52 et 1,97 Bq.cm⁻². Intégrés aux résultats obtenus lors d'études antérieures (Zuo et al., 1991 ; Buscaill et al., 1997 ; Radakovitch, 1998 ; Zuo et al., 1998), ils permettent de mettre en évidence des inventaires de ^{210}Pb plus importants dans les canyons que sur l'interfluve. Le degré de contamination de la zone est estimé par le calcul des inventaires de Pb anthropique.

Les informations fournies par l'étude simultanée des profils en profondeur de ^{210}Pb , de concentration totale de Pb et de rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ amènent à déterminer une concentration naturelle de Pb, due au matériel constitutif du sédiment, de $25 \pm 6 \mu\text{g.g}^{-1}$ en

accord avec les estimations antérieures de Ferrand (1996) et Marin (1998), soit respectivement $20 \pm 2 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $24 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Les inventaires de Pb anthropiques calculés à partir des concentrations totales de Pb et la densité du sédiment, varient entre 102 et $121 \mu\text{g.cm}^{-2}$ soit $110 \pm 7 \mu\text{g.cm}^{-2}$ en moyenne. Ces résultats confortent Ferrand et al. (1999) dans l'estimation qu'ils firent de l'accumulation de Pb anthropique ($110 \mu\text{g.cm}^{-2}$) à partir de l'analyse d'une seule carotte.

L'accumulation de Pb anthropique ($\mu\text{g.cm}^{-2}$) n'est pas uniforme pour l'ensemble des carottes de la zone mais un maximum d'accumulation en substance existe dans chacune d'elles. Pour pouvoir discuter de l'accumulation de Pb anthropique à l'échelle de la zone d'étude, il est important de caler temporellement chacun de ces enregistrements pour pouvoir les comparer.

La phase de détermination de la géochronologie de chaque carotte a été réalisée par un modèle biodiffusif bicouche basé sur les profils de ^{210}Pb en profondeur prenant en compte un terme de sédimentation (taux de sédimentation S en cm.a^{-1}) et un terme bioturbation (coefficient de diffusion D_B en $\text{cm}^2.\text{a}^{-1}$) au sein de la colonne sédimentaire. L'exactitude de chacune des géochronologies est vérifiée par comparaison avec la courbe d'émission de Pb anthropique en France au cours du dernier siècle établie par Ferrand (1996). Le calage temporel de l'accumulation de Pb anthropique aboutit à faire coïncider les pics de subsurface entrevus pour la majorité des carottes étudiées autour de 1972, en accord avec les émissions atmosphériques (Ferrand, 1996).

La similarité entre l'inventaire sédimentaire moyen ($110 \pm 7 \mu\text{g.cm}^{-2}$) et les retombées atmosphériques à l'échelle séculaire ($99 \mu\text{g.cm}^{-2}$) ainsi que la concomitance entre les maxima d'accumulation sédimentaire de Pb anthropique et d'émissions atmosphériques (Ferrand, 1996) amènent à penser que l'étude des retombées atmosphériques à long terme est réalisable à partir du sédiment du Golfe du Lion. Cependant, l'estimation de l'intensité des retombées atmosphériques de Pb à l'échelle du siècle dernier (faite ici à partir d'une seule carotte de Camargue) mériterait d'être approfondie par la multiplication de carottes de sols ou de sédiments de zones humides côtières.»

L'application du modèle biodiffusif bicouche a également abouti à la détermination du taux de sédimentation S et du coefficient de diffusion D_B régissant la sédimentation pour chaque carotte. L'étude des taux de sédimentation sur l'ensemble de la marge continentale du Golfe du Lion (Zuo et al., 1991 ; Zuo et al., 1994 ; Buscail et al., 1997 ; Abassi, 1998 ; Radakovitch, 1998 ; ainsi que ce travail) ne montre pas de différence de taux de sédimentation entre les canyons et les interfluves alors que ne nombreux travaux menés sur les flux particuliers dans la colonne d'eau montrent leur augmentation d'un

facteur 2 entre les canyons et les interfluves (Durrieu de Madron et al., 1999). Le rôle de conduits préférentiels des transferts particuliers entrevu pour les canyons du Golfe du Lion (Durrieu de Madron et al., 1990) est vérifié par cette constatation.

VI/ LA MER D'ALBORAN

Le travail effectué dans le Golfe du Lion et qui a montré que l'étude des retombées atmosphériques passées sur le long terme est possible à partir de sols de zones humides et de sédiments superficiels de marge continentale est poursuivi dans une zone particulière de la Méditerranée – la mer d'Alboran. Cette zone est particulière car elle est l'endroit où se rencontrent des masses d'air anthropisées de l'Europe et des masses d'air africaines, chargées en poussières sahariennes. Ensuite, la mer d'Alboran est bordée au Nord et au Sud par des états qui n'ont pas les mêmes préoccupations environnementales. Les états européens (Espagne et Portugal sont les plus proches) ont réalisé la transition carburants plombés/ carburant sans plomb alors que les états d'Afrique du Nord pas encore (Pirrone *et al.*, 1995). Le Déroit de Gibraltar est le point d'entrée en Méditerranée de masses d'eaux atlantiques susceptibles d'apporter des métaux et contaminants à la zone et de perturber le signal méditerranéen. Enfin, il s'agit d'une zone aride ou semi-aride (aussi bien dans sa partie Nord que dans sa partie Sud) et la majorité, si ce n'est la totalité, des données existant sur la caractérisation des retombées atmosphériques traitent de zones tempérées ou humides.

Dans un tel contexte, il est intéressant de connaître le comportement de sols et de sédiments profonds vis-à-vis des retombées atmosphériques pour déterminer le degré de confiance à leur attribuer dans le cadre d'une étude temporelle sur une longue période (de l'ordre du siècle). Dans cette optique, un sol, des sédiments profonds et des particules de pièges ainsi que des aérosols ont été analysés dans le système Alboran.

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer la possibilité d'étudier les émissions anthropiques de Pb sur le dernier siècle à partir d'enregistrements sédimentaires et de la reconstruction temporelle de l'accumulation de Pb anthropique en se basant sur la même stratégie que celle développée dans le Golfe du Lion.

A/ CONTEXTE DE L'ÉTUDE

1/ Site d'étude

La mer d'Alboran se compose de deux sous-bassins, occidental et oriental. Le bassin occidental est limité au nord par la marge ibérique, à l'Est par le front géostrophique d'Oran-Almeria (Tintoré *et al.*, 1988), à l'ouest par le Déroit de Gibraltar, au Sud par la marge nord-africaine. La marge ibérique se caractérise par une étroite plate-forme (6±4 Km), un talus large et en pente douce (20 à 50 Km de large pour une pente moyenne de 1 à 30). Le glacis est large et la plaine abyssale se trouve à 1400 m de fond

(Carter et al., 1972) alors que le plancher océanique est hérissé de guyots. Le bassin oriental est étiré selon une direction SO-NE entre la « dorsale » Alboran et la marge Nord-Africaine. La profondeur maximale est voisine de 1200 m.

La circulation en mer d'Alboran, et de façon plus générale en Méditerranée Occidentale, est conditionnée par le parcours et la position du jet atlantique, au travers du Détroit de Gibraltar, qui définissent des boucles de circulation anticyclonique et limitées par des fronts géostrophiques tel le front Almeria-Oran à l'Est. Les boucles de circulation anticyclonique engendrent des remontées d'eaux profondes qui induisent une forte productivité primaire de la zone (Fabres et al., 2002). Les apports d'origine fluviale de matière en suspension sont très faibles de par l'irrégularité et la faiblesse du régime de précipitation régnant dans les bassins versants des cours d'eau alimentant la zone, essentiellement sur la péninsule Ibérique. Les apports éoliens en provenance du Sud sont essentiellement d'origine saharienne. Le Bolloch et al. (1995) et Loÿe-Pilot et al. (1996) ont établi que ces apports sahariens se produisent au Printemps et en Automne pour la Méditerranée alors que sur l'Archipel des Açores (Atlantique Nord équatorial) ils sont plus fréquents et se produisent en Été, en Automne et en Hiver (Viana et al., 2002). Les aérosols collectés en 1981 et 1983 identifiés comme sahariens par Grousset et al. (1995) se caractérisent par un rapport $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ de $1,172 \pm 0,018$. Jourel (1998) les définit par un rapport $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ de 1,177 et Alleman & Veron. (1999) par un rapport $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ de $1,187 \pm 0,004$.

2/ Types d'échantillons analysés

Le ^{210}Pb et les isotopes stables du Pb sont analysés dans les réservoirs marins et continentaux du domaine d'Alboran afin de contraindre les apports atmosphériques et leur devenir. Dans le domaine marin, l'analyse porte sur 5 carottes de sédiments collectées dans des zones spécifiques de la mer d'Alboran (fig. 37 - tab. 24), la zone de remontée d'eaux froides de Malaga (carottes Alb-1 et -2) et la zone du front géostrophique Almeria-Oran (Alb-3, -4, -5).

Tableau 24 : Localisation des carottes collectées en Mer d'Alboran

Nom	Zone géographique	localisation		Profondeur (m)
ALB 1	Malaga	04°15'52	36°14'31	962
ALB 2	Malaga	04°17'04	36°00'31	1300
ALB 3	Almeria-Oran	01°32'35	36°39'63	2016
ALB 4	Almeria-Oran	01°35'97	36°13'60	2065
ALB 5	Almeria-Oran	01°32'59	35°55'74	1993

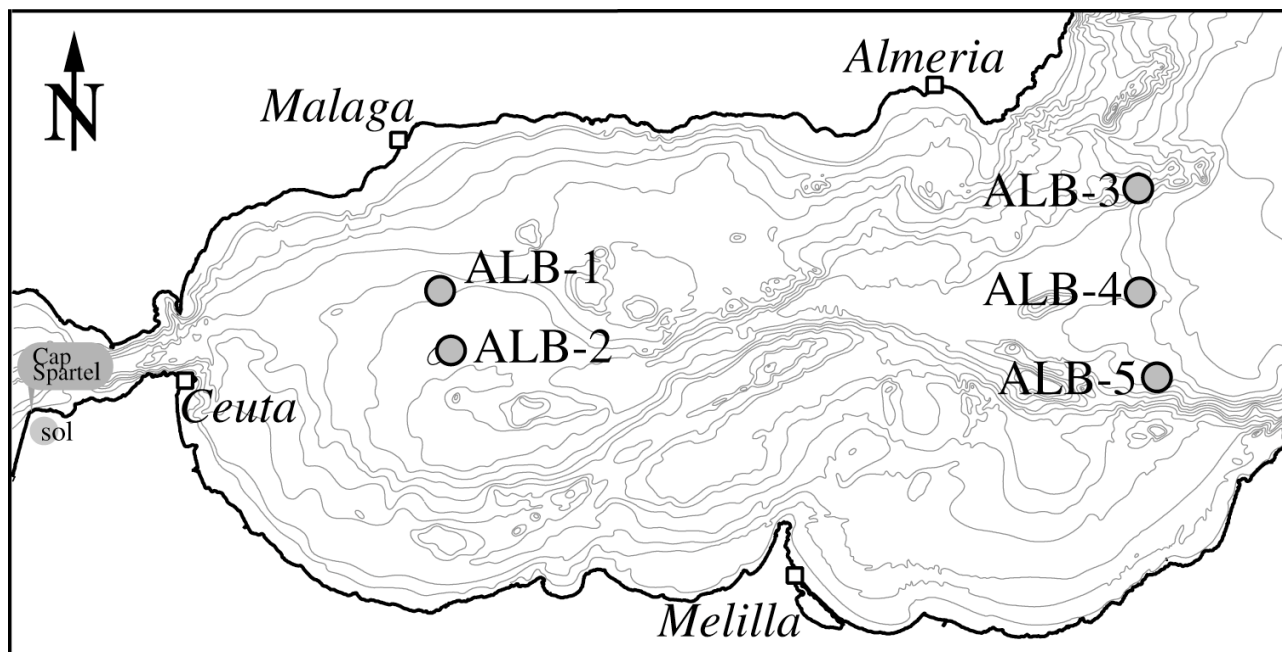


Figure 37 : Localisation des sites d'échantillonnage en mer d'Alboran

Simultanément, des pièges à particules montés sur des lignes de mouillage localisées au même endroit que les carottes ont collectés les particules sédimentaires qui chûtent dans la colonne d'eau dans le cadre d'une manip à haute résolution temporelle de avril à fin mai 1998, partie intégrante du programme MATER. Les pièges étaient déployés à 500 m, 1000 m de profondeur et 30 m au-dessus du fond (mab).

En domaine continental, le sol a été prélevée à proximité de Tanger (fig. 37) afin de connaître la résultante des apports de Pb atmosphérique à l'échelle séculaire. Le compartiment atmosphérique a fait l'objet d'une campagne d'échantillonnage des retombées totales au Cap Spartel (Tanger, Maroc fig. 37) de juin 2001 à février 2002 (Programme ADIOS).

B/ RETOMBÉES ATMOSPHÉRIQUES RÉCENTES AU CAP SPARTEL

Le signal atmosphérique en Alboran a été étudié à partir des aérosols collectées au Cap Spartel et traités par C. Guieu au LOB (Villefranche/mer, France). Chaque échantillon représente le Pb total apporté sur la période de collecte (1 mois). Les inventaires de Pb total ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$; fig. 38) ont été déterminés au LOB alors les isotopes stables du Plomb ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) ont été analysés au CEREGE (fig. 39).

Le flux moyen journalier de Pb total arrivant au Cap Spartel est de $4,38 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ et contribue à un inventaire annuel de $1599 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. Les apports les plus importants ont été enregistrés en décembre 2001.

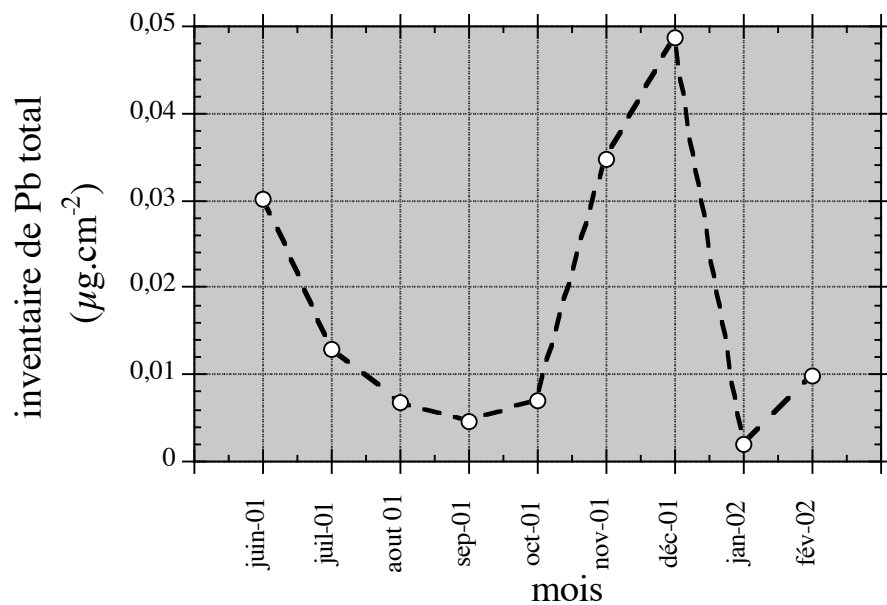


Figure 38 : Inventaires atmosphériques mensuels de Pb total au Cap Spartel (C. Guieu, Com. Pers.)

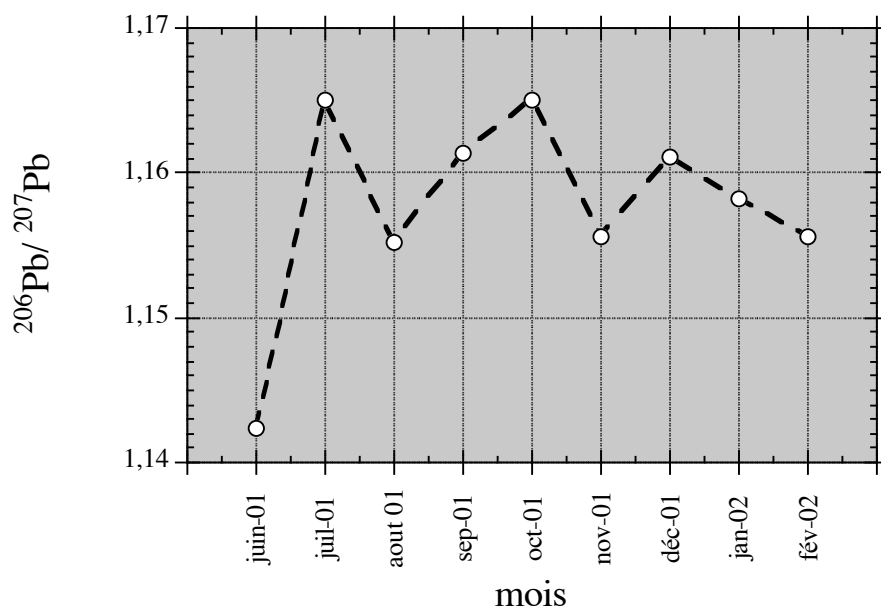


Figure 39 : ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb des retombées atmosphériques de Juin 2001 à Février 2002 au Cap Spartel

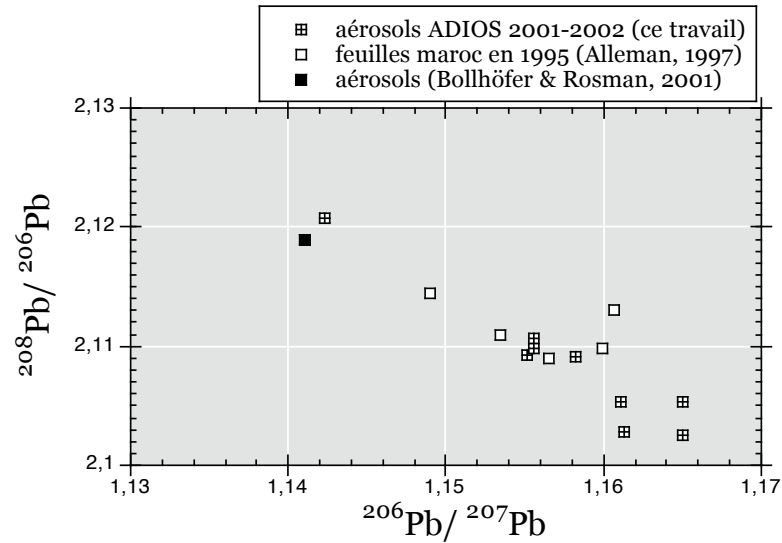


Figure 40 : Compositions isotopiques d'aérosols collectés au Maroc

C/²¹⁰Pb ET Pb DANS LES SOLS RÉGIONAUX

Le sol étudié provient du bassin versant de l'Oued El Hachef situé 30 km au Sud de Tanger. Il a été collecté dans une zone non cultivée et sans végétation, composée de flysch retourné. La détermination des inventaires de ²¹⁰Pbxs et de Pb anthropique permet respectivement de quantifier les apports de matière particulaire, dater ces apports et caractériser la quantité totale de Pb anthropique apporté.

Le profil d'activité de ²¹⁰Pbxs (Bq.kg⁻¹, fig. 41) en profondeur montre une grande variabilité et des valeurs faibles (l'activité de surface qui est maximale est de 12 Bq.kg⁻¹).

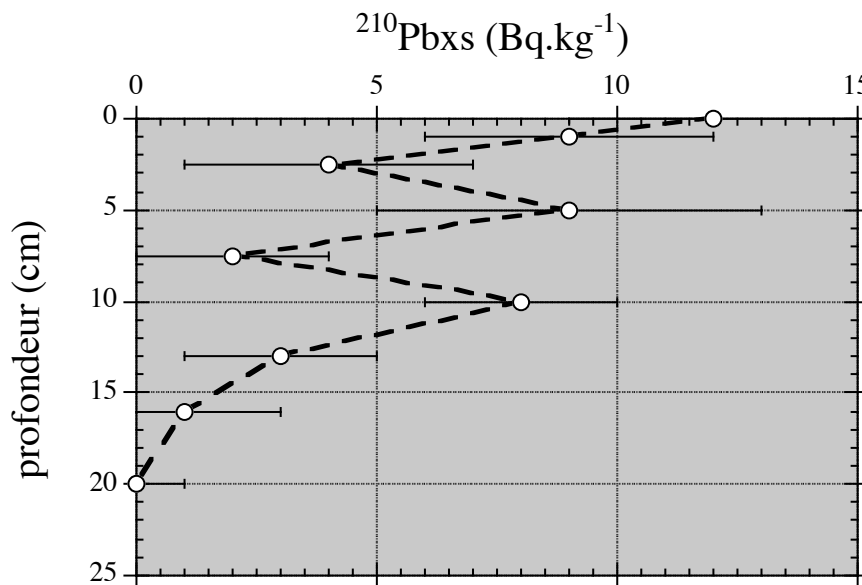


Figure 41 : Activité ²¹⁰Pbxs (Bq.kg⁻¹) dans la carotte de sol

Ces apports de ^{210}Pb se traduisent par un inventaire de $3082 \pm 359 \text{ Bq.m}^{-2}$ similaire à l'inventaire atmosphérique de ^{210}Pb sur le Golfe du Lion (3145 Bq.m^{-2} ; Abassi, 1998 ; Heyraud, 1982 ; Heyraud & Cherry, 1983 ; Hussain et al., 1990 dans le Golfe du Lion). Cependant, la forte variabilité des activités de ^{210}Pb dans les dix premiers centimètres (soit sur la moitié de la carotte) pourrait être synonyme de perturbations dues à l'érosion ou à la re-déposition de matière. Il apparaît que la similitude entre l'inventaire atmosphérique et l'inventaire de ^{210}Pb mesuré n'est que pure coïncidence et que ce sol ne reflète nullement les apports atmosphériques.

Les variations granulométriques entre chaque niveau peuvent être évoquées pour expliquer les oscillations d'activité de ^{210}Pb dans le sol. Cependant, la caractérisation granulométrique des différents niveaux prélevés n'a pas été menée et, du fait du caractère aride de la zone, je persiste à penser que les variations d'activité de ^{210}Pb sont dues à des phénomènes d'érosion et/ou de remise en suspension et de re-déposition.

Les apports de matière ont conduit à l'accumulation de Pb dans les sols (fig. 42) où de faibles concentrations de Pb total ($\mu\text{g.g}^{-1}$) correspondent à des signatures très radiogènes ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de l'ordre de 1,189 à 1,193), tout au long de la carotte.

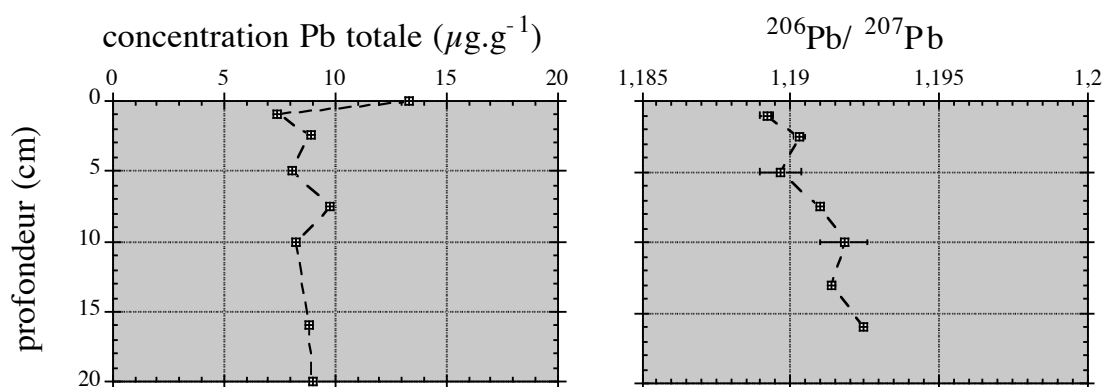


Figure 42 : Isotopes stables du Pb dans la carotte de sol (concentration totale, $\mu\text{g.g}^{-1}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$)

Le profil de ^{210}Pb s'étend jusqu'à 20 cm de profondeur et le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ à cette profondeur correspond à une signature naturelle ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1,19$; Ferrand, 1996). Ainsi, à 20 cm de profondeur, le Pb présent est d'origine détritique. Cette contribution détritique s'élève à $9 \mu\text{g.g}^{-1}$. La forte augmentation en surface des concentrations en Pb est caractéristique d'une alimentation du profil par le haut. L'inventaire de Pb anthropique dans ce sol est de $29 \mu\text{g.cm}^{-2}$ accumulés sur une profondeur de 10 cm. Le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de surface est de $1,189 \pm 0,000$.

D/ LE Pb DANS LE MILIEU MARIN

1/ Dans les sédiments

a) Taux de sédimentation S

Le ^{210}Pb (Bq.kg^{-1}) a été déterminé pour la totalité des carottes par l'équipe de l'Universitat Autònoma de Barcelona (Masque et al., 2003) (fig. 43). Les profils sont plus profonds pour les carottes du bassin ouest que pour les carottes orientales (20 cm contre environ 10 cm) alors que les activités de surface sont toutes du même ordre de grandeur ($355 \pm 92 \text{ Bq.kg}^{-1}$). De ce fait, les inventaires de ^{210}Pb (Bq.cm^{-2}) sont plus élevés dans les carottes ouest (tab. 25).

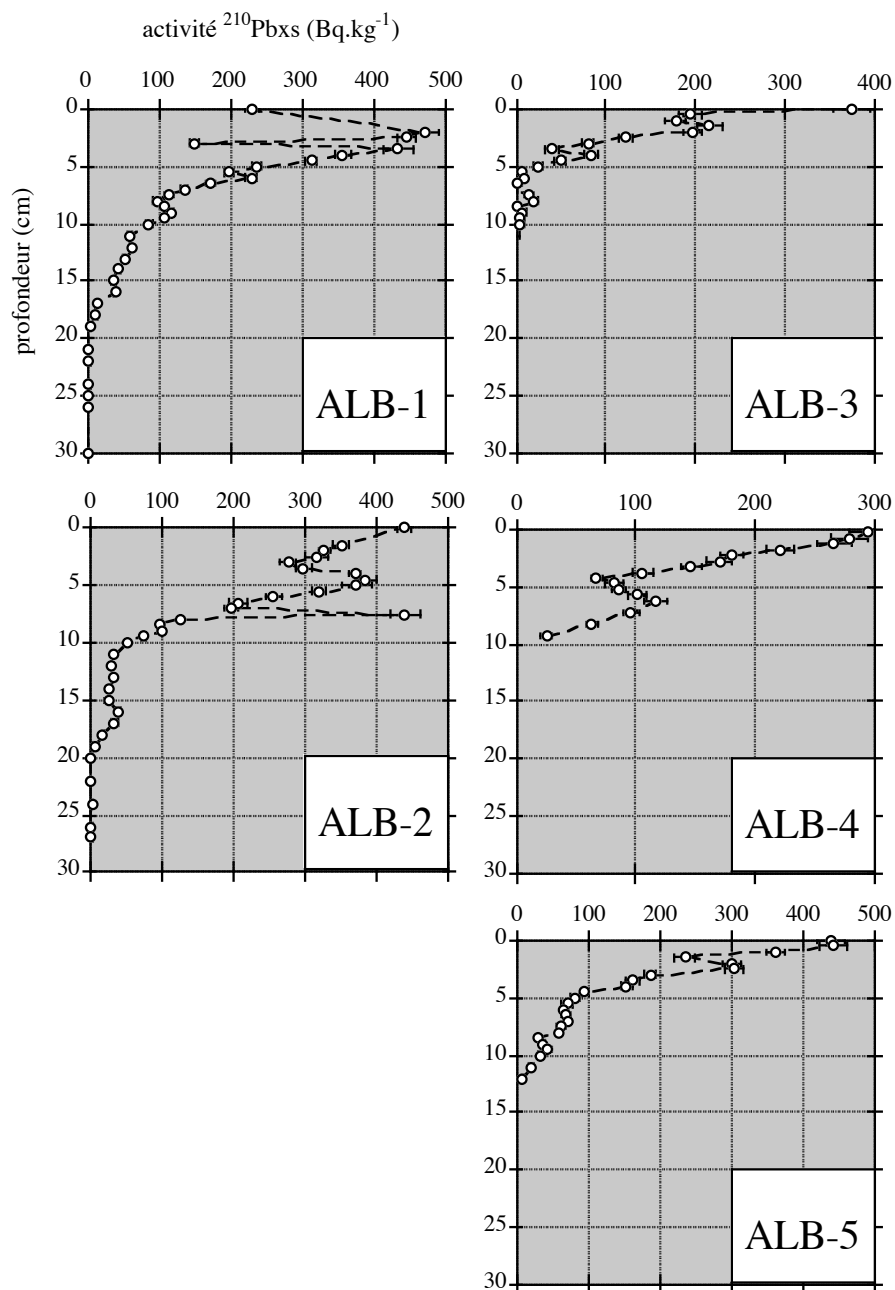


Figure 43 : Activités $^{210}\text{Pbxs}$ (Bq.kg^{-1}) dans le sédiment

Tableau 25 : Inventaires ^{210}Pb (Bq.cm⁻²) et taux de sédimentation (cm.a⁻¹)

carotte	Profondeur (m)	Inventaire ^{210}Pb (Bq.cm ⁻²)	Taux de Sédimentation (cm.a ⁻¹)
ALB 1	962	2,02 ± 0,02	0,30 ± 0,01
ALB 2	1300	2,77 ± 0,03	0,28 ± 0,01
ALB 3	2016	1,04 ± 0,02	0,15 ± 0,02
ALB 4	2065	1,70 ± 0,03	0,18 ± 0,11
ALB 5	1993	1,88 ± 0,03	0,25 ± 0,01

Cette accumulation préférentielle dans la partie ouest est en relation avec des transferts de matière plus importants du fait de la zone de remontées d'eaux profondes de Malaga (Fabres et al., 2002). Les taux de sédimentation linéaires ont été définis par l'application du modèle CRS, qui ne tient pas compte de la bioturbation il s'agit de taux de sédimentation apparents (fig. 44). Dans la partie Ouest de la mer d'Alboran, la sédimentation est contrainte par la topographie très contrastée du plancher océanique (fig. 45 Masque et al., 2003). Le taux de sédimentation dans Alb-1 s'explique par sa situation au milieu d'une terrasse qui retient une partie importante du matériel qui y transite.

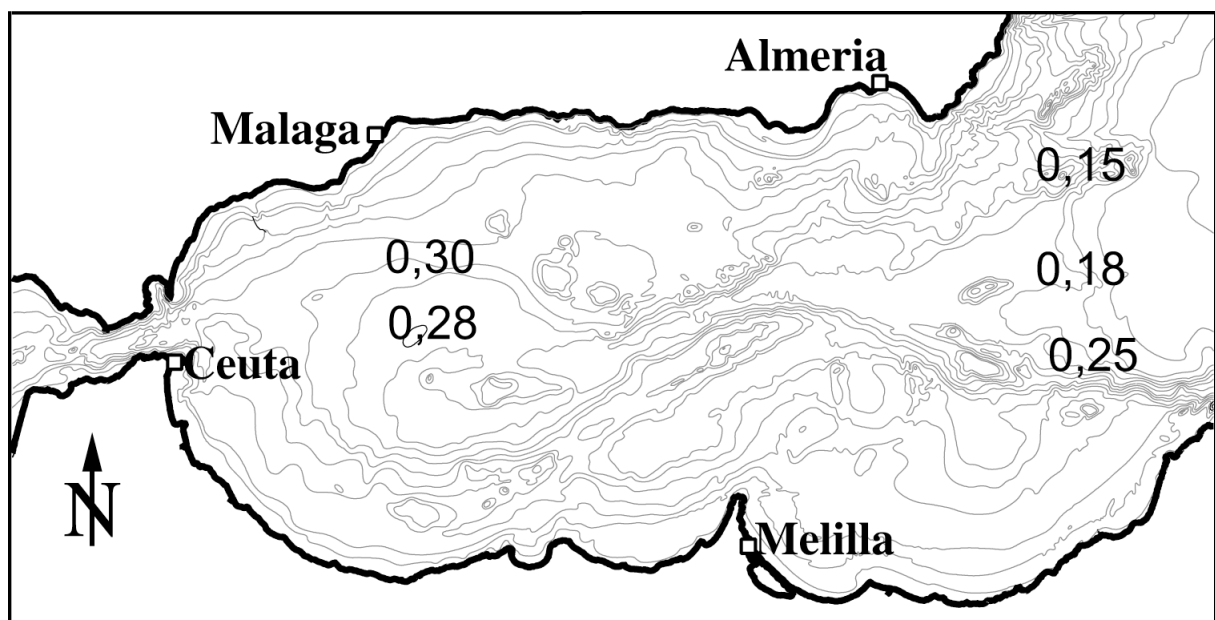


Figure 44 : Taux de sédimentation linéaires apparents (cm.a⁻¹) en Alboran

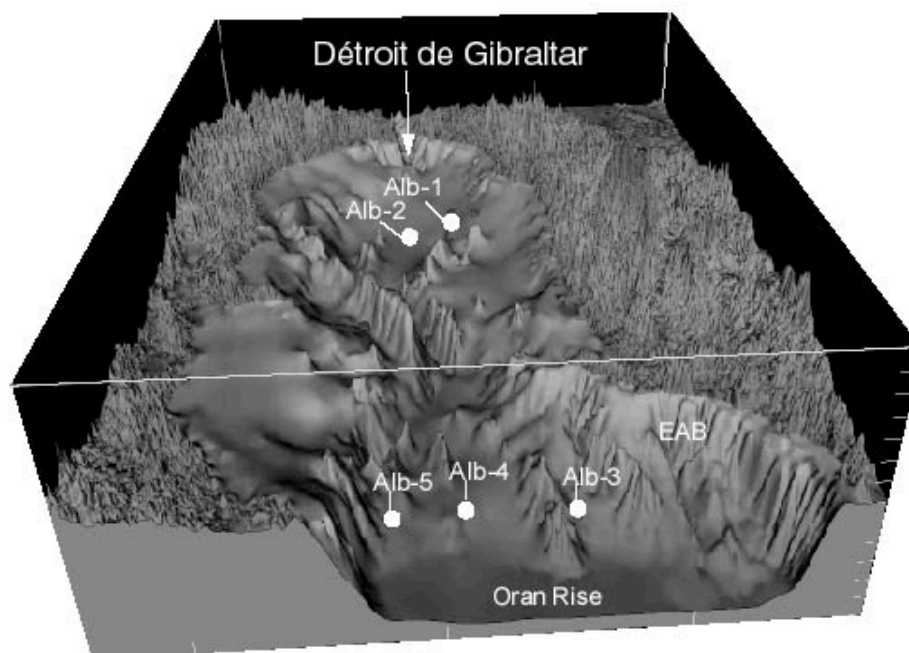


Figure 45 : Représentation 3D de la morphologie du plancher de la mer d'Alboran (Masque et al., 2003)

b) Inventaires de Pb anthropique

Estimés à partir des profils présentés dans les figures 43 et 46, la concentration naturelle de Pb moyenne est de $28 \pm 4 \mu\text{g.g}^{-1}$ (tab. 26), i.e. similaire au Golfe du Lion ($26 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Tableau 26 : Concentration naturelle de Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dans le sédiment de la mer d'Alboran

Concentration naturelle de Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	
ALB-1	~28
ALB-2	~31
ALB-3	22
ALB-4	31
ALB-5	27
	28 ± 4

Cependant, ces contributions détritiques sont sujets à caution. Les forts taux de sédimentation de la zone impliqueraient de les déterminer plus profondément dans le sédiment. Avec des taux de sédimentation respectifs de $0,30$ et $0,28 \text{ cm.a}^{-1}$, l'étude du dernier siècle d'apport pour les carottes ALB-1 et ALB-2 nécessite l'analyse d'environ 30 cm de sédiment. Nos analyses ont porté sur les 20 premiers centimètres de chaque carotte. La valeur de concentration de Pb en pied de carotte est certes la valeur la plus faible de chacun des profils mais le fait de la considérer comme la concentration naturelle de Pb introduit une incertitude sur la détermination des inventaires de Pb anthropiques.

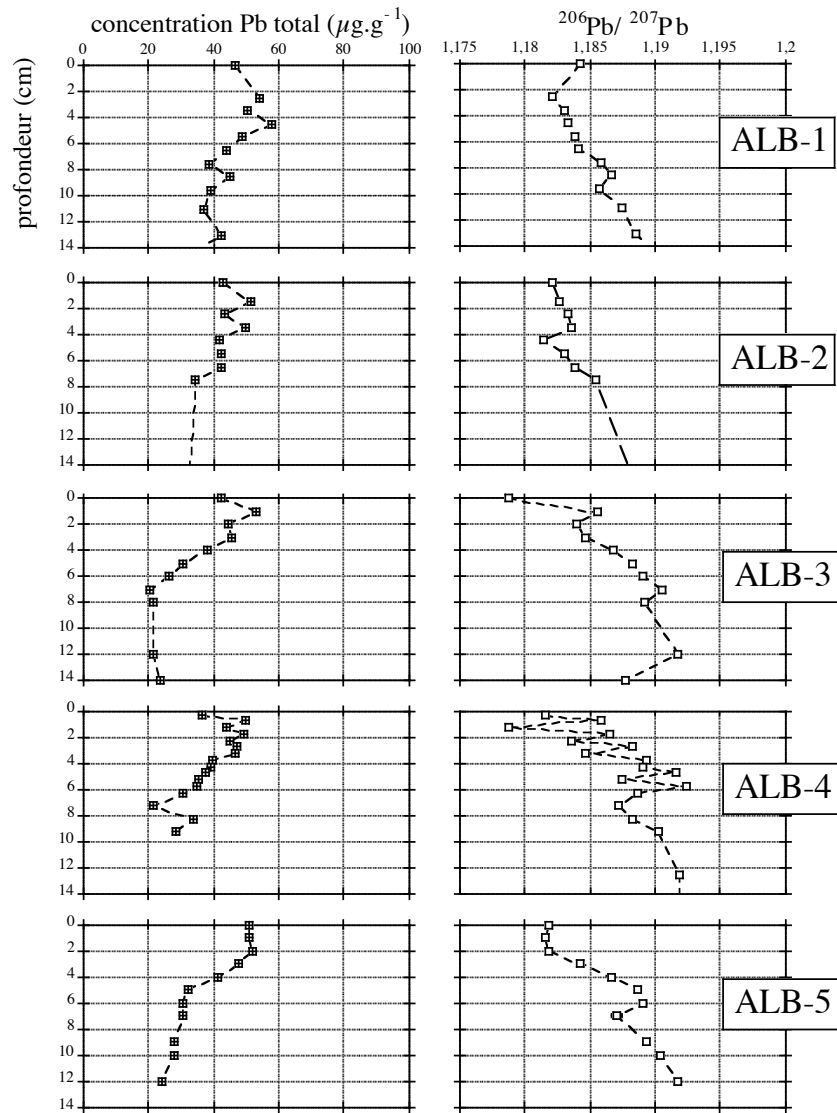


Figure 46 : Pb stable dans le sédiment

L'accumulation de Pb anthropique n'est pas uniforme sur l'ensemble du bassin d'Alboran (fig. 47) et conduit à un inventaire de Pb anthropique moyen de $153 \pm 47 \mu\text{g.cm}^{-2}$ ($88\text{-}204 \mu\text{g.cm}^{-2}$; tab. 27), soit 1,5 fois supérieur à l'inventaire moyen déterminé dans le Golfe du Lion.

Tableau 27 : Inventaires de Pb anthropique ($\mu\text{g.cm}^{-2}$) en Alboran

Inventaire Pb anthropique ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)	
ALB-1	176
ALB-2	88
ALB-3	204
ALB-4	124
ALB-5	175
	153 ± 47

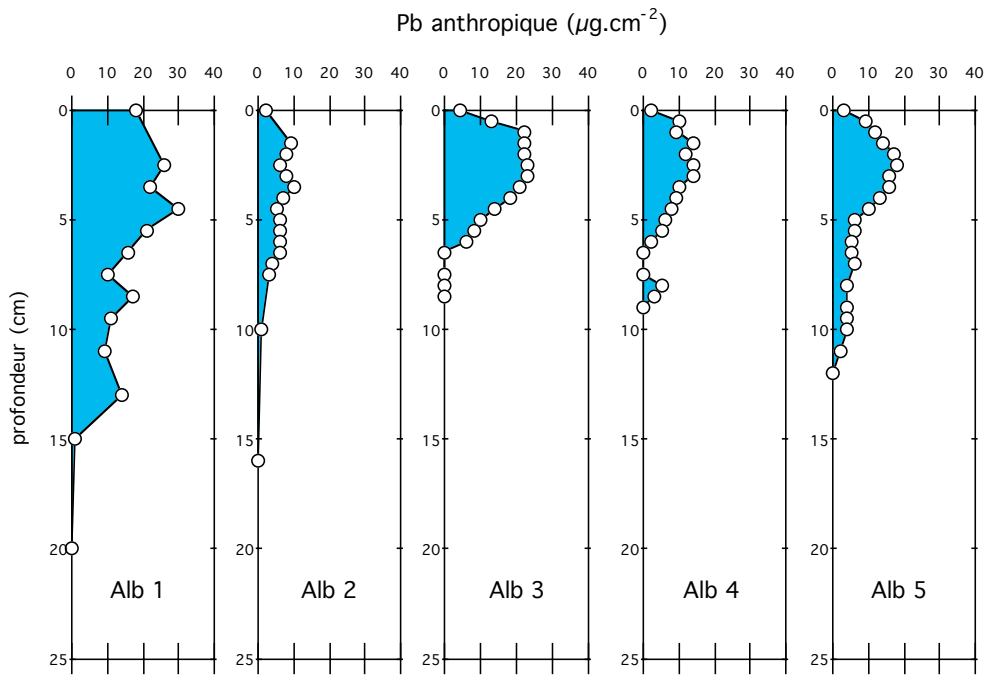


Figure 47 : Accumulation de Pb anthropique ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) dans le sédiment d'Alboran

Ils résultent de la combinaison de phénomènes océanologiques et géochimiques inhérents à la situation du bassin d'Alboran. Pour les carottes Ouest, une forte productivité primaire et un phénomène de « funneling » de la matière particulaire au centre de la boucle anticyclonique occidentale sont responsables de flux verticaux importants (Fabres et al., 2002). Les masses d'eaux concernées par ce phénomène correspondent aux entrées atlantiques. Les eaux superficielles du Golfe de Cadix, au Nord-Ouest du Déroit de Gibraltar, enrichies en métaux dissous par les apports fluviaux des rivières Odiel et Tinto (Elbaz-Poulichet & Leblanc, 1996), contribuent pour 10 à 20% à ce flux (Van Geen et al., 1991 ; Elbaz-Poulichet et al., 2001).

Le flux de métaux à travers le Déroit de Gibraltar augmente d'un facteur 2 à 7 (Van Geen et al., 1997 ; Elbaz-Poulichet et al., 2001). Le scavenging de ces métaux par les particules biogènes et détritiques contribuent à l'enrichissement des sédiments (Lambert et al., 1991). Pour la partie Est, l'influence des masses d'eaux en provenance du Golfe du Lion, et plus largement du domaine méditerranéen de mer ouverte, et la proximité de zones continentales plus anthropisées peuvent être des éléments de réponse pour expliquer des inventaires de Pb anthropiques de ce niveau. Les apports fluviaux sont également en prendre en compte.

2/ Le Pb sur les particules de piège

Les compositions isotopiques ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) et concentration totale de Pb ont été déterminées pour chaque piège des 5 lignes de mouillage (tab. 28).

Tableau 28 : Compositions isotopiques et concentration de Pb des particules sédimentaires

Ligne de mouillage	Profondeur (m)	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Composition moyenne de la matière particulaire sédimentant dans la colonne d'eau	Concentration totale de Pb ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
ALB-1	500	$1,179 \pm 0,001$	$1,179 \pm 0,000$	58 ± 26
	30 mab	$1,179 \pm 0,000$		57 ± 11
ALB-2	500	$1,181 \pm 0,001$	$1,182 \pm 0,001$	57 ± 11
	1000	$1,182 \pm 0,002$		52 ± 5
	30 mab	$1,182 \pm 0,000$		71 ± 39
ALB-3	500	$1,179 \pm 0,000$	$1,180 \pm 0,000$	71
	1000	$1,178 \pm 0,000$		90
	30 mab	$1,181 \pm 0,001$		104 ± 36
ALB-4	500	$1,178 \pm 0,002$	$1,179 \pm 0,002$	97 ± 25
	1000	$1,180 \pm 0,001$		82 ± 3
	30 mab	$1,179 \pm 0,001$		90 ± 9
ALB-5	500	$1,179 \pm 0,001$	$1,179 \pm 0,001$	77 ± 14
	1000	$1,178 \pm 0,000$		35
	30 mab	$1,179 \pm 0,000$		-

Les données brutes de composition et de concentration sont des moyennes (et écarts-types) calculées à partir des compositions et concentrations de 2 à 3 échantillons prélevés à haute fréquence (tous les 3 jours environ) au Printemps (avril-Mai 1998) en mer d'Alboran dans le cadre du programme MATER. Les compositions isotopiques moyennes ont été calculées pour chacune des lignes de mouillage. Au sein d'une même ligne de mouillage, la variabilité de la composition isotopique sur la période de collecte est très faible, puisqu'elle ne représente que 0,2% pour la ligne la plus variable (ALB-4). L'analyse de ces compositions isotopiques ne permet pas de dégager de tendance générale quant à la variabilité spatiale. Les matières particulaires collectées par les lignes ALB-1 et -2 situées de la partie Ouest et -3, -4 et -5, de la partie Est, présentent des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ similaires.

Du point de vue isotopique, la mer d'Alboran apparaît comme une masse d'eau homogène dans son ensemble. La composition moyenne des particules de pièges d'Alboran est de $1,180 \pm 0,001$.

Les compositions isotopiques de surface (500 m de profondeur) varient entre $1,178 \pm 0,002$ (ALB-4) et $1,181 \pm 0,001$ (ALB-2) et sont assez homogènes ($1,179 \pm 0,001$ en moyenne). Ceci laisse à penser que les sources de particules sont identiques.

3/ Transmission du signal isotopique

a) De la colonne d'eau au sédiment

Lorsqu'on compare la composition isotopique des particules collectées à 30 mètres au-dessus du fond et des sédiments de surface (tab. 29), on voit qu'elles sont similaires malgré une tendance du sédiment de surface à être plus radiogénique (en règle générale). On explique ceci par la remise en suspension à l'interface eau-sédiment de matériel détritique qui implique une augmentation du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Le signal sédimentaire est conforme aux apports via les particules sédimentaires transitant dans la colonne d'eau.

Tableau 29 : Compositions isotopiques des particules et du sédiment de surface

site	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de la matière particulaire à 30 mab	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ du sédiment superficiel
ALB-1	$1,179 \pm 0,000$	$1,184 \pm 0,000$
ALB-2	$1,182 \pm 0,000$	$1,182 \pm 0,001$
ALB-3	$1,181 \pm 0,001$	$1,179 \pm 0,000$
ALB-4	$1,179 \pm 0,000$	$1,182 \pm 0,000$
ALB-5	$1,179 \pm 0,000$	$1,182 \pm 0,000$

b) De l'atmosphère au milieu marin

Les retombées atmosphériques et les particules à 500 m de profondeur n'ont pas une composition isotopique similaire ($1,156$ contre $1,179 \pm 0,001$).

Les eaux atlantiques qui pénètrent en Méditerranée ont une composition isotopique de $1,182 \pm 0,001$ (Alleman et al., 2001) et peuvent modifier le signal isotopique dans la colonne d'eau d'Alboran.

En fait, plusieurs hypothèses se présentent à nous pour expliquer le signal isotopique des particules sédimentaires d'Alboran ($1,179 \pm 0,001$). Celui-ci peut découler d'un mélange entre les aérosols d'Alboran et des particules sédimentaires originaires d'Atlantique et pénétrant en Méditerranée via le Détroit de Gibraltar. La part relative de chacune des sources explique alors le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des particules d'Alboran. Une autre possibilité est que nous nous trouvions dans un système de mélange entre un pôle anthropique dit « local », pour le différencier d'un pôle atlantique, et des apports crustaux.

Si on reporte les compositions isotopiques ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) des particules sédimentaires et des sédiments d'Alboran, des aérosols collectés au Cap Spartel et de particules collectées en Atlantique dans le cadre du programme EUMELI (Alleman et al., 2001), il apparaît clairement que les particules sédimentaires, les sédiments d'Alboran et les aérosols du Cap Spartel sont sur une même droite de mélange (fig. 48). Les particules sédimentaires atlantiques, par contre, sont décalées par rapport à cette droite de mélange. L'hypothèse d'un mélange entre pôle local et pôle atlantique issu de particules atlantiques n'est pas vérifiée.

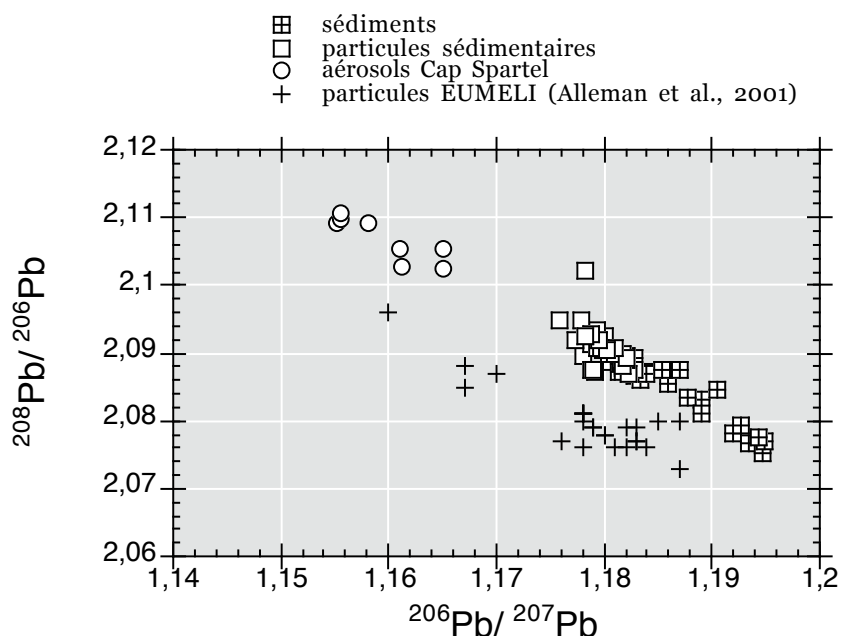


Figure 48 : Composition isotopique des différents matériels d'Alboran et de particules sédimentaires atlantique (Alleman et al., 2001)

La composition isotopique des particules sédimentaires d'Alboran, des sédiments et des aérosols d'Alboran découle d'un mélange entre des apports crustaux et un pôle anthropique méditerranéen que l'on qualifiera de « local » qui reste à déterminer.

(i) Calcul des pôles de mélange

La composition isotopique ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, ...) d'un échantillon est le reflet des contributions respectives des sources de Pb impliquées dans le mélange. Dans le cas des particules sédimentaires de la mer d'Alboran, une équation de mélange binaire basique suffit à expliquer le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{\text{Nat.}} \cdot \square + \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{\text{Ant.}} \cdot (1 - \square) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{\text{Mesuré}}$$

avec \square

- $\left[\begin{array}{c} {}^{206}\text{Pb} \\ {}^{207}\text{Pb} \end{array} \right]_{\text{Nat.}}$, la composition isotopique du pôle détritique
- X, la proportion de Pb naturel dans l'échantillon. (1-X), la proportion de Pb anthropique
- $\left[\begin{array}{c} {}^{206}\text{Pb} \\ {}^{207}\text{Pb} \end{array} \right]_{\text{Ant.}}$, la composition isotopique du pôle anthropique recherché
- $\left[\begin{array}{c} {}^{206}\text{Pb} \\ {}^{207}\text{Pb} \end{array} \right]_{\text{Mesuré}}$, la composition isotopique de l'échantillon.

A l'inverse, en disposant de la composition isotopique de l'échantillon et de l'un des pôles du mélange, il est possible d'estimer le pôle manquant.

❖ Détermination du pôle naturel

La première étape à franchir est de définir avec suffisamment de précision le pôle naturel. Ce dernier est habituellement fixé à partir des niveaux profonds de carottes sédimentaires. Dans notre cas, nous avons vu que la base de nos carottes ne correspond pas forcément aux niveaux pré-anthropiques. Nous avons donc décidé de fixer la composition isotopique du pôle naturel à partir d'une carotte collectée dans le cadre du programme ADIOS (carotte St-B, 06°10.88'E, 39°29.51'N, à 2840 m de profondeur, 31 cm de long). Le ${}^{210}\text{Pb}$ et le rapport ${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$ y ont été mesurés (fig. 49).

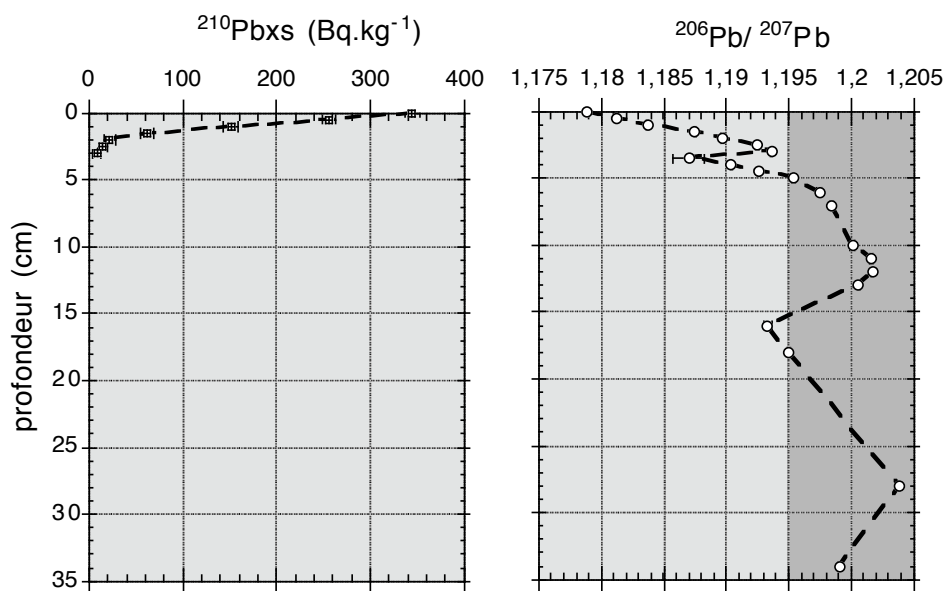


Figure 49 : ${}^{210}\text{Pb}$ (Bq.kg⁻¹) et ${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$ dans la carotte abyssale ADIOS

Le profil de ${}^{210}\text{Pb}$ est très superficiel (dans les 3 premiers centimètres). De plus, cette carotte descend jusqu'à 35 cm de profondeur, ce qui donne accès au sédiment pré-

anthropique. La part naturelle se caractérise par un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de $1,199 \pm 0,003$. N'ayant pas été étudiée du point de vue de la concentration de Pb, la concentration du pôle naturel que nous prenons en compte est la valeur moyenne de la contribution détritique de Pb déterminée dans le sédiment d'Alboran, soit $28 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Le pôle naturel estimé se caractérise par une concentration de Pb de $28 \mu\text{g.g}^{-1}$ et un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de $1,199 \pm 0,003$.

❖ Détermination du pôle anthropique

Les particules à 500 m de profondeur de chaque ligne de mouillage ont fait l'objet de cette détermination (tab. 30). Le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ du pôle anthropique moyen estimé est de $1,150 \pm 0,020$, très proche de la composition isotopique des aérosols collectés au Cap Spartel. La différence de signal isotopique entre l'atmosphère et le sédiment n'est donc pas due à la pénétration des eaux atlantiques mais à des phénomènes au sein de la colonne d'eau d'Alboran qui se produisent entre 500 m de fond et la surface. La matière particulaire de la colonne présente une composition de $1,180 \pm 0,001$ en accord avec le sédiment superficiel alors que les aérosols sont caractérisés par un $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,156.

Cette migration de la signature isotopique vers des valeurs de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ plus élevées, et donc plus empreintes de l'influence détritique, s'expliquent par les phénomènes de funneling qui se produisent au centre des boucles anticycloniques et qui concentrent une grande quantité de matériels particulaires pouvant avoir des origines différentes (Fabres et al., 2003).

Tableau 30 : Pôles de mélange estimés

Ligne	Pôle naturel		Échantillon		Pôle anthropique
	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	[Pb] ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	[Pb] ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
ALB-1	$1,199 \pm 0,003$	28	$1,179 \pm 0,001$	58 ± 26	1,106
ALB-2			$1,181 \pm 0,001$	57 ± 11	1,155
ALB-3			1,179	71	1,160
ALB-4			$1,178 \pm 0,002$	97 ± 25	1,166
ALB-5			$1,179 \pm 0,001$	77 ± 14	1,163

E/ CONCLUSIONS

La mise en œuvre d'une étude exhaustive d'un système est assez rare pour être signalée. Échantillonnés dans le cadre de programmes différents, nous avons étudiés

l'atmosphère, la colonne d'eau, les sédiments marins et les sols du point de vue des concentrations et des compositions isotopiques en Pb.

Collectés sur la période juin 2001- février 2002, les apports atmosphériques de Pb se font sous forme de pics d'intensité qui ont lieu en été, en automne et en hiver. Ces retombées atmosphériques ont une composition isotopique moyenne $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,156.

Dans notre quête d'un intégrateur à long terme des retombées atmosphériques, nous avons analysé une carotte de sol collectée près de l'échantillonnage atmosphérique. Malgré une apparente cohérence avec l'inventaire de ^{210}Pb atmosphérique défini dans le Golfe du Lion, l'aspect perturbé du profil de ^{210}Pb démontre que cette carotte ne permet pas l'étude des retombées atmosphériques.

En domaine marin, et malgré un tissu industriel et urbain moins dense sur ces bordures, la mer d'Alboran présente un état de contamination par le Pb plus élevé. L'inventaire moyen de Pb anthropique relevé dans les sédiments profonds s'élève à $153\ \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit 1,5 fois supérieur à celui calculé dans le Golfe du Lion. Les forts taux de sédimentation (liés aux forts flux verticaux présents dans la zone - Fabrés et al., 2003) et la pénétration via le Détroit de Gibraltar de masses d'eaux formées dans le Golfe de Cadix enrichies en métaux dissous (Elbaz-Poulichet & Leblanc, 1996) expliquent un tel niveau de contamination. L'étude approfondie de la composition isotopique des particules sédimentaires met en avant l'homogénéité des compositions isotopiques sur l'ensemble de la colonne d'eau et de la mer d'Alboran (avec un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ moyen de $1,180 \pm 0,001$).

Il en ressort également que les compositions isotopiques des particules sédimentaires et des sédiments découlent d'un mélange à deux pôles entre un pôle naturel détritique ($1,199 \pm 0,003$) et un pôle anthropique recalculé de $1,150 \pm 0,020$, proche de la composition des retombées atmosphériques (1,156).

Du fait de l'homogénéité de la composition isotopique tout au long de la colonne d'eau, il est aisé de conclure que le sédiment profond de la zone est susceptible d'avoir intégré fidèlement le signal atmosphérique sur une longue période.

VII/ CONCLUSIONS GENERALES

L'objectif de ce travail était d'identifier le type d'enregistreur environnemental susceptible de restituer le signal atmosphérique sur une longue période temporelle afin d'étudier les retombées de Pb au cours du dernier siècle. Comme les campagnes de mesures atmosphériques directes ne permettent pas de raisonner à une telle échelle (intégration du signal sur 6 mois à un an seulement), le sédiment apparaît comme le support idoine pour ce genre d'étude. La validité du sédiment en tant qu'enregistreur fiable des retombées atmosphériques a été prouvée en définissant le signal atmosphérique à partir de carotte de sol puis en établissant la chronologie des apports par l'utilisation d'un modèle biodiffusif couplant ^{210}Pb et Pb stable et comparant leur évolution temporelle avec les émissions anthropiques de la zone.

Pour ce faire, des analyses concernant le ^{210}Pb , ^{137}Cs , ^{239}Pu , ^{240}Pu et les isotopes stables du plomb ont été menées sur différents types de matériels et de supports afin d'identifier les sources et l'intensité des apports dans l'atmosphère, les sols et le sédiment du Golfe du Lion et de la mer d'Alboran. Le Golfe du Lion et la mer d'Alboran ont été choisis comme sites d'études car les connaissances sur le transfert de matières et la sédimentation dans ces zones ne sont certes pas exhaustives mais suffisamment consistantes pour permettre une contrainte efficace de leurs systèmes environnementaux respectifs.

Dans le Golfe du Lion, le signal atmosphérique actuel mesuré sur une période de 14 mois consiste en un apport annuel de $12410 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ de Pb total caractérisé par un $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,172. Dans le sol de la même zone (carotte CER-1) pour lequel l'origine atmosphérique des apports est prouvée grâce à une étude multitraceur, l'intégration des apports atmosphériques sur 100 ans donne un inventaire de $99 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'origine atmosphérique des apports est d'autant plus évidente que le matériel de surface présente la même composition isotopique que les retombées atmosphériques actuelles (1,177 contre 1,172). Dans le sédiment de la marge continentale du Golfe du Lion, les inventaires de Pb anthropique varient autour de $110 \pm 7 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, similaires à la quantité de Pb apportée via l'atmosphère. Il y a similitude entre les apports atmosphériques et la quantité de Pb anthropique accumulée dans le sédiment. Les études antérieures sur la zone (Ferrand, 1996 ; Marin, 1998) ont abouti à des inventaires de Pb anthropique dans le sédiment du même ordre de grandeur.

Même si le sédiment du Golfe du Lion apparaît ici comme un bon intégrateur des apports atmosphériques, une quantification plus précise des retombées atmosphériques de Pb à l'échelle du siècle est souhaitable pour confirmer cet aspect-ci.

Cette accumulation est le résultat de phases successives d'apports de Pb anthropique dont nous avons établi la chronologie. De 1900 à 1972-1975, les apports augmentent plus ou moins linéairement (selon les carottes) puis diminuent jusqu'à l'actuel, en accord avec les émissions anthropiques dans la zone quantifiées par Ferrand (1996).

La détermination des taux de sédimentation sur la marge continentale du Golfe et leur intégration dans une gamme de données plus large a permis de caractériser la sédimentation sur la zone et de remettre en question quelques hypothèses quant aux zones préférentielles de dépôt. En effet, la zone préférentielle de dépôt à mi-pente mise en avant par Buscail et al. (1997) et Sanchez-Cabeza et al. (1999) n'apparaît pas lorsqu'on prend en compte la totalité des données. Nous montrons également que les taux de sédimentation sont similaires dans les canyons et dans les zones d'interfluves, contrairement à ce qui avait été énoncé par Masque et al. (1999) et Kato et al. (2003) pour la marge continentale de Barcelone et la Baie de Sagami (Japon). *A contrario* des canyons de la marge de Barcelone et de la Baie de Sagami, les canyons du Golfe du Lion s'apparentent donc à des conduits par lesquels transite la matière particulaire qui sédimente dans des zones plus profondes (preuve en est les flux de particules plus forts dans les canyons ; Monaco et al., 1990 ; Durrieu de Madron et al., 1999).

Malgré des contextes géographiques, climatiques et météorologiques différents, notre objectif premier était de mener la même étude dans le domaine d'Alboran. Cependant, l'absence de données en amont, i.e. concernant les émissions anthropiques (sources et intensité) dans les pays limitrophes et les retombées atmosphériques, ne permet pas de valoriser une étape de modélisation de l'accumulation du Pb anthropique. Nous ne pourrions en aucun cas calibrer le résultat de notre modélisation et nous assurer de sa véracité.

De plus, l'étude du sol marocain en parallèle avec les retombés atmosphériques exclut la possibilité d'utiliser cet enregistrement comme intégrateur des apports atmosphériques.

Dans le milieu marin, nous avons mis en évidence une accumulation sédimentaire de Pb anthropique élevée ($153 \pm 47 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$), en rapport avec les eaux entrantes en Méditerranée par le Détroit de Gibraltar et chargées en métaux dissous et les conditions hydrodynamiques existant en Alboran, et une composition isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$

commune à l'ensemble des particules sédimentaires collectées sur la zone ($1,180 \pm 0,001$) et quelle que soit leur profondeur de collecte.

L'étude isotopique des particules du milieu marin (particules sédimentaires et sédiments) a permis d'estimer un terme source responsable de la contamination en Pb du milieu caractérisé par un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de $1,150 \pm 0,020$. Cette composition se rapproche de la composition des retombées atmosphériques collectées au Cap Spartel (1,156) et amène à penser que le compartiment atmosphérique dans cette zone est fortement anthropisé. D'autre part, même si le signal isotopique est homogène de 500 m de fond jusqu'à l'interface eau-sédiment et le sédiment superficiel, la différence entre le signal atmosphérique et le signal sédimentaire permet de conclure que le sédiment de la mer d'Alboran ne peut servir de support à l'étude des retombées atmosphériques de Pb sur la zone à l'échelle séculaire.

Dans la perspective de mener une telle expérience dans d'autres zones du globe, il est essentiel de connaître avec précision les limites du système, c'est-à-dire les sources potentielles (intensités et composition isotopique de chacune d'elles si il y en a plusieurs), les retombées atmosphériques (essentiellement leur composition isotopique) sur le site et l'intégration des apports au milieu à l'échelle de temps que l'on souhaite étudier. L'absence de telles données ne permet pas de mener de façon satisfaisante une étude temporelle des retombées atmosphériques sur le long terme. Si, toutefois, l'étude se fait, il résidera toujours une grande part d'incertitude.

BIBLIOGRAPHIE

- AARKROG A., DAHLGAARD H., NILSSON K. (1984). Studies of plutonium and americium at Thule, Greenland. *Health Phys.*, **46**, 29-44
- ABASSI A. (1998). *Contribution à l'étude des transferts particuliers sur la marge continentale du Golfe du Lion (Méditerranée Nord Occidentale). Utilisation de deux traceurs radioactifs : le Pb-210 et le Po-210*. Thèse de doctorat, Université de Perpignan, PERPIGNAN, 153 pp
- ABASSI A., RADAKOVITCH O., HEUSSNER S., MONACO A. (1999). Budget and residence time of ^{210}Pb along the Gulf of Lions continental slope (Northwestern Mediterranean Sea). *Radioprotection*, **32**, C22, 155-159
- ALLEMAN L. (1997). *Apports des isotopes stables du plomb au suivi des traces métalliques en Méditerranée et en Atlantique Nord*. Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille III, Aix-Marseille, 260 pp
- ALLEMAN L.Y. & A. J. VERON. (1999). Invasion of the abyssal North Atlantic by modern anthropogenic lead. *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 10, 1477-1480
- ALLEMAN L.Y., HAMELIN B., VERON A.J., MIQUEL J.C., HEUSSNER S. (2000). Lead sources and transfer in the coastal Mediterranean: evidence from stable lead isotopes in marine particles. *Deep Sea Res. II*, **47**, 2257-2279
- ALLEMAN L.Y., CHURCH T., VERON A.J., KIM G., HAMELIN B., FLEGAL A.R. (2001). Isotopic evidence of contaminant lead in the South Atlantic troposphere and surface waters. *Deep Sea Res. II*, **48**, 2811-2827
- ALFONSO S., GROUSSET F., MASSÉ L., TASTET J. P. (2001). A European lead isotopes signal record from 6000 to 30 years BP in coastal marshes (SW France). *Atm. Env.*, **35**, 3595-3605
- ALOISI J-C., MILLOT C., MONACO A., PAUC H. (1979). Dynamique des suspensions et mécanismes sédimentogénétiques sur le plateau continental du Golfe du Lion. *C. R. Acad. Sci.*, **289**, 879-882
- ALOISI J-C. & MONACO A. (1980). Étude des structures sédimentaires dans les milieux deltaïques (Rhône). Apport à la connaissance des conditions de sédimentation et de diagénèse. *C. R. Acad. Sci.*, **290**, 159-162
- APPLEBY P. G. & OLDFIELD F. (1983). The assessment of ^{210}Pb data from sites with varying sediment accumulation rates. *Hydrobiologia*, **103**, 29-35
- BACON M. P., SPENCER D. W., BREWER P. G. (1976). $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ and $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ disequilibria in sea water and suspended particulate matter. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **32**, 277-296
- BACON M. P., BELASTOCK R. A., BOTHNER M. (1994). ^{210}Pb balances and implications for particle transport on the continental shelf, U. S. Middle Atlantic Bight. *Deep Sea Res. II*, **2/3**, 511-535
- BENNINGER L. K. (1978). ^{210}Pb balance in Long Island Sound. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1165-1174
- BENNINGER L. K., LEWIS D., TUREKIAN, K. K. (1975). *The use of natural ^{210}Pb as a heavy metal tracer in the river estuarine system*. Marine chemistry in the coastal environment. Am. Chem. Soc. Symp. Ser., Church T. M. (Ed.), **18**, 202-210

- BENOÎT G. & HESMOND H. F. (1990). ^{210}Po and ^{210}Pb remobilization from lake sediments in relation to iron and manganese cycling. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1224-1234
- BINFORD M. W. & BRENNER M. (1986). Dilution of ^{210}Pb by organic sedimentation in lakes at different trophic states, and application to studies of sediment–water interactions. *Limnol. Oceanogr.*, **31**, 584-595
- BISCAYE P. E. & ANDERSON R. F. (1994). Fluxes of particulate matter on the slope of the Southern Middle Atlantic Bight : SEEP II. *Deep Sea Research II*, **41**, 459-509
- BISHOP J. K. B., EDMOND J. M., KETTEN D. R., BACON M. P., SILKER W. B. (1977). The chemistry, biology, and vertical flux of particulate matter from the upper 400 m of the Equatorial Atlantic Ocean. *Deep Sea Res.*, **24**, 511-548
- BOLLHÖFER A. & K. J. R. ROSMAN (2000). Isotopic source signatures for atmospheric lead in the North Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **11**, 1727-1740
- BOUDREAU B. P. (1994). Is burial velocity a master parameter for bioturbation? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 4, 1243-1249
- BOUDREAU B. P. (1998). Mean mixed layer depth of sediments – the wherefore and the why. *Limnol. Oceanogr.*, **43**, 524-526
- BOUSTRON C., CANDELONE J. P., HONG S. (1994). Past and present changes in the large scale tropospheric cycles of lead and other heavy metals as documented in Antarctic and Greenland snow and ice – a review. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 15, 3217-3235
- BRECKER W. S. & PENG T. H. (1982). *Tracers in the sea*. Lamont-Doherty Geological Observatory, New York, 690 pp
- BUESSELER K. O. & HAVELSSON J. E. (1987). The mass spectrometric determination of fallout Pu-239 and Pu-240 in marine samples. *J. Environ. Radioactivity*, **5**, 425-444
- BUESSELER K. O. & SHOLKOVITZ E. R. (1987). The geochemistry of fallout plutonium in the North Atlantic. II. $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratio and their significance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 2623-2637
- BUSCAIL R., AMBATSIAI P., MONACO A., BERNAT M. (1997). ^{210}Pb , manganese and carbon : indicators of focusing processes on the Northwestern Mediterranean continental margin. *Mar. Geol.*, **137**, 271-286
- CARPENTER R., BENNETT J. T., PETERSON M. L. (1981). ^{210}Pb activities in and fluxes to the sediments of the Washington continental slope and shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1155-1172
- CARTER T. G., FLANAGAN J. P., JONES C. R., MARCHANT F. L., MURCHINSON R. R., REBMAN J. H., SYLVESTER J. C., WHITNEY J. C. (1972). *A new bathymetric chart and physiography of the Mediterranean Sea*. The Mediterranean Sea – a natural sedimentation laboratory. Stanley (Ed.), Hutchinson & Ross Inc., Stroudsburg, PA, 1-24
- CHANTON J. P., MARTENS C.S., KIPPHUT G. W. (1983). Lead-210 sediment geochronology in changing coastal environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1791-1807
- CHARMASSON S. (1998). *Cycle du combustible nucléaire et milieu marin – Devenir des effluents rhodaniens en Méditerranée et des déchets immergés en Atlantique Nord-Est*. Thèse de doctorat, Université de la Méditerranée, AIX-MARSEILLE
- CHOPPIN G. R. (1991). Redox speciation of plutonium in natural waters. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **147**, 109-116
- CHOPPIN G. R. & A. MORGENSTERN (2001). *Distribution and movement of environmental plutonium*. Radioactivity in the Environment-I. Plutonium in the Environment. Kudo A. (Ed.). Elsevier, Amsterdam, 139-158

- CHOW T. J., SNYDER C., EARL J. (1975). *Isotopic ratios of lead as pollutant source indicators*. J. Proc. IAEA-SM-191/14, 95-108, VIENNA
- CINQUE P. (2002). *Modélisation numérique de la trace des contaminants dans le sédiment*. DESS, Université de Toulon et du Var, TOULON, 58 pp
- COCHRAN J. K., MC KIBBIN-VAUGHAN T., DORNBLASER M. M., HIRSCHBERG D., LIVINGSTON H. D., BUESSELER K. O. (1990). Pb-210 scavenging in the North Atlantic and North Pacific Oceans. *Earth Planet. Sci. Let.*, **97**, 332-352
- COCHRAN J. K. (1992). *The oceanic chemistry of the uranium and thorium time-series nuclides*. A Uranium-Series Disequilibrium – Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences. Ivanovich M. & Harmon R. S. (Eds.). Oxford University Press, 334-395
- COSSON R. P., AMIARD J. C., AMIARD-TRIQUET C. (1988). Trace elements in little egrets and flamingos of Camargue, France. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, **15**, 107-116
- COURP T. & MONACO A. (1990). Sediment dispersal and accumulation on the continental margin of the Gulf of Lions : sedimentary budget. *Cont. Shelf Res.*, **9-11**, 1063-1087
- CRAIG H., KRISHNAWASMI S., SOMAYAJULU B. L. K. (1973). ^{210}Pb - ^{226}Ra : radioactive disequilibrium in the deep sea. *Earth Planet. Sci. Let.*, **17**, 295-305
- DARCHEN J. (1974). Eléments climatologiques concernant les côtes de la France métropolitaine. *Monographie N°93 de la météorologie Nationale*
- DESCHAMPS P. (1998). *Modélisation des profils ($^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) dans les sédiments estuariens et marins : application au système du S^t Laurent*. Maîtrise Sci. Terre, UQAM, Montréal.
- DAVIS J. M. & SVENSGAARD D. J. (1987). Lead and child development. *Nature*, **329**, 297-300
- DIAZ-HERNANDEZ J. L. & MIRANDA-HERNANDEZ J. M. (1997). Tasas de deposicion de polvo atmosferico en una area semiarida del entorno mediterraneo occidental. *Estud. Geol.*, **53**, 211-220 (en espagnol)
- DUCE R.A., HOFFMAN G. L., RAY B. L., FLETCHER I. S., WALLACE G. T., FASHING J. L., PIOTROWICZ S. R., WALSH P. R., HOFFMAN E. J., MILLER J.M., HEFFTER J. L. (1976). *Trace metals in the marine atmosphere : sources and fluxes*. Marine Pollutant Transfert. Windom H. & Duce R. (Eds.), Health & Co, Lexington (MA), USA, 77-119
- DUFF M. C. (2001). *Speciation and transformation of sorbed Pu on geologic material : wet chemical and spectroscopic observations*. Radioactivity in the Environment-I. Plutonium in the Environment. Kudo A. (Ed.). Elsevier, Amsterdam, 139-158
- DUFFA C. (2001). *Repartition du plutonium et de l'americium dans l'environnement terrestre de la basse vallée du Rhône*. Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille III, AIX-MARSEILLE, 179 pp
- DUFFA C., RENAUD C., CALMET D. (2001). Activités de ^{238}Pu et $^{239+240}\text{Pu}$ dans les sols cultivés de la basse vallée du Rhône, C. R. Acad. Sci., **332**, 275-281
- DURRIEU DE MADRON X., NYFFELER F., GODET C. H. (1990). Hydrographic structure and nepheloid spatial distribution in the Gulf of Lions continental margin. *Cont. Shelf Res.*, **10**, 915-929
- DURRIEU DE MADRON X. & PANOUSSE M. (1996). Transport de matière en suspension sur le plateau continental du Golfe du Lion – situation estivale et hivernale. C. R. Acad. Sci., **322**, 1061-1070

- DURRIEU DE MADRON X., ABASSI A., HEUSSNER S., MONACO A., ALOISI J-C., RADAKOVITCH O., GIRESSE P., BUSCAIL R., KERHERVE P. (1999). Particulate matter and organic carbon budgets for the Gulf of Lions (NW Mediterranean). *Oceanol. Acta*, **23**, 6, 717-730
- DYER F. M., THOMSON J., CROUDACE I. W., COX R., WADSWORTH R. A. (2002). Record of change in saltmarshes : a radiochronological study of three Westerhelde (SW Netherlands) marshes. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 854-861
- ELBAZ-POULICHET F. (1988). *Apports fluviaux et estuariens de plomb, cadmium et cuivre aux océans – comparaison avec l'apport atmosphérique*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, PARIS, 288 pp
- ELBAZ-POULICHET F., HOLLINGER P., HUANG H. W., MARTIN J. M. (1984). Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde Estuary, France. *Nature*, **308**, 409-414
- ELBAZ-POULICHET F. & LEBLANC J. M. (1996). Transfert des métaux d'une province minière à l'Océan par les fleuves acides (Rio Tinto, Espagne). *C. R. Acad. Sci. IIIa*, **332**, 1047-1052
- ELBAZ-POULICHET F., BRAUMGARDT C., ACHTERBERG E., MORLEY N. H., COSSA D., BECKERS J. M., NOMERANGE P., CRUZADO A., LEBLANC M. (2001). Metal biogeochemistry in the Tinto-Odiel Rivers (Southern Spain) and in the Gulf of Cadiz : a synthesis of the results of TOROS project. *Cont. Shelf Res.*, **21**, 18-19
- ELBAZ-POULICHET F., MORLEY N. H., BECKERS J. M., NOMERANGE P. (2001). Dissolved metals fluxes through the Strait of Gibraltar – The influence of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). *Mar. Chem.*, **3-4**, 193-213
- EL DAOUSHY F. (1988). *The Pb-210 global cycle : dating and tracing applications*. A low-level measurements and their applications to environmental radioactivity.
- FABRES J., CALAFAT A., SANCHEZ-VIDAL A., CANALS M., HEUSSNER S. (2002). Composition and spatio-temporal variability of particles fluxes in the Western Alboran Gyre, Mediterranean Sea. *J. Mar. Syst.*, **33-34**, 431-456
- FEICHTER J., BROST R. A., HEIMANN M. (1991). Three-dimensional modelling of the concentration and deposition of Pb-210 aerosols. *J. Geophys. Res.*, **96**, 22447-22460
- FERRAND J-L. (1996). *Étude isotopique du cycle géochimique du plomb anthropique et naturel en milieu marin et côtier*. Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille III, AIX-MARSEILLE, 215 pp
- FERRAND J-L., HAMELIN B., MONACO A. (1999). Isotopic tracing of anthropogenic Pb inventories and sedimentary fluxes in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). *Cont. Shelf Res.*, **19**, 23-47
- FIEUX M. (1974). *Formation d'eau dense sur le plateau continental du Golfe du Lion*. Colloque International du CNRS sur la formation des eaux océaniques profondes, **215**, 165-189
- FLAMENT P. (1985). *Les métaux traces associés aux aérosols atmosphériques : apports au littoral Nord-Pas-de-Calais*. Thèse de doctorat, Université de Lille, LILLE, 133pp
- FLAMENT P., BERTHO M. L., DEBOUDT K., VÉRON A., PUSKARIC E. (2002). European isotopic signatures for lead in atmospheric aerosols : a source appointment based upon ²⁰⁶Pb/ ²⁰⁷Pb ratios. *Sci. Tot. Env.*, **296**, 35-57
- FLEXAS M. M., DURRIEU DE MADRON X., GARCIA M. A., CANALS M., ARNAU P. (2002). Flow variability in the Gulf of Lions during the MATER HFF experiment (March–May 1997). *J. Mar. Syst.*, **33-34**, 197-214

- FOWLER D., SMITH R. I., LEITH I. D., CROSSBY A., MOURNE R. W., BRANFORD D. W., MOGGHARDAN M. (1998). Quantify fine scale variability in pollutant deposition in complex terrain using ^{210}Pb inventories in soil. *Wat. Air Soil Poll.*, **105**, 459-470
- FOWLER D., SKIBA U., NEMITZ E., CHOUDEBAR F., BRANFORD D., DONOVAN R., ROWLAND P. Measuring aerosol and heavy metal deposition on urban woodland and grass using inventories of ^{210}Pb in soils. *Wat. Air Soil Poll.* (soumis)
- FUKUDA K. & TSUNOGAI S. (1975). Lead-210 in precipitation in Japan and its implication for the transport of continental aerosols across the ocean. *Tellus*, **7**, 514-521
- GILLETTE D. A., BLIFFORD I. H., FENSTER C. R. (1972). Measurements of the aerosols size distribution and vertical fluxes of aerosols on land subject to wind erosion. *J. Applied Meteorology*, **11**, 977-987
- GRAUSTEIN W. C. & TUREKIAN K. K. (1989). The effects of forests and topography on the deposition of sub-micrometer aerosols measured by Pb-210 and Cesium-137. *Agricultural Forest Meteorology*, **47**, 199-220
- GRIMALDI F., BASCOU H., VIALA A. (1993). Action du Comité Marseille-Provence de l'APPA en matière d'étude des polluants métalliques de l'atmosphère. *Poll. Atmos.*, **139**, 98-103
- GROUSSET F. E., QUÉTEL C. R., THOMAS B., BUAT-MÉNARD P., DONARD O. F., BUCHER A. (1994). Transient Pb isotopic signature in western European atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1605-1608
- GROUSSET F. E., QUÉTEL C. R., THOMAS B., DONARD O. F., LAMBERT C. E., GUILLARD F., MONACO A. (1995). Anthropogenic vs. Lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sc, Sn, Zn) in water column particles : northwestern Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, **48**, 29-1-130
- GUBULA C. P., ENGSTROM D. R., WHITE J. R. (1990). Effects of iron cycling on ^{210}Pb dating of sediments in an Aridondack lake, USA. *Can. J. Fisheries Aquatic Sci.*, **47**, 1821-1829
- GUIEU C., CHESTER R., NIMMO M., MARTIN J.-M., GUERZONI S., NICOLAS E., MATEU J., KEYSE S. (1997). Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. *Deep Sea Res. II*, **44**, 655-674
- HAMELIN B., GROUSSET F., SHOLKOVITZ E. R. (1990). Pb isotopes in surficial pelagic sediments from the North Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 37-47
- HARLEY J. H. (1980). Plutonium in the Environment – A review. *Japan J. Radiat. Res.*, **23**, 83-104
- HENDERSON G. M. & MAIER-RIEMER E. (2002). Advection and removal of ^{210}Pb and stable isotopes in the oceans : a general circulation model study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 2, 257-272
- HENRY F., AMARA R., COURCOT L., LACOUTURE D, BERTHO M-D. (2004). Heavy metals in four fish species from the French coast of the English Channel and Southern Bight of the North Sea. *Env. International*, **30**, 5, 675-683
- HENSEL P. F., DAY J. W., PONT D., DAY J. N. (1998). Short term sedimentation dynamics in the Rhône River Delta : the importance of riverine pulsing. *Estuaries*, **21**, 1, 52-65
- HEUSSNER S., RATTI J. & CARBONNE J. (1990). The PPS3 time-series sediment trap and the trap sample processing techniques used during the ECOMARGE experiment. *Cont. Shelf Res.*, **10**, 943-958
- HEYRAUD M. (1982). *Contribution à l'étude du Polonium-210 et du Plomb-210 dans les organismes marins et leur environnement*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, PARIS VI, 144 pp

- HEYRAUD M. & CHERRY R. D. (1983). Correlation of ^{210}Pb and ^{210}Po enrichments with sea surface microlayer with neuston biomass. *Cont. Shelf Res.* **1**, 3, 283-293
- HUSSAIN N., CHURCH T., HEYRAUD M., FOWLER S., HEUSSNER S., MONACO A., BISCAYE P., ANDERSON F. (1990). Systematic of radon daughters (^{210}Pb - ^{210}Po)-Atmospheric fallout to coastal regions. *ESO Transaction*, **73**, 72
- JOURNEL B. (1998). *Apports atmosphériques de métaux en mer Ligure : caractérisation géochimique et devenir dans la colonne d'eau (site Dyfamed)*. Thèse de Doctorat, Université Aix-Marseille III, AIX-MARSEILLE, 303 pp.
- KATO Y., KITAZATO H., SHIMANAGA M., NAKATSURA T., SHIYAMA Y., MASUZAWA T. (2003). ^{210}Pb and ^{137}Cs in sediments from Sagami Bay, Japan : sedimentation rates and inventories. *Progress in Oceanography*, **57**, 77-95
- KEENEY-KENNICUTT W. L. & J. W. MORSE (1984). The interaction of $\text{Np}(\text{V})\text{O}^{+2}$ with common mineral surfaces in dilute aqueous solutions and seawater. *Mar. Chem.*, **15**, 133-150
- KEENEY-KENNICUTT W. L. & MORSE J. W. (1985). The redox chemistry of $\text{Pu}(\text{V})\text{O}^{+2}$ interaction with common mineral surfaces in dilute aqueous solutions and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 12, 2577-2588
- KELLER G. & SCHÜLTZ M. (1988). Radon exhalation from the soil. *Radiation Protection Dosimetry*, **24**, 1/4, 43-46
- KELLEY J. M., BOND L. A., BEASLEY T. M. (1998). *Inventory and composition of Pu isotopes and ^{237}Np in soils*. International Symposium on Marine Pollution. IAEA (Ed.), SM 354/108, MONACO, 208 pp
- KERSHAW P. J., SAMPSON K. E., MCCARTHY W., SCOTT R. D. (1995). The measurement of isotopic composition of plutonium in the Irish Sea sediment by mass spectrometry. *J. Radioanal. Nuc. Chem.*, **198**, 113-124
- KOMOURA K., SAKANOUÉ M., YAMAMOTO M. (1984). Determination of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratio in environmental samples based on the measurement of Lx/g-ray activity ratio. *Health Phys.*, **46**, 1213-1219
- KRISHNASWAMI S., LAL D., MARTIN J. M. & MEYBECK M. (1971). Geochronology of lake sediments. *Earth and Planet. Sci. Let.*, **11**, 407-414
- KRITZ M. A. & RANCHER T. (1980). Circulation of Na, Br and Cl in the tropical marine atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **85**, 1633-1639
- LAKIND J. S., WILKINS A. A., BERLIN C. M. (2004). Environmental chemicals in human milk : a review of levels, infant exposures and health, and guidance for future research. *Toxicol. Applied Pharmacol.*, **198**, 2, 184-208
- LAL D. (1980). Comments on some aspects of the particulate transports in the oceans. *Earth Planet. Sci. Let.*, **49**, 520-527
- LAMBERT C.E., JEHANNO C., SILVERBERG N., BRUN-COTTAN J. C., CHESSELET R. (1981). Log-normal distribution of suspended particles in the Open Ocean. *J. Mar. Res.*, **39**, 77-98
- LAMBERT C. E., VÉRON A., BUAT-MÉNARD P., HEYRAUD M., GROUSSET F., SIMPSON W. (1991). The role of large biogenic particles in the transport of atmospheric pollutant Pb down to North Atlantic sediments. *Oceanol. Acta*, **14**, 67-76
- LEE J.A. & TALLIS J. H. (1973). Regional and historical aspects of lead pollution in Britain. *Nature*, **245**, 216-218
- LEBOLLOCH O. & GUERZONI S. (1995). Acid and alkaline deposition in precipitation of the Western coast of Sardinia, Central Mediterranean (40°N, 8°E). *Water Air Soil Poll.*, **85**, 2155-2160

- LOÏE-PILOT M. D. & MARTIN J. M. (1996). *Saharan dust input to the Western Mediterranean an eleven years record*. The impact of desert dust across the Mediterranean. Guerzoni S. & R. Chester (Eds.). Kluwer, Dordrecht, 191-200
- MAHARA Y. & KUDO A. (2001). *Plutonium mobility and its fate in soil and sediment environments*. *Radioactivity in the Environment- I. Plutonium in the Environment*. Kudo A. (Ed.). Elsevier, Amsterdam, 347-362
- MARIN B. (1998). *Répartition et fractionnement géochimique des éléments traces dans les sédiments marins. Application à la marge continentale du Golfe du Lion (Méditerranée Nord-Ouest, France)*. Thèse de doctorat, Université de Perpignan, PERPIGNAN, 392 pp
- MARING H., SETTLE D. M., BUAT-MÉNARD P., DULAC F., PATTERSON C. (1987). Stable lead isotope tracers of air mass trajectories in the Mediterranean region. *Nature*, **330**, 154-156
- MASQUE P. (1999). *Estudi del comportament del ^{210}Pb i el ^{210}Po en el mar catalanoBalear i el seu us com a radiotraçadors*. Thèse de doctorat, Universitat Autònoma de Barcelona, BARCELONE, 270 pp
- MASQUE P., SANCHEZ-CABEZA J. A., BRUACH J. M., PALACIOS E., CANALS M. (2002). Balance and residence times of ^{210}Pb and ^{210}Po in surface waters of the Northwestern Mediterranean Sea. *Cont. Shelf Res.*, **22**, 2127-2146
- MASQUE P., FABRES J., CANALS M., SANCHEZ-VIDAL A., CACHO I., CALAFAT A. M., BRUACH J. M. (2003). Accumulation rates of major constituent of hemipelagic sediments in the deep Alboran Sea : a centennial perspective of sedimentary dynamics. *Mar. Geol.*, **193**, 3-4, 207-233
- MATISCOFF G & ROBBINS J.A. (1987). A model for biological mixing of sediments. *J. Geolog. Educ.*, **35**, 144-149
- MAUVIEL A., NGUYEN H. Y., CHESSELET R., SIBUET M., YOKOYAMA Y., AUFFRET G. (1982). Études des variations des taux de bioturbation par la spectrométrie gamme non destructive (GeHP) dans 3 zones sédimentaires de l'Atlantique Nord à 2000 m et à plus de 4000 m de profondeur. *Bull. Inst. Géol. Bassin Aquitaine*, **31**, 257-274
- MIELKE H. W., BERRY K. J., MIELKE P. W., POWER E. T., GONZALES C. R. (in press). Multimetal accumulation as a factor in learning achievement within various New Orleans elementary school communities. *Environ. Res.*
- MIGON C. (1988). *Étude de l'apport atmosphérique en métaux traces et sels nutritifs en milieu côtier méditerranéen implications biogéochimiques*. Thèse de doctorat, Université de Nice, NICE, 217 pp
- MIGON C., ALLEMAN L., LEBLOND N., NICOLAS E. (1993). Evolution of atmospheric lead over the Northwestern Mediterranean between 1986 and 1992. *Atm. Env.*, **27A**, 14, 2161-2167
- MIGON C., JOURDAN E., NICOLAS E., GENTILI B. (1994). Effects of reduced lead fuel consumption on atmospheric behaviour. *Chemosphere*, **28**, 1, 139-144
- MILLOT C. (1990). The Gulf of Lions' hydrodynamics. *Cont. Shelf Res.*, **10**, 885-894
- MONACO A., BISCAYE P., SOYER J., POCKLINGTON R., HEUSSNER S. (1990). Particle fluxes and ecosystem response on a continental margin the 1985-1988 Mediterranean ECOMARGE experiment. *Cont. Shelf Res.*, **10**, 9-11, 809-839
- MONNA F., AIUPPA A., VARRICA D., DARGARRA C. (1999). Pb isotope compositions in lichens and aerosols from Eastern Sicily : insights into the regional impact of volcanoes on the environment. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2517-2533

- MOORE H. E., POET S. E., MARTELL E.A., WILKENNING L. (1974). Origin of Rn-222 and its Long-lived daughters in air of Hawaii. *J. Geophys. Res.*, **79**, 5019-5024
- MUKAI H., FUKUTA N., FUJII T., AMB Y., SAKAMOTO K., HASHIMOTO Y. (1993). Characterization of sources of lead in the urban air of Asia using ratios of stable lead isotopes. *Env. Sci. Technol.*, **27**, 1347-135
- MURAMATSU Y., RÜHM W., YOSHIDA S., TAGAMI K., UCHIDA S., WIRTH E. (2000). Concentrations of ^{239}Pu and ^{240}Pu and their isotopic ratios determined by ICP-MS in soils collected from the Chernobyl 30 Km zone. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2913-2917
- MURAMATSU Y., YOSHIDA S., TAGAMI K., UCHIDE S. & RÜHM W. (2001). *ICP-MS analysis of environmental plutonium. Plutonium in the environment—Proceedings of the second invited symposium, November 9-12, 1999, Osaka, JAPAN*, A. Kudo (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 447 pp
- MURCHIE S. L. (1985). ^{210}Pb dating and the recent geologic history of Crystal Bay, lake Minnetoka, Minnesota. *Limnol. Oceanog.*, **30**, 1154-1170
- MUROZUMI M., CHOW T. T., PATTERSON C. C. (1969). Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dust and sea salts in Greenland and Antarctic snow strates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1247-1249
- NASH K. L., CLEVELAND J. M., REES J. F. (1988). Speciation patterns actinides in natural waters—a laboratory investigation. *J. Environ. Radioactivity*, **7**, 2, 131-157
- NEVISSI A. E. (1985). Measurements of ^{210}Pb atmospheric fluxes in the Pacific Northwest. *Health Physics*, **48**, 169-175
- NICOLAS E. (1993). Evolution of Cd, Pb, Zn concentrations in Ligurian sea since 1983. *Ann. Inst. Oceanog.*, **69**, 1, 119-122
- NICOLAS E., RUIZ-PINO D., BUAT-MENARD P., BETHOUX P. (1994). Abrupt decrease of lead concentration in the Mediterranean sea—a response to antipollution policy. *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 19, 2119-2122
- NG A. & PATTERSON C. C. (1982). Change of lead and barium with time in California offshore basin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2307-2321
- NOËL M. H. (1996). *Le plutonium comme traceur du transfert et de l'accumulation des apports particuliers du Rhône en Méditerranée Nord occidentale*. Thèse de Doctorat, Université Paris XII, PARIS
- NOZAKI Y., DEMASTER D. J., LEWIS D. M., TUREKIAN K. K. (1978). Atmospheric ^{210}Pb fluxes determined from soils profiles. *J. Geophys. Res.*, **83**, 4047-4051
- NOZAKI Y., TUREKIAN K. K., VON DAMM K. (1980). ^{210}Pb in GEOSECS profiles from the north Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **49**, 391-400
- NRIAGU J. P. (1979). Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, **279**, 409-411
- NRIAGU J. O. & PACYNA J. M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, **333**, 134-139
- OLIER J.P., VIDAL J.P., STROEBEL R. (1990). Surveillance du Pb particulaire atmosphérique en sites urbains. *Poll. Atm.*, **Janv.-Mars**, 31-37
- OLLIVIER P. (2001). *Composition chimique et bilans de transferts particulaires et dissous du Rhône à la Méditerranée : variabilité au cours d'un épisode de crue*. DEA Université d'Aix-Marseille III, AIX-MARSEILLE, 31 pp
- OUGHTON D. H., FIFIELD L. K., DAY J. P., CRESSWELL R. C., SKIPPERUD L., SABU B. (1999). Determination of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios in Kara Sea and Nova Zemlya sediment using Accelerator Mass Spectrometry. Symposium on Marine Pollution. IAEA (Ed.), SM 354, VIENNA, 123-128

- PACYNA J. M. (1984). Estimations of atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atm. Env.*, **18**, 41-50
- PAIN D. J., AMIARD-TRIQUET C., SYLVESTRE C. (1992). Tissue lead concentrations and shot ingestion in nine species of water birds from the Camargue (France). *Ecotoxicol. Environ. Safety*, **24**, 217-223
- PENNINGTON W., CAMBREY R. S., EAKINS J. & HARKNESS J. (1976). Radionuclide dating of the recent sediments of Blelham Tarn. *Freshwater Bio.*, **6**, 317-331
- PEREIRA P. RIBEIRO R., GONCALVES F. (2004). Scalp hair analysis as a tool in assessing human exposure to heavy metals (S. Domingos Mine, Portugal). *Sci. Tot. Env.*, **327**, 1-3, 81-92
- PETIT D. (1974). ^{210}Pb et isotopes stables du plomb dans les sédiments lacustres. *Earth Planet. Sci. Let.*, **23**, 199-205
- PETIT D., MENESSIER J. P., LAMBERTS L. (1980). Stable lead isotopes in pond sediment as tracers of past and present atmospheric lead pollution in Belgium. *Atm. Env.*, **186**, 1189-1193
- PIRRONE N., COSTA P., PACYNA J. M. (1995). Past current and projected atmospheric emissions of trace elements in the Mediterranean region. *Water Sci. Technol.*, **39**, 12, 1-7
- PONT D. (1997). Les débits du Rhône à proximité de son embouchure : données récentes (1994-1995). *Revue de Géographie de Lyon*, **72**, 23-33
- RADAKOVITCH O. (1995). *Étude 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 de Lion (NW Méditerranée)*. Thèse de doctorat, Université de Perpignan, PERPIGNAN, 187 pp
- RADAKOVITCH O., CHERRY R. D., HEYRAUD M., HEUSSNER S. (1998). Unusual $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ ratios in the surface waters of the Gulf Of Lions. *Oceanol. Acta*, **21**, 3, 459-468
- RADAKOVITCH O., SANCHEZ-CABEZA J. A., ABASSI A., MASQUE P., HEUSSNER S. (2003). Meso and small-scale variations of ^{210}Pb fluxes on the Northwestern Mediterranean continental margins. *Cont. Shelf. Res.*, **23**, 693-715.
- REMOUDAKI E., BERGAMETTI G., BUAT-MÉNARD P. (1991). Temporal variability of atmospheric lead concentrations and fluxes over the Mediterranean Sea. *J. Geophys. Res.*, **96**, D1, 1043-1055
- RIDAME C., GUIEU C., LOÏYE-PILOT M. D. (1999). Trend in normal atmospheric deposition fluxes of aluminium, iron and trace metals in the Northwestern Mediterranean over the last decade (1985-1997). *J. Geophys. Res.*, **104**, D23, 30217-30138
- ROBBINS J. A. (1978). *Geochemical and geophysical applications of radioactive lead*. A biochemistry of lead in the Environment. Nriagu J. O. (Ed.), Elsevier Scientific, Amsterdam, Pays-Bas, 285-293
- ROBBINS J. A. & EDGINGTON D. N. (1975). Determination of recent sedimentation rates in lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 285-304
- ROBBINS J. A., EDGINGTON D. N. & KEMP L. W. (1978). Comparative Lead-210, Cesium-137 and pollen geochronologies of recent sedimentation lakes Erie and Ontario. *Quaternary Res.*, **10**, 256-258
- ROBBINS J.A. & HERCHE L. R. (1993). Models and uncertainty in ^{210}Pb dating of sediments. *Verh. Intern. Verein. Limnol.*, **25**, 217-222
- ROSKILL REPORT (1996). *The economics of lead*. Roskill Information Services Ltd, LONDON, England, 260 pp
- SANCHEZ A. L., MURRAY S. W., SIBLEY T. H. (1985). The adsorption of plutonium-IV and plutonium-V on goëthite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 11, 2297-2307

- SANCHEZ A. L., GASTAUD J., HOLM E., ROOS P. (1994). Distribution of Pu and its oxidation states in Framvaren and Hellvik Fjords, Norway. *J. Environ. Radioactivity*, **22**, 205-217
- SANCHEZ-CABEZA J. A., MASQUE P., MERINO J., ANI I., BRUACH J. M., ABASSI A., RADAKOVITCH O., HEUSSNER S., ALOÏSI J. C., ARNAUD M., ROZET M., FRIGNANI M. (1996). *Radiotracers in the North Balearic Basin*. EUROMARGE FINAL REPORT, MAST II Program, Synthesis of Scientific Results. Canal M., Casamor J. L., Cacho I., Calafat A. M., Monaco A. (Eds.), EU, 149-168
- SANCHEZ-CABEZA J. A., MASQUE P., MIR J., MARTINEZ-ALONSO M., ESTEVE I. (1999). ^{210}Pb in a microbial mat from the Northwestern Mediterranean Sea area (Ebro River Delta) : ^{210}Pb atmospheric flux and mat growth rates. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3711-3715
- SANCHEZ-CABEZA J. A., ANI-RIGOLTA I. & MASQUE P. (2000). Some considerations of the ^{210}Pb constant rate of supply (CRS) dating model. *Limnol. Oceanogr.*, **45**, 4, 990-995
- SCHAULE B. K. & PATTERSON C. C. (1981). Lead concentration in the North East Pacific : evidence for global anthropogenic perturbations. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **54**, 97-116
- SCHAULE B. K. & PATTERSON C. C. (1983). *Perturbation of the natural lead depth profile in the Sargasso Sea by industrial trace*. Trace metals in seawater. Wong C. S., Boyle E., Bruland K. W. (Eds.). Plenum Press, New York, USA, 497-504
- SCHELL W. R. (1977). Concentrations, physico-chemical states and mean residence times of Pb-210 and Po-210 in marine and estuarine waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1019-1031
- SCHELL W. R., TOBUI M. I., MASEY C. D. (1989). Evaluation of trace metal deposition history and potential element mobility in selected cores from peat and wetland ecosystems. *Sci. Tot. Env.*, **87/88**, 19-42
- SCHELLER C., WIELUND E., SANTSCHI P. H., STUM M., LUECK A., BOLLHADLER S., BEER J., BONANI G., HOFMAN H. J., SUTER M., WOLFI W. (1991). A multitracer study of radionuclides in lake Zurich, Switzerland - I. Comparisons of atmospheric and sedimentary fluxes of ^7Be , ^{10}Be , ^{210}Pb , ^{210}Po and ^{137}Cs . *J. Geophys. Res.*, **96**, 17051-17065
- SCHUMACHER M., DOMINGO J. L., GARRETA J. (2004). Health risks for the population living in neighbourhood. *Environ. Res.*, **95**, 2, 198-206
- SETTLE D. M. & PATTERSON C. C. (1982). Magnitudes and sources of precipitation and dry deposition of industrial and natural leads to the North Pacific at Eniwetak. *J. Geophys. Res.*, **87**, 8857-8869
- SHIRAHATA H., ELIAS R. W., PATTERSON C. C., KOIDE K. (1980). Chronological variations in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote subalpine pond. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 149-162
- SHOTYK W., CHEBURKIN A. K., APPLEBY P. G., FANKHAUSER A., KRAMERS J. D. (1996). Two thousands years of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **145**, E1-E7
- SHOTYK W. (2002). The chronology of anthropogenic atmospheric Pb deposition recorded by peat cores in three minerogenic peat deposits from Switzerland. *Sci. Tot. Env.*, **292**, 19-31
- SILVERBERG N., NGUYEN H. V., DELIBRIAS G., KOIDE M., SUNDBY B., YOKOYAMA Y., CHESSELET R. (1986). Radionuclides profiles sedimentation rates and bioturbation in modern sediments of the Laurentian Trough, Gulf of St. Lawrence. *Oceanol. Acta*, **9**, 3, 285-290

- SMITH J. N. (2001). Why should believe ^{210}Pb sediment geochronologies ? *J. Environ. Radioactivity*, **55**, 121-123
- SMITH C. R. & C. RABOUILLE (2002). What controls the mixed-layer depth in deep-sea sediments? the importance of POC flux. *Limnol. Oceanogr.*, **47**, 418-426
- SOMAYAJULU B. K. L. & CRAIG H. (1976). Particulate and soluble Pb-210 activities in the deep sea. *Earth Planet. Sci. Let.*, **32**, 268-276
- SOMMERFIELD C. K. & NITTROUER C. A. (1999). Modern accumulation rate and a sediment budget for the Eel shelf : a flood-dominated depositional environment. *Mar. Geol.*, **154**, 1-4, 227-241
- STURGES W. T. & BARRIE L. A. (1989). Stable lead isotope ratios in Arctic soils : evidence for the origin of Arctic air pollution. *Atm. Env.*, **23**, 11, 2513-2519
- SUGAI S. F., ALPERIN M. J., REEBURGH W. J. (1994). ^{137}Cs immobility in Skan Bay sediments : a ten-year ^{210}Pb and ^{137}Cs time series. *Mar. Geol.*, **116**, 351-372
- SUN S.S. (1980). Lead isotopic study of young volcanic rock from mid-ocean ridges , ocean islands and island arc. *Phil. Trans. R. Soc. London*, **297**, 409-445
- TAMASI G. & R. CINI. (2004). Heavy metals in drinking waters from Mount Amiata (Tuscany, Italy). Possible risks from arsenic for public health in the province of Sienna. *Sci. Tot. Env.*, **327**, 1-3, 41-51
- TAYLOR A. E. (1955). *Advanced calculus*. Ginn & co (Eds.), BOSTON, USA, 786 pp
- TAYLOR D. M. (2001). *Environmental plutonium-creation of the universe to twenty-first century mankind*. Radioactivity in the Environment-I. Plutonium in the Environment. Kudo A. (Ed.). Elsevier, Amsterdam, 1-14
- THUNUS V. (1996). *Modélisation à meso-échelle de l'hydrodynamique et du transport en milieu marin semi ouvert – Application au Golfe du Lion*. Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, NEUCHÂTEL, 200 pp
- TINTORÉ J., LaViolette P. E., BADÉ I., CRUZADO A. (1988). A study of an intense density front in the Eastern Alboran Sea: the Almeria-Oran front. *J. Phys. Oceanog.*, **18**, 1384-1397
- TRIPATHI R. M., RAGLUMATH R., SASTRY V. N., KRISHNAMOORTHY T. M. (1999). Daily intake of heavy metals by infants through milk and milk products. *Sci. Tot. Env.*, **227**, 229-235
- TUREKIAN K. K. & COCHRAN J. K. (1981). ^{210}Pb in surface air at Eniwetak and the Asian dust flux to the Pacific. *Nature*, **292**, 522-524
- TUREKIAN K.K., NOZAKI Y., BENNINGER L. K. (1977). Geochemistry of atmospheric radon and radon products. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **5**, 227-255
- TUREKIAN K. K., BENNINGER L. K., DION E. D. (1983). ^7Be and ^{210}Pb total deposition fluxes at New Haven, Conn. and at Bermuda. *J. Geophys. Res.*, **88**, C9, 5411-5415
- VAN DE VELDE K., BOUTRON C., FERRARI C., BELLOMI T., BARBANTE C., RUDNEV S., BOLSHOV M. (1998). Seasonal variations of heavy metals in the 1960s Alpine ice : source vs meteorological factors. *Earth Planet. Sci. Let.*, **164**, 521-533
- VAN GEEN A., BOYLE E. A., MOORE W. S. (1991). Trace metals enrichment in waters of the Gulf of Cadiz, Spain. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2173-2191
- VAN GEEN A., ROSENER P., BOYLE E. A. (1997). Entrainment of trace metal-enriched Atlantic Shelf waters in the inflow to the Mediterranean Sea. *Nature*, **331**, 423-426

- VÉRON A., LAMBERT C. E., ISLEY A., LINET P., GROUSSET F. (1987). Evidence of recent lead pollution in deep north east Atlantic sediments. *Nature*, **326**, 278-281
- VÉRON A., FLAMENT P., BERTHO M. L., ALLEMAN L., FLEGAL R., HAMELIN B. (1999). Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atm. Env.*, **33**, 3377-3388
- VIANA M., QUEROL X., ALASTUEY A., CUEVAS E., RODRIGUEZ S. (2002). Influence of African dust on the level of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network. *Atm. Env.*, **36**, 38, 5861-5875
- WARNEKE T., CROUDACE I. W., WARWICK P. E., REX N. T. (2002). A new ground-level fallout record of uranium and plutonium isotopes for northern temperate latitudes. *Earth Planet. Sci. Let.*, **203**, 1047-1057
- WILKENNING M. H., CLEMENTS W. E., STANLEY D. (1975). *Radon-222 flux measurements in widely separated regions*. The natural radiation environment II. Adams J. A. (Ed.), USERDA CONF-720805, Oak Ridge, TN, USA. 717-730
- WINDERLUND A., ROOS P., GUNNERIUSON L., INGRI J., HOLMSTRÖM H. (2002). Early diagenesis and isotopic composition of lead in lake Låsan, Northern Sweden. *Chem. Geol.*, **189**, 183-197
- WOLTERBEEK H. T. & T. G. VERBURG. (2004). Atmospheric metal deposition in a moss data correlation study with mortality and disease in Netherlands. *Sci. Tot. Env.*, **319**, 1-3, 53-64
- WONG S. C., LI X. D., ZHANG D. C., QI S. H., MIN Y. S. (2002). Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China. *Environ. Poll.*, **119**, 33-44
- YAMAMOTO M., TSUMURA A., KATAYAMA Y., TSUKATAKI T. (1993). Plutonium isotopic composition in soil in the former Semipalatinsk Test Site. *Radiochim. Acta*, **72**, 209-215
- YAMANA H., YAMAMOTO T., MORIYAMA H. (2001). *Isotopic ratio of Pu released from fuel cycle facilities-importance of radiochemically pure ²³⁶Pu as a tracer*. Radioactivity in the Environment-I. Plutonium in the Environment. Kudo A. (Ed.). Elsevier, Amsterdam 31-46
- YOKOYAMA Y., NGUYEN H. V., LAMBERT C. E., CHESSELET R. (1985). Etude de la bioturbation dans les sédiments superficiels de la Méditerranée occidentale par le traceur Pb-210. *Oceanol. Acta*, **8**, 3, 285-291
- ZIETZ B. P., DIETER H. H., LAKOMEK M., SCHNEIDER H., KEBLER-GÆDTKE B. (2003). Epidemiological investigation on chromium copper toxicity to children exposure via the public drinking water supply. *Sci. Tot. Env.*, **302**, 127-144
- ZUO Z., EISMA D., BERGER G. W. (1991). Determination of sediment accumulation and mixing rates in the Gulf of Lions, the Mediterranean Sea. *Oceanol. Acta*, **14**, 3
- ZUO Z., EISMA D., GIELES R., BESKS J. (1997). Accumulation rates and sediment deposition in the northwestern Mediterranean. *Deep Sea Res. II*, **44**, 3-4, 597-609

LISTE DES FIGURES

Figure 1 □ Bilan des émissions atmosphériques en France.....	6
Figure 2 : Cycle du ^{210}Pb dans l'environnement.....	10
Figure 3 : Compositions isotopiques du plomb.....	15
Figure 4 □ Réactions de formation des actinides.....	16
Figure 5 □ Retombées annuelles de ^{137}Cs dans l'hémisphère Nord.....	18
Figure 6 : Représentation schématique de la conception de la colonne sédimentaire... ..	31
Figure 7 : Localisation des carottes collectées en Camargue.....	33
Figure 8 : Location of the sediment cores in the Camargue area, south of France.	45
Figure 9 : ^{210}Pb activity (Bq.kg^{-1}), ^{137}Cs activity (Bq.kg^{-1}), lead concentration ($\mu\text{g.g}^{-1}$), $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ atom ratio, $^{239,240}\text{Pu}$ activity (Bq.kg^{-1}) and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio profiles vs. depth in CER-1.	45
Figure 10 : ^{210}Pb activity (Bq.kg^{-1}), ^{137}Cs activity (Bq.kg^{-1}), lead concentration ($\mu\text{g.g}^{-1}$), $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ atom ratio, $^{239,240}\text{Pu}$ activity (Bq.kg^{-1}) and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio profiles vs. depth in PAL-2.	45
Figure 11 : Apports de Pb total au site d'Ostriconi.....	51
Figure 12 : Compositions isotopiques des retombées atmosphériques à Ostriconi.....	52
Figure 13 : Localisation des carottes collectées dans le Golfe du Lion.....	57
Figure 14 : Activités de ^{210}Pb (Bq.kg^{-1}) dans les carottes du Golfe du Lion.....	58
Figure 15 : Pb stable dans le sédiment du Golfe du Lion.....	59
Figure 16 : Inventaires de ^{210}Pb estimés sur le talus continental-.....	60
Figure 17 : Accumulation de Pb anthropique ($\mu\text{g.cm}^{-2}$) dans les carottes du Golfe du Lion.....	62
Figure 18 : Accumulation de Pb anthropique à l'échelle du Golfe du Lion (Ferrand et al., 1999).....	64
Figure 19 : Teneur en eau des carottes HFF.....	65
Figure 20 □ Teneur en carbonate des carottes HFF.....	66
Figure 21 □ Émissions anthropiques de Pb (kT) en France au cours du dernier siècle.....	67
Figure 22 : ^{210}Pb simulés et mesuré dans HFF2.....	68
Figure 23 : Reconstruction temporelle de l'accumulation de Pb anthropique dans HFF2.....	68
Figure 24 : ^{210}Pb simulés et mesuré pour HFF3.....	69
Figure 25 □ Reconstruction temporelle de l'accumulation de Pb anthropique dans HFF3.....	69
Figure 26 : ^{210}Pb simulés et mesuré pour HFF5.....	70
Figure 27 : Reconstruction temporelle de l'accumulation de Pb anthropique dans HFF5.....	70
Figure 28 : ^{210}Pb simulés et mesuré pour HFF6.....	71
Figure 29 : Reconstruction temporelle de l'accumulation de Pb anthropique dans HFF6.....	71
Figure 30 : ^{210}Pb simulés et mesuré pour HFF8.....	72
Figure 31 : Reconstruction temporelle de l'accumulation de Pb anthropique dans HFF8.....	72
Figure 32 : ^{210}Pb simulés et mesuré pour HFF9.....	73
Figure 33 : Reconstruction temporelle de l'accumulation de Pb anthropique dans HFF9.....	73
Figure 34 : Accumulation de Pb anthropique dans les carottes du Golfe du Lion... ..	74
Figure 35 : Taux de sédimentation linéaires (cm.a^{-1}) dans le Golfe du Lion.....	76
Figure 36 : Taux de sédimentation vs. profondeur de collecte.....	78
Figure 37 : Localisation des sites d'échantillonnage en mer d'Alboran.....	83

Figure 38 : Inventaires atmosphériques mensuels de Pb total au Cap Spartel.....	84
Figure 39 : $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ des retombées atmosphériques de Juin 2001 à Février 2002 au Cap Spartel	84
Figure 40 □ Compositions isotopiques d'aérosols collectés au Maroc.....	85
Figure 41 : Activité ^{210}Pb (Bq.kg ⁻¹) dans la carotte de sol.....	85
Figure 42 : Isotopes stables du Pb dans la carotte de sol	86
Figure 43 : Activités ^{210}Pb (Bq.kg ⁻¹) dans le sédiment.....	87
Figure 44 : Taux de sédimentation linéaires apparents (cm.a ⁻¹) en Alboran.....	88
Figure 45 : Représentation 3D de la morphologie du plancher de la mer d'Alboran (Masque et al., 2003)	89
Figure 46 : Pb stable dans le sédiment.....	90
Figure 47 : Accumulation de Pb anthropique ($\mu\text{g.cm}^{-2}$) dans le sédiment d'Alboran.....	91
Figure 48 : Composition isotopique des différents matériels d'Alboran.....	94
et de particules sédimentaires atlantique (Alleman et al., 2001)	94
Figure 49 : ^{210}Pb (Bq.kg ⁻¹) et $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ dans la carotte abyssale ADIOS	95

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 □ Compositions isotopiques des carburants en Europe Méditerranéenne	13
Tableau 2 : Composition isotopique du plomb collecté dans la colonne d'eau du Golfe du Lion	15
Tableau 3 □ Les principaux isotopes du plutonium.....	16
Tableau 5 : Rapport isotopique $^{240}\text{Pu} / ^{239}\text{Pu}$ dans différentes sources.....	18
Tableau 5 □ Éléments analysés dans chaque type de matériel.....	22
Tableau 6 : Carottes collectées en Camargue	33
Table 7 : Medium grain-size, $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ activity (Bq.kg^{-1}), ^{137}Cs activity (Bq.kg^{-1}), lead concentration ($\mu\text{g.g}^{-1}$), $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ atom ratio, $^{239,240}\text{Pu}$ activity (Bq.kg^{-1}) and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio profiles measured in cores CER-1 and PAL-2. All uncertainties are 1-□.....	45
Table 8 □ $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, anthropogenic lead inventories and mean $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratio estimated for cores CER-1 and PAL-2.....	45
Tableau 9 : Flux de Pb total ($\square\text{g.cm}^{-2}.\text{a}^{-1}$) sur la Méditerranée Nord-Occidentale	51
Tableau 10 : Carottes collectées dans le Golfe du Lion	56
Tableau 11 : Inventaires de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Bq.cm^{-2}) et profondeur de collecte (m).....	60
Tableau 12 □ Concentration naturelle de Plomb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dans le sédiment du Golfe du Lion.....	61
Tableau 13 : Inventaires sédimentaires de Pb anthropique dans le Golfe du Lion	62
Tableau 14 : Inventaires moyens de Pb anthropique... ..	64
Tableau 15 : Paramètres de la reconstruction des apports de Pb anthropiques à HFF2.....	68
Tableau 16 : Paramètres de la reconstruction des apports de Pb anthropiques à HFF3.....	69
Tableau 17 : Paramètres de la reconstruction des apports de Pb anthropiques à HFF5.....	70
Tableau 18 : Paramètres de la reconstruction des apports de Pb anthropiques à HFF6.....	71
Tableau 19 : Paramètres de la reconstruction des apports de Pb anthropique à HFF8.....	72
Tableau 20 : Paramètres de la reconstruction des apports de Pb anthropiques à HFF9.....	73
Tableau 21 : Paramètres donnant la meilleure reconstruction temporelle des apports de Pb anthropique.....	75
Tableau 22 : Coefficients de diffusion ($\text{cm}^2.\text{a}^{-1}$) dans les différents milieux.....	75
Tableau 23 : Taux de sédimentation (cm.a^{-1}) par modèle CRS et modèle biodiffusif.....	76
Tableau 24 : Localisation des carottes collectés en Mer d'Alboran.....	82
Tableau 25 □ Inventaires $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Bq.cm^{-2}) et taux de sédimentation (cm.a^{-1}).....	88
Tableau 26 : Concentration naturelle de Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dans le sédiment de la mer d'Alboran.....	89
Tableau 27 : Inventaires de Pb anthropique ($\mu\text{g.cm}^{-2}$) en Alboran.....	90
Tableau 28 □ Compositions isotopiques et concentration de Pb des particules sédimentaires.....	92
Tableau 29 : Compositions isotopiques des particules et du sédiment de surface.....	93
Tableau 30 □ Pôles de mélange estimés.....	96

TABLE DES MATIÈRES

I/ INTRODUCTION	5
II/ OUTILS GEOCHIMIQUES	8
A/ ELEMENTS ETUDIES -----	8
1/ Le Pb et ses isotopes-----	8
a) <i>Le ²¹⁰Pb</i> -----	8
b) <i>Les isotopes stables</i> -----	12
2/ Le plutonium -----	16
a) <i>Le plutonium naturel</i> -----	17
b) <i>Le plutonium artificiel</i> -----	17
3/ Le Césium -----	18
B/ QUELLES INFORMATIONS DONNENT-ILS?-----	19
III/ MÉTHODOLOGIE	21
A/ ÉCHANTILLONNAGE-----	21
1/ Le sédiment -----	21
2/ Les particules marines -----	21
3/ Les échantillons atmosphériques-----	22
4/ Les sols -----	22
B/ MÉTHODES ANALYTIQUES-----	22
1/ Le comptage gamma-----	23
2/ Le comptage alpha -----	23
3/ La spectrométrie de masse-----	24
a) <i>Spectrométrie de masse à thermo-ionisation</i> □ <i>TIMS</i> -----	24
b) <i>Procédure d'extraction du plomb</i> -----	25
c) <i>Purification du plutonium</i> -----	26
C/ MODÈLES DE DATATION ²¹⁰ Pb-----	26
1/ le calcul d'inventaires-----	28
2/ Les modèles non biodiffusifs-----	28
a) <i>Le modèle CF : CS (Constant Flux □ Constant Sedimentation)</i> -----	28
b) <i>Le modèle CIC (Constant Initial Concentration)</i> -----	29
c) <i>Le modèle CRS (Constant Rate of Supply)</i> -----	29
3/ Les modèles biodiffusifs -----	30

IV/ APPORTS ATMOSPHERIQUES DE PLOMB EN CAMARGUE	32
A/ CONTEXTE DE L'ÉTUDE-----	32
1/ Contexte scientifique-----	32
2/ Zone d'étude-----	32
<i>a/ Type de matériel collecté</i> -----	33
B/ ACCUMULATION ET RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES DE Pb EN CAMARGUE-----	34
1/ Accumulation de Pb dans les sols-----	34
2/ Estimation des retombées atmosphériques de Pb -----	50
C/ SIGNAL SÉDIMENTAIRE, SIGNAL ATMOSPHERIQUE-----	50
1/ le signal atmosphérique actuel -----	50
2/ Comparaison avec les sols -----	52
D/ CONCLUSIONS-----	53
V/ LE SIGNAL SÉDIMENTAIRE DANS LE GOLFE DU LION	54
A/ ZONE D'ÉTUDE -----	54
B/ TYPE DE MATÉRIEL COLLECTÉ-----	56
C/ ²¹⁰ Pb ET Pb ANTHROPIQUE DANS LE SÉDIMENT -----	57
1/ Inventaires sédimentaires-----	59
<i>a) Inventaires de ²¹⁰Pbxs</i> -----	60
<i>b) Inventaires de Pb anthropique</i> -----	60
<i>c) Accumulation de Pb anthropique sur la marge continentale du Golfe du Lion</i> -----	63
D/ MODÉLISATION DE L'ACCUMULATION DE Pb ANTHROPIQUE-----	64
1/ Conditions d'application du modèle biodiffusif-----	65
<i>a) une porosité constante</i> -----	65
<i>b) Bioturbation constante dans le temps</i> -----	65
<i>c) Composition minéralogique constante</i> -----	66
<i>d) Taux de sédimentation et flux constant de ²¹⁰Pb en provenance de la colonne d'eau constants dans le temps</i> -----	66
<i>e) Pas de diffusion chimique et de transfert en solution du plomb</i> -----	66
2/ Modélisation -----	67
E/ RÉSULTATS DE LA MODÉLISATION-----	74
1/ Reconstruction temporelle de l'accumulation de Pb anthropique-----	74
2/ Coefficients de diffusion D _B et Taux de sédimentation S -----	75
3/ Sédimentation à l'échelle de la marge continentale du Golfe du Lion-----	76
F/ CONCLUSIONS -----	78

VI/ LA MER D'ALBORAN	81
A/ CONTEXTE DE L'ÉTUDE-----	81
1/ Site d'étude-----	81
2/ Types d'échantillons analysés -----	82
B/ RETOMBÉES ATMOSPHÉRIQUES RÉCENTES AU CAP SPARTEL -----	83
C/ ²¹⁰ Pb ET Pb DANS LES SOLS RÉGIONAUX-----	85
D/ LE Pb DANS LE MILIEU MARIN-----	87
1/ Dans les sédiments -----	87
a) Taux de sédimentation S-----	87
b) Inventaires de Pb anthropique -----	89
2/ Le Pb sur les particules de piège -----	92
3/ Transmission du signal isotopique -----	93
a) De la colonne d'eau au sédiment-----	93
b) De l'atmosphère au milieu marin -----	93
(i) Calcul des pôles de mélange -----	94
E/ CONCLUSIONS -----	96
VII/ CONCLUSIONS GENERALES	98
BIBLIOGRAPHIE	101
LISTE DES FIGURES	114
LISTE DES TABLEAUX	116
TABLE DES MATIÈRES	117
ANNEXES	

ANNEXES

Composition isotopique des aérosols collectés à Ostriconi (Corse) dans le cadre du Programme ADIOS

Nom échantillon	Période de collecte	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \pm 1s$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \pm 1s$	Inventaire de Pb total ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)•
AB S8-2 ATM	Janvier 2001	2,1025±0,0001	1,1574±0,0001	68
AB S2-2 ATM	Juin 2001	2,0943±0,0005	1,1730±0,0002	23
AB S3-4 ATM	Juillet 2001	2,0940±0,0003	1,1705±0,0002	46
AB S2-6 ATM	Août 2001	2,0961±0,0008	1,1675±0,0004	69
AB S5-2 ATM	Septembre 2001	2,1080±0,0003	1,1543±0,0001	65
AB S6-2 ATM	Octobre 2001	2,1029±0,0002	1,1633±0,0001	43
AB S 6-5 ATM	Novembre 2001	2,0883±0,0005	1,1859±0,0002	304
AB S7-1 ATM	Janvier 2002	2,1039±0,0008	1,1575±0,0002	13
AB S11-5 ATM	Février 2002	2,1003±0,0013	1,1657±0,0009	59
AB S12-7 ATM	Mars 2002	2,0914±0,0004	1,1703±0,0002	17
AB S13-2 ATM	Avril 2002	2,0967±0,0004	1,1664±0,0000	70
AB S15-7 ATM	Juin 2002	2,0969±0,0005	1,1717±0,0002	51

(•) Données fournies par C. Guieu (L. O. B., Villefranche-sur-mer)

Composition isotopique des aérosols collectés au Cap Spartel (Maroc) dans le cadre du Programme ADIOS

Nom échantillon	Période de collecte	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \pm 1s$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \pm 1s$	Inventaire de Pb total ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)•
AB S8-2 ATM	juin 2001	2,1207±0,0002	1,1423±0,0001	301
AB S2-2 ATM	Juillet 2001	2,1053±0,0043	1,1650±0,0017	128
AB S3-4 ATM	Août 2001	2,1093±0,0002	1,1552±0,0001	67
AB S2-6 ATM	Septembre 2001	2,1028±0,0003	1,1613±0,0001	45
AB S5-2 ATM	Octobre 2001	2,1025±0,0002	1,1650±0,0001	77
AB S6-2 ATM	Novembre 2001	2,1098±0,0001	1,1556±0,0001	348
AB S 6-5 ATM	Décembre 2001	2,1053±0,0003	1,1611±0,0001	487
AB S7-1 ATM	Janvier 2002	2,1091±0,0006	1,1582±0,0002	19
AB S11-5 ATM	Février 2002	2,1107±0,0003	1,1556±0,0001	99

(•) Données fournies par C. Guieu (L. O. B., Villefranche-sur-mer)

Densité (g.cm⁻²), Composition isotopique (²⁰⁶Pb/ ²⁰⁷Pb), concentration totale de Pb (µg.g⁻¹), inventaire de Pb anthropique (µg.cm⁻²), activité de ²¹⁰Pbxs (Bq.kg⁻¹) des sédiments du Golfe du Lion collectées dans le cadre de l'expérience HFF du Programme MATER

→ Carotte HFF2

Profondeur (cm)	²¹⁰ Pbxs (Bq.kg ⁻¹)	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb±1s	concentration totale de Pb (µg.g ⁻¹)	densité (g.cm ⁻³)	Inventaire de Pb anthropique (µg.cm ⁻²)
0-1	373 ± 71	1,1789 ± 0,0002	56	0,281	6
1-1,5	324 ± 35	1,1789 ± 0,0002	41	0,456	4
1,5-2	303 ± 56	1,1779 ± 0,0001	57	0,554	13
2-2,5	260 ± 62	1,1773 ± 0,0002	84	0,658	34
2,5-3,5	197 ± 44	1,1785 ± 0,0001	56	0,461	11
3,5-4,5	121 ± 54	1,1778 ± 0,0001	57	0,517	12
4,5-5,5	83 ± 45	1,18 ± 0,0001	48	0,608	9
5,5-6,5	35 ± 41	1,1832 ± 0,0000	43	0,624	6
6,5-7,5	41 ± 33	1,1872 ± 0,0001	45	0,674	8
7,5-8,5	58 ± 33	1,1854 ± 0,0001	-	0,715	9•
8,5-10,5	36 ± 34	1,1858 ± 0,0001	40	0,809	0
10,5-12,5	15 ± 24	1,1911 ± 0,0002	33	0,653	

(•) inventaire de Pb anthropique déterminé à partir d'une concentration de Pb anthropique obtenue par interpolation linéaire

→ Carotte HFF3

Profondeur (cm)	$^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Bq.kg ⁻¹)	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}\pm 1\text{s}$	concentration totale de Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	densité (g.cm ⁻³)	Inventaire de Pb anthropique ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)
0-1	605 ± 73	1,1818 ± 0,0001	64	0,339	11
1-2	651 ± 79	1,1807 ± 0,0001	63	0,565	19
2-3	605 ± 74	1,1822 ± 0,0001	65	0,634	23
3-4	438 ± 56	1,1818 ± 0,0001	59	0,608	18
4-5	340 ± 45	1,1824 ± 0,0001	54	0,674	17
5-6	154 ± 26	1,1826 ± 0,0001	42	0,636	8
6-7	135 ± 25	1,1826 ± 0,0001	42	0,713	9
7-8	57 ± 19	1,1834 ± 0,0001	25	0,629	5
8-9	57 ± 19	1,1867 ± 0,0001	32	0,700	2
9-10	40 ± 18			0,689	0
10-11	22 ± 17				
11-12	22 ± 17				
12-14	16 ± 18	1,1879 ± 0,0001	37		
18-20		1,1923 ± 0,0001	22		

→ Carotte HFF5

Profondeur (cm)	$^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Bq.kg ⁻¹)	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb} \pm 1s$	concentration totale de Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	densité (g.cm ⁻³)	Inventaire de Pb anthropique ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)
0-1	257 ± 41	1,1825 ± 0,0001	42	0,466	10
1-2	257 ± 41	1,1833 ± 0,0001	63	0,509	11
2-3	75 ± 24	1,1844 ± 0,0000	93	0,573	41
3-4	75 ± 24	1,1866 ± 0,0001	49	0,698	19
4-5	67 ± 33	1,1887 ± 0,0001	30	0,784	6
5-6	59 ± 22	1,1879 ± 0,0001	39	0,917	16
6-7	84 ± 22	1,1830 ± 0,0008	22	0,485	0
7-8	47 ± 31	1,1855 ± 0,0001	30	0,765	7
8-9	11 ± 21	1,1921 ± 0,0001	22	0,874	0
9-10	11 ± 19				
10-11	20 ± 23	1,1927 ± 0,0002	22		
12-13		1,1948 ± 0,0000	53		

→ Carotte HFF6

Profondeur (cm)	$^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Bq.kg ⁻¹)	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}\pm 1\text{s}$	concentration totale de Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	densité (g.cm ⁻³)	Inventaire de Pb anthropique ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)
0-0,5	370 ± 84	1,1753 ± 0,0002	59	0,788	16
0,5-1	163 ± 40	1,1828 ± 0,0001	40	0,728	7
1-1,5	142 ± 27	1,1849 ± 0,0001	42	0,936	11
1,5-2	80 ± 27	1,1850 ± 0,0001	54	1,082	26
2-2,5	62 ± 16	1,1869 ± 0,0002	33	1,080	3
2,5-3,5	34 ± 13	1,1891 ± 0,0002	40	1,037	21
3,5-4,5	46 ± 22	1,1869 ± 0,0002	36	1,125	11
4,5-5,5	21 ± 21	1,1886 ± 0,0001	30	1,156	7
5,5-6,5	9 ± 21	1,1936 ± 0,0002	25	1,049	0
6,5-7,5	11 ± 7				
7,5-8,5	8 ± 11				
8,5-10,5	2 ± 10	1,1948 ± 0,0003			

→ Carotte HFF8

Profondeur (cm)	$^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Bq.kg ⁻¹)	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \pm 1s$	concentration totale de Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	densité (g.cm ⁻³)	Inventaire de Pb anthropique ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)
0-1	280 ± 19	1,1811	59	0,372	13
1-2	267 ± 19	1,1820	51	0,651	18
2-3	267 ± 19	1,1829	51	0,827	22
3-4	104 ± 17	1,1871	37	0,756	10
4-5	99 ± 17	1,1867	38	0,872	12
5-6	74 ± 18	1,1887	40	0,915	15
6-7	74 ± 18			0,984	10•
7-8	38 ± 17			0,816	3•
8-10	2 ± 16			0,877	0•
10-12	2 ± 16				
12-14	2 ± 16	1,1962	28		
14-16	2 ± 16				
44-47		1,1945			28

(•) inventaire de Pb anthropique déterminé à partir d'une concentration de Pb anthropique obtenue par interpolation linéaire

→ Carotte HFF9

Profondeur (cm)	$^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Bq.kg ⁻¹)	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb} \pm 1\text{s}$	concentration totale de Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	densité (g.cm ⁻³)	Inventaire de Pb anthropique ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)
0-0,5	199 ± 6	1,1859 ± 0,0001	40	1,127	26
0,5-1	111 ± 4	1,1874 ± 0,0001	33	1,380	21
1-2	60 ± 5	1,1906 ± 0,0002	28	1,221	13
2-3	129 ± 7	1,1935	26	1,511	14
3-4	22 ± 3			1,399	13•
4-5	22 ± 3	1,1950 ± 0,0001	27	1,322	13
5-6	22 ± 3			1,725	11•
6-7	11 ± 3			1,506	0
7-8	0 ± 2			1,459	
8-9				1,403	
9-10			18	1,418	
10-12		1,1991 ± 0,0001	18	1,513	
12-14		1,2028 ± 0,0001			
20-25		1,2042 ± 0,0003	14		

(•) inventaire de Pb anthropique déterminé à partir d'une concentration de Pb anthropique obtenue par interpolation linéaire

Teneur en carbonates (%) du sédiment du Golfe du Lion

(R. Buscail, Comm. Pers.)

Profondeur (cm)	teneur en Carbonates (%)					
	HFF 2	HFF3	HFF5	HFF6	HFF8	HFF9
0-0,5	30	31	32	34	30	40
0,5-1	29	29	30	32	33	45
1-2	27	29	31	32	33	44
2-3	29	29	32	32	33	42
3-4	28	30	31	33	33	42
4-5	28	29	30	32	32	44
5-6	28	30	-	32	32	42
6-7	29	30	31	30	33	43
7-8	29	32	-	30	33	44
8-9	30	32	30	28	32	46
9-10	29	32	31	29	34	48
10-12	29	31	30	31	33	48
12-14	28	31	31	31	34	46
14-16	28	32	30	33	32	43
16-18	30	32	31	33	33	42
18-20	30	31	30	33	32	41
20-25	31	33	32	32	34	39

Teneur en eau (%) du sédiment du Golfe du Lion

(R. Buscail & J-C. Aloisi, Comm. Pers.)

Profondeur (cm)	Teneur en eau (%)					
	HFF2	HFF3	HFF5	HFF6	HFF8	HFF9
0-1	58	55	57	51	38	42
1-2	54	53	55	47	38	39
2-3	52	52	54	45	38	37
3-4	50	50	51	43	36	37
4-5	50	49	48	42	36	37
5-6	50	48	46	44	36	34
6-7	51	49	46	43	36	35
7-8	50	50	45	40	35	36
8-9	48	49	43	39	39	35
9-10	49	46	44	40	-	34
10-11	49	44	46	40	38	35

Données concernant les carottes sédimentaires collectées dans le Golfe du Lion dans le cadre de l'expérience HFF du Programme MATER

→ Carotte ALB-1

Profondeur (cm)	$^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Bq.kg ⁻¹)	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb} \pm 1\text{s}$	concentration totale de Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	densité (g.cm ⁻³)	Inventaire de Pb anthropique ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)
0	230 ± 9	1,1843 ± 0,0003	46	0,153	3
2	470 ± 22			0,354	6•
3	447 ± 13	1,1821 ± 0,0002	54	0,363	9
3,5	150 ± 7			0,387	9•
4	434 ± 20	1,1830 ± 0,0001	50	0,402	9
4,5	356 ± 11			0,467	10•
5	312 ± 9	1,1833 ± 0,0001	58	0,366	11
5,5	236 ± 7			0,796	9•
6	197 ± 7	1,1838 ± 0,0001	49	0,371	8
6,5	229 ± 8			0,532	10•
7	173 ± 7	1,1841 ± 0,0001	44	0,801	13
7,5	135 ± 6			0,371	9•
8	115 ± 6	1,1859 ± 0,0001	38	0,531	5
8,5	98 ± 8			0,656	8•
9	108 ± 4	1,1867 ± 0,0001	45	0,590	10
9,5	116 ± 4			0,646	8•
10	107 ± 4	1,1857 ± 0,0001	39	0,537	6
10,5	86 ± 5			0,673	6•
11	59 ± 3	1,1875 ± 0,0001	37	0,606	6
12	61 ± 3			0,625	7•
13	52 ± 3	1,1885 ± 0,0002	42	0,573	8
14	43 ± 3			0,733	4•
15	37 ± 4	1,1903 ± 0,0001	29	0,508	
16	39 ± 3			0,627	
17	13 ± 3			0,628	
18	11 ± 3			0,653	
19	3 ± 3			0,661	
20	-1 ± 3			0,640	0

(•) inventaire de Pb anthropique déterminé à partir d'une concentration de Pb anthropique obtenue par interpolation linéaire

→ Carotte ALB-2

Profondeur (cm)	^{210}Pb xs (Bq.kg ⁻¹)	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb} \pm 1s$	concentration totale de Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	densité (g.cm ⁻³)	Inventaire de Pb anthropique ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)
0	439 ± 10	1,1821 ± 0,0008	43	0,161	2
1,5	350 ± 12	1,1826 ± 0,0001	51	0,438	9
2	326 ± 8			0,484	8
2,5	316 ± 15	1,1833 ± 0,0001	43	0,510	6
3	276 ± 12			0,559	8
3,5	298 ± 11	1,1836 ± 0,0002	50	0,518	10
4	370 ± 8			0,453	7
4,5	385 ± 15	1,1814 ± 0,0001	42	0,468	5
5	371 ± 21			0,451	6
5,5	319 ± 11	1,1830 ± 0,0001	43	0,522	6
6	256 ± 12			0,652	6
6,5	205 ± 13	1,1838 ± 0,0002	42	0,574	6
7	197 ± 12			0,547	4
7,5	439 ± 21	1,1854 ± 0,0002	34	0,783	3
8	126 ± 4			0,676	
8,5	98 ± 4			0,667	
9	99 ± 4			0,811	
9,5	74 ± 4			0,564	
10	53 ± 4			0,825	1
11	33 ± 3			0,700	
12	28 ± 3			0,731	
13	33 ± 3			0,736	
14	27 ± 3			0,726	
15	25 ± 4			0,762	
16	39 ± 3	1,1888 ± 0,0003	31	0,753	0
17	34 ± 4			0,760	
18	18 ± 3			0,773	
19	7 ± 3			0,771	
20	1 ± 3			0,802	
21	-2 ± 3			0,783	

→ Carotte ALB-3

Profondeur (cm)	^{210}Pb xs (Bq.kg ⁻¹)	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb} \pm 1s$	concentration totale de Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	densité (g.cm ⁻³)	Inventaire de Pb anthropique ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)
0	375 ± 21	1,1788 ± 0,0001	42	0,188	4
0,5	194 ± 13			0,537	
1	178 ± 11	1,1856 ± 0,0001	53	0,693	22
1,5	216 ± 14			0,655	
2	197 ± 11	1,184 ± 0,0001	45	0,945	22
2,5	122 ± 8			0,933	
3	80 ± 7	1,1847 ± 0,0005	46	0,968	23
3,5	40 ± 7			0,938	
4	84 ± 7	1,1868 ± 0,0001	38	1,084	18
4,5	49 ± 6			1,079	
5	24 ± 5	1,1882 ± 0,0001	30	1,112	10
5,5	5 ± 4			1,127	
6	8 ± 4	1,1891 ± 0,0155	26	1,208	6
6,5	1 ± 4			1,210	0
7	-2 ± 3	1,1905 ± 0,0001	21		
8		1,1892 ± 0,0158	22		
12		1,1917 ± 0,0001	21		
14		1,1877 ± 0,0116	24		
16		1,1933 ± 0,0001	22		

→ Carotte ALB-4

Profondeur (cm)	$^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Bq.kg ⁻¹)	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb} \pm 1\text{s}$	concentration totale de Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	densité (g.cm ⁻³)	Inventaire de Pb anthropique ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)
0,0	294 ± 15	1,1816 ± 0,0000	36	0,273	2
0,5	279 ± 17	1,1858 ± 0,0001	50	0,449	10
1,0	266 ± 15	1,1788 ± 0,0002	44	0,579	9
1,5	221 ± 13	1,1865 ± 0,0002	49	0,670	14
2,0	180 ± 11	1,1836 ± 0,0001	45	0,678	12
2,5	170 ± 12	1,1882 ± 0,0001	47	0,738	14
3,0	146 ± 10	1,1847 ± 0,0000	47	0,774	14
3,5	106 ± 9	1,1894 ± 0,0001	40	0,837	10
4,0	67 ± 7	1,189 ± 0,0000	39	0,790	9
4,5	82 ± 9	1,1916 ± 0,0000	38	0,837	8
5,0	86 ± 8	1,1875 ± 0,0001	35	0,811	6
5,5	101 ± 9	1,1924 ± 0,0001	35	0,792	5
6,0	117 ± 11	1,1887 ± 0,0001	31	0,837	2
6,5	78 ± 9				0
7,0	96 ± 9	1,1872 ± 0,0000	21	0,889	
7,5	72 ± 7				
8,0	63 ± 7	1,1882 ± 0,0001	34	0,941	
8,5	33 ± 7				
9,0	25 ± 6	1,1903 ± 0,0000	28	0,925	
10,0	13 ± 6				
11,0	12 ± 6				
12,0		1,1919 ± 0,0001			
18,0		1,1921			

→ Carotte ALB-5

Profondeur (cm)	^{210}Pb xs (Bq.kg ⁻¹)	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb} \pm 1s$	concentration totale de Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	densité (g.cm ⁻³)	Inventaire de Pb anthropique ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)
0,0	439 ± 19	1,1818 ± 0,0001	51	0,100	3
0,5	442 ± 20			0,353	
1,0	362 ± 14	1,1815 ± 0,0001	51	0,462	12
1,5	235 ± 14			0,525	
2,0	302 ± 13	1,1818 ± 0,0001	52	0,596	17
2,5	303 ± 13			0,701	
3,0	188 ± 8	1,1842 ± 0,0001	48	0,696	16
3,5	162 ± 10			0,791	
4,0	154 ± 7	1,1867 ± 0,0001	41	0,764	13
4,5	96 ± 6			0,803	
5,0	82 ± 6	1,1886 ± 0,0001	32	0,756	6
5,5	71 ± 7			0,774	
6,0	67 ± 4	1,1891 ± 0,0002	31	0,761	5
6,5	70 ± 6			0,793	
7,0	71 ± 6	1,187 ± 0,0004	31	0,901	6
7,5	63 ± 6			0,771	
8,0	60 ± 4			0,775	
8,5	31 ± 4			0,849	
9,0	37 ± 3	1,1893 ± 0,0002	28	0,879	4
9,5	44 ± 4			0,906	
10,0	33 ± 3	1,1904 ± 0,0002	28,1	0,922	4
11,0	21 ± 3			0,922	
12,0	9 ± 2	1,1918 ± 0,0001	24,3	0,963	0

POLLUTANT LEAD SOURCES AND TRANSFER IN THE WESTERN MEDITERRANEAN

Miralles J.*, Radakovitch O.*, Véron A.*, Cochran J. K.°, Masqué P.¹, Sanchez-Cabeza J.□A.¹

J.Phys. IV France (2003), **107** □ 875-878.

Abstract. *Long term measurements of atmospheric fluxes of contaminants such as lead are difficult to sustain in terms of logistic and experimental strategy. We collected a soil core in the Camargue (Rhône Delta) and used multiple geochemical tracers (^{210}Pb , ^{239}Pu , ^{239}Pu and stable lead isotopes) to estimate the atmospheric supply of pollutant lead at $93\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$). We compared this inventory to pollutant lead inventories in sediment cores from the Gulf of Lions continental margin and the Alboran Sea. The results showed the atmospheric value in the former area while the latter area showed enhanced inventories. We hypothesize that the large inventory in the Alboran Sea is due to specific hydrographic conditions (including up-welling and a geostrophic front) in this region of the Western Mediterranean that result in enhanced scavenging of lead and other reactive tracers. Despite these different level of accumulations, lead isotope imprints in surficial sediments demonstrate the dominance of atmospheric deposition to the sites.*

INTRODUCTION

Lead is a worldwide anthropogenic pollutant, deposited on the earth surface from industrial and gasoline emissions [1] [2]. Pollutant lead input to the Western Mediterranean basin has significantly decreased owing to the phasing out of leaded gasoline in Western Europe [3]. Meanwhile, changes in atmospheric lead deposition are difficult to monitor due to the lack of reliable proxies and calculated fluxes. Furthermore, uncertainties are related to the comparison of continental and marine coastal deposition fluxes. Here we propose to constrain accumulation of pollutant lead in the Western Mediterranean basin, both in term of origin and fluxes, using a combination of radioelements (^{210}Pb , ^{137}Cs , ^{239}Pu , ^{240}Pu) and stable lead isotopes (^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb). Most particularly, we present results from sediment cores collected in the Camargue (Rhône Delta) and in the western Mediterranean Sea.

STUDY AREA (Fig. 1)

Five sediment cores were collected from the Gulf of Lion continental slope (from 750 to 1650 m depth) and five in the Alboran Sea from 1000 to 2000 m deep (2 in the Western Alboran basin and 3 in the Eastern Alboran Basin) as part of the MATER program. A soil core was also collected in the Camargue area (Rhône Delta, south of France – NSF-CNRS program), a State park located in a semi remote coastal region.

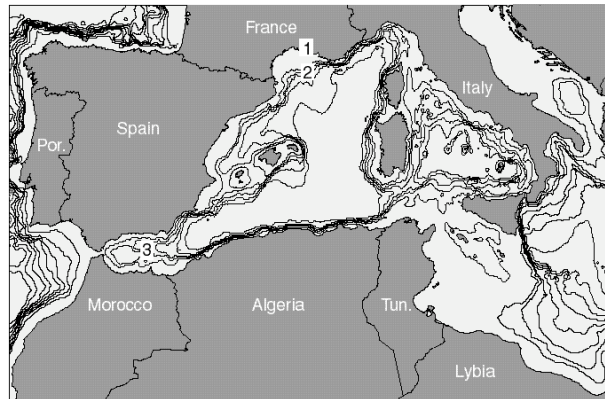


Figure 1: Sampling locations : 1/ Camargue – 2/ Gulf of Lions continental margin – 3/ Alboran Sea

METHODOLOGY

In these core, we determined the ^{137}Cs activities by g-spectrometry and ^{210}Pb was measured by alpha spectrometry of its daughter ^{210}Po , following acid leaching of the sediment [4]. The stable lead isotope abundances, and concentrations were analyzed following the procedure by Alleman et al. [5]. The Pu abundance and isotope ratios were treated following Buesseler & Havelson [6]. The isotopic abundances were measured by thermal ionisation mass spectrometry on a Finnigan MAT 262 at CEREGE (Aix-en-Provence, France) for Pb and a Finnigan ICP-MS at Woods Hole (MIT, Ma, USA) for Pu. The lead present in the sediments is comprised of anthropogenic plus natural lead. To determine the amount of contaminant lead in the sediments, we consider the variation in $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios profiles in the cores to determine pre-anthropogenic background Pb concentration. This value is subtracted from total lead to yield contaminant lead in excess.

RESULTS AND DISCUSSION

The $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ flux ($\text{Bq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$), $^{239,240}\text{Pu}$ inventory ($\text{Bq}\cdot\text{m}^{-2}$), $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratios and pollutant lead in excess (inventory in $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) determined in the soil core from Camargue are shown in Table 1. This core shall reflect atmosphere deposition during the last 100 years. However, the measured $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ and $^{239,240}\text{Pu}$ inventories are about 1.5 ± 0.3 higher than the expected atmospheric values (Table 1). Although the atmospheric deposition of plutonium is less well established, the atmospheric flux of the ^{210}Pb is quite well

constrained and both the Pu and ^{210}Pb data suggest that the soil shows a larger accumulation than expected from available models. Nevertheless, the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratios measured within the core are similar to that of the global fallout (0.18, Kelley et al [13]), suggesting an atmospheric origin despite a possible local source with the vicinity of the Marcoule nuclear reprocessing plant. It is possible that the Camargue serves to focus ^{210}Pb deposition, possible in association with the strong northerly winds blowing along the Rhone Valley.

Assuming this focusing applies to other atmospherically transported contaminants, we consider a factor 1.5 ± 0.3 to correct the anthropogenic lead inventory. We calculate a corrected accumulated atmospheric supply of $93 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, that shall correspond to the total deposition over the past 100 years (on the basis of excess ^{210}Pb penetration depth). The mean anthropogenic lead inventory in the Gulf of Lions cores ($100 \pm 21 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) is comprised between the atmospheric deposition estimate ($93 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) and the non corrected inventory ($139 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) in the nearby Camargue (Table 2).

Table 1 – Comparison of the data from the Camargue soil core with atmospheric inputs

	^{210}Pb flux ($\text{Bq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$)	$^{239,240}\text{Pu}$ inventory ($\text{Bq}\cdot\text{m}^{-2}$)	$^{240}\text{Pu} / ^{239}\text{Pu}$ isotopic ratio	anthropogenic Pb Inventory ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Camargue	132 ± 6	84	$0,187 \pm 0,001$	139
atmosphere	98 ± 15 [7] [8] [9] [10] [11]	47-63 [12]	0,18 [13]	Estimate – 93 this work

This suggests that these coastal cores shall be a reliable proxy for the determination of atmospheric lead deposition. In the Alboran sea, the average lead accumulation is more than twice that in the Gulf of Lions. This enhanced accumulation is explained by the physiographic structure of the basin that preferentially focusses particulate matter, leading to higher sedimentation rates, especially in the Western part of the Alboran Sea where 2 out of 5 cores were collected. ([14], [15])

Table 2 – Stable lead inventories determined in each area

	Atmosphere	Camargue	Gulf of Lions	Alboran Sea
Stable Pb Inventory ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Estimate 93	139	100 ± 21	235 ± 36
Number of cores		n=1	n=5	n=5

Surficial sediment lead imprints ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios) in the coastal western basin (fig. 2) are very similar ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1790 \pm 0.0001$ in Camargue, and vary between 1.1753 and 1.1811 in the Gulf of Lions), while they are slightly more radiogenic in the Alboran Sea ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ range from 1.1816 to 1.1821).

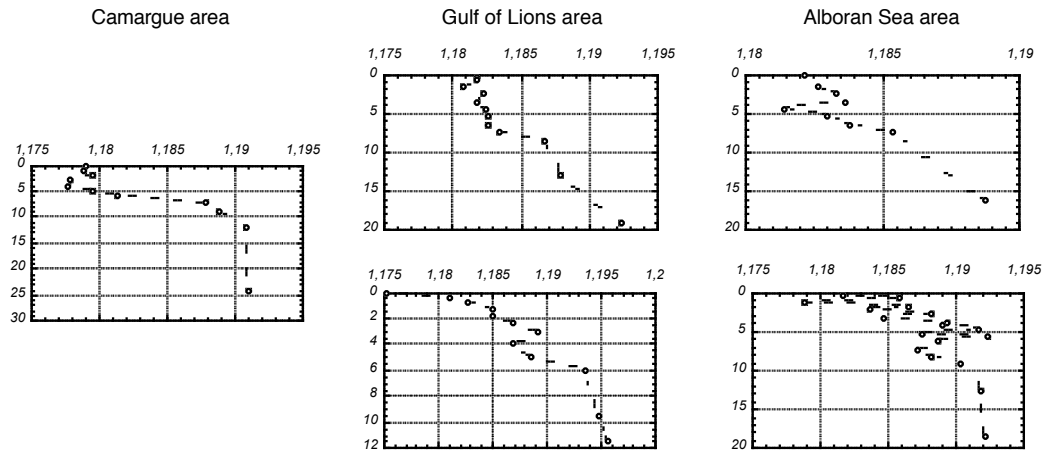


Figure 2 □ $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratio vs. depth profile in selected cores from the three investigated areas

These imprints in surficial sediments shall characterize a fairly recent lead deposition. They compare well with isotopic signatures from settling particles measured in the Gulf of Lions by Allemand [16] in 1995 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vary from 1.173 to 1.179). In order to compare more accurately these isotopic ratios, we could calculate the pollutant lead excess imprint for each sediment core taking into account background values for each core. Following this way, the pollutant imprint is estimated at 1.164 ± 0.004 for the Gulf of Lions and 1.163 ± 0.002 for the Alboran Sea. While the surficial sediment exhibited different $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ composition, it appears that the pollutant lead signature is very close. Sediment cores reveal pollutant imprints in good agreement with dissolved lead signature in the water column in the Gulf of Lions (1.162 ± 0.002 [16]) and in the Alboran sea (1.161-1.167 [16]). At the same time, we see that the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ signature of the suspended matter in the Gulf of Lions is more radiogenic than the estimate pollutant imprint ($1.173-1.179$ [16] for 1.162 ± 0.002) because of mixing processes between aerosol particles and suspended matter (□ certainly from natural origin).

CONCLUSIONS

The inventory of anthropogenic lead measured in a soil core collected in the Camargue is $139 \mu\text{g cm}^{-2}$. However, radionuclide (^{210}Pb and $^{239,240}\text{Pu}$) inventories indicate that the quantity of material deposited is higher than expected for a direct atmospheric deposition by a factor 1.5 ± 0.3 . The corrected atmospheric anthropogenic lead inventory is thus about $93 \mu\text{g cm}^{-2}$. With an average anthropogenic lead inventory of $100 \pm 21 \mu\text{g cm}^{-2}$, the sediment of the Gulf of Lions does not show significantly enhanced inventories relative to the continental site. In contrast, the lead inventory is twice higher in sediments of the Alboran Sea ($235 \pm 36 \mu\text{g cm}^{-2}$), under influence of the Strait of Gibraltar. This suggests that the Alboran Sea can be regarded as a preferential pollutant deposition area in the Western Mediterranean basin. The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio in the upper sediment for both areas argue for the dominance of atmospheric deposition. We also determined a same pollutant imprint for the Alboran Sea and the Gulf of Lions areas. Thus, we can expect a common pollution origin for these two basins of the western mediterranean. So, further work are needed to understand how twice higher lead can be accumulated in the Alboran Sea than in the Gulf of Lions while the imprint is the same.

Are anthropogenic emissions or atmospheric input higher in the Alboran Sea?

References

- [1] Pacyna J., Scholtz M., Li Y., *Env. Rev.* **3** (1995) 145-149.
- [2] Nriagu J., Pacyna J., *Nature*, **33** (1988) 134-139.
- [3] Migon C., Allemand L., Leblond N., Nicolas E., *Atm. Env.* **27A** (1993) 2161-2167.
- [4] Heyraud M, Cherry R. D., *Cont. Shelf Res. I*, **3** (1983) 283-293.
- [5] Alleman L., Hamelin B., Véron A., Miquel J-C., Heussner S., *Deep Sea Res. II* **47** (2000) 2257-2279.
- [6] Buesseler K., Havelson J., *J. Env. Radioactivity* **5** (1987) 425-444.
- [7] Abassi A., PhD (1995) Université de Perpignan, Perpignan, 185.
- [8] Heyraud M., PhD (1982) Université Paris VI, PARIS, 144.
- [9] Hussain N., Church T., Heyraud M., Fowler S., Heussner S., Monaco A., Biscaye P., Anderson R., *EOS Transactions* **73** (1990) 72.
- [10] Preiss N., Mélières M-A., Pourchet M., *J. Geophys. Res.* **D22** (1996) 28847-28862.
- [11] Sanchez-Cabeza J. A., Masque P., Mir J., Martinez-Alonso M., Esteve I., *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999) 3711-3715.
- [12] Duffa C., thèse de doctorat (2001) Université Aix-Marseille III, Aix-Marseille, 193.
- [13] Kelley J., Bond L., Beasley T., International Symposium on marine pollution, Monaco 1998, IAEA, 208.

- [14] Fabres J., Calafat A., Sanchez-Vidal A., Canals M., Heussner S., *J. Marine Systems* **33-34** (2002) 431-456.
- [15] Masque P., Fabres J., Canals M., Sanchez-Vidal A., Cacho I., Calafat A., Bruach, J., *Marine Geology* (submitted).
- [16] Allemand L., thèse de doctorat (1997) Université Aix-Marseille III, Aix-Marseille, 260.

FLUXES AND PENETRATION RATES OF RADIONUCLIDES
AND
STABLE LEAD IN SEDIMENT DEPOSITS FROM THE CAMARGUE
(SOUTH FRANCE)

by

J. Miralles¹, H. Hopkins², J. K. Cochran², O. Radakovitch¹, A. Véron¹

Radioprotection (2002), **37** C1 □ 755-760

Abstract □ *Since heavy metal deposition records are scarced in urbanized areas, we used saltmarsh and marine sediments as proxies to reconstruct heavy metal fluxes during the last century in the Camargue (South France). ²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs and stable lead were analyzed in order to determine their inventories and to reconstruct temporal trends in concentrations and fluxes in two zones of the coastal environment. Two cores were collected in a saltmarsh environment and another one in the Gulf of Lions continental slope. Regarding the radionuclide profiles, one core from the saltmarsh appears to be influenced by Rhône flooding deposits. The other cores seem to reflect the atmospheric supply. Wether they were collected in different environment (saltmarsh and slope sediments), their pollutant lead inventories are in good agreement. The ²¹⁰Pb excess inventories determinate in the same core are also very concomitant, and confirm the level of anthropogenic accumulation.*

INTRODUCTION

There is a lack of records for heavy metal deposition and accumulation in urbanized coastal environments. While they can be quite precise, direct atmospheric inputs measurements are limited and do not reflect long term variations. Sediment record can be blurred by bioturbation or physical mixing. They also can include riverine input along with atmospheric deposition.

Here we propose to evaluate the validity of different proxies to match atmospheric deposition in coastal area located in Western Mediterranean. These proxies include salt marsh and continental margin sediments. Our question are as followed □

What is the inventory of heavy metal deposited in coastal Western Mediterranean □

How did this input vary with time □

How do compare input between different areas of the continental margin □

SITE LOCALIZATION

Two cores were collected in Camargue area in 2000, close to the Rhône river – PAL-2 and, far from potential riverine flooding – CER-1 close to la *Tour du Valat*. A third core (HFF 6, 05°02'475 E, 42°47'001 N, 1240 m) was collected on the slope of the Gulf of Lions continental margin in the framework of the MTP-EUROMARGE program (fig. 1).

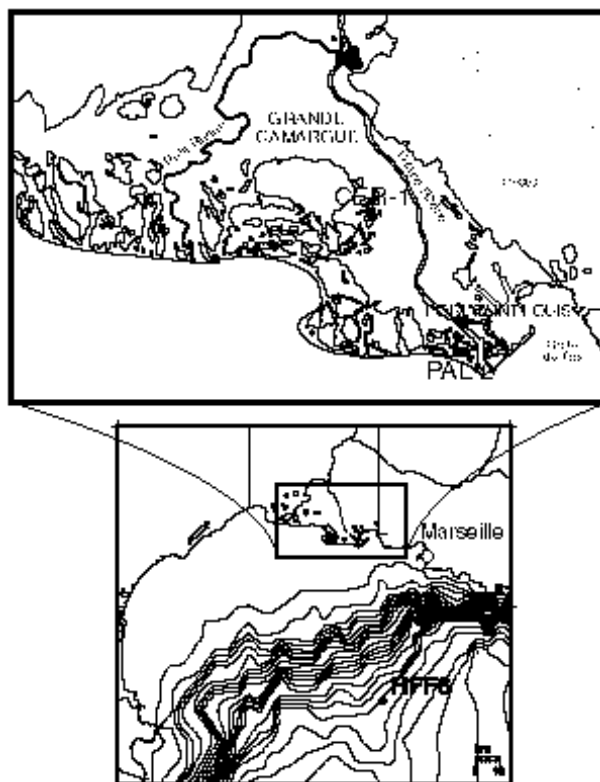


Figure 1 – Collecting site map

METHODS

This study was made in the framework of a CNRS-NSF program dedicated to the study of several heavy metal (Pb, Cu, Zn, ...) and radionuclide deposition in coastal area. However, we focus this paper on Pb. Pb is rapidly transported and scavenged away from its various industrial sources due to its strong affinity to submicron particles. Furthermore, its stable isotopes ($m = 204, 206, 207, 208$) allow the discrimination of its different polluted source emissions vs. natural origin. The relative abundance of each stable isotope define the isotopic composition. It is unvariant from the mineral ore formation to its deposition. The sample isotopic composition is the result of a mixing between a pollutant/anthropogenic pole ($^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb} = 1,16-1,17$) and a natural pole ($^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb} = 1,195-1,2$ [1]). Along with Pb, its radioactive analog ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22,3 \text{ y}$) is used to date Pb deposition and calculate fluxes to sediment. In order to evaluate the impact of bioturbation and physical

mixing on deposition record, ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30\text{y}$) is analyzed along with ^{210}Pb . Both radionuclides have atmospheric origin.

The Pb concentration and isotopic composition are determined by Thermo Ionisation Mass Spectrometry (TIMS) at the CEREGE laboratory. The amount of pollutant Pb (Pb_{ex}) is evaluated by subtracting the detritic lead contribution ($20 \pm 2\text{ ppm}$ in the Gulf of Lions sediments, [1] and [2]) to the total lead concentration measured. The radionuclide activities are measured by gamma spectrometry at Stony Brook (State University of New York). We use the CRS (Constant Rate of Supply) dating model [3] to date the deposition and calculate the accumulation rates with ^{210}Pb excess. All the activity values expressed here were determined on dried material.

RESULTS

1. Camargue sediment cores

4.1.1 CER-1 Core

Considering the ^{137}Cs (fig. 2), a mixed layer is evidenced in the 4 first cm (probably due to bioturbation or physical mixing). It is marked by a sub-surface maximum of 120 Bq.kg^{-1} while the surface activity is equal to 80 Bq.kg^{-1} . Under this mixed layer, the profile presents a regular decrease until cesium disappearance at 10 cm .

The ^{210}Pb profile (fig. 2) shows the same trend as ^{137}Cs with a surficial mixed layer of 4 cm , followed by a regular decrease. The surface activity is equal to 150 Bq.kg^{-1} . ^{210}Pb is not in excess anymore at 10 cm deep.

The total lead concentration profile (fig. 2) displays an enrichment from the bottom to the top core with a sub-surface maximum of 75 ppm , at the base of the mixed layer. Bottom concentration (22 ppm) are close to natural values ($20 \pm 2\text{ ppm}$). The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio profile (fig. 2) shows a general trend from values close to natural ones (26 cm , $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.191$) to less radiogenic isotopic compositions in the upper layers (1 cm , $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.179$). The surficial 4 cm show a different evolution due to mixing clearly evidenced with the radionuclides profiles. We can expect this core CER-1 to be dominated by atmospheric supply (according with the radionuclides and lead behaviour). Even if it is affected by a surficial mixed layer.

Multiplicating the anthropogenic lead concentration (total lead concentration less detrital contribution) by the accumulation rates (obtained using ^{210}Pb excess), we are able to reconstruct the pollutant lead (Pb_{ex}) fluxes during the last century (fig. 3). This graph evidences an increase of Pb flux from the beginning of the century to 1978 and a stabilization until now. This supply leads to a pollutant lead inventory equal to $350\text{ }\mu\text{g.cm}^{-2}$.

4.1.2 PAL-2 Core

This ^{137}Cs profile is very disturbed (fig. 4). It shows increasing activity values from 6 to 14 cm (from 15 Bq.kg^{-1} to 98 Bq.kg^{-1}) followed by a clear mixed layer from 14 to 20 cm which presents the maximal values of the profile. The surface activity is equal to 30 Bq.kg^{-1} . The ^{137}Cs disappears at 35 cm deep.

The ^{210}Pb profile (fig. 4) presents the same trend with a 14-20 cm mixed layer showing maximal activity values around 50 Bq.kg^{-1} . The surface activity is equal to 37 Bq.kg^{-1} . The ^{210}Pb supported is probably reached at the bottom core since the activity at 35 cm value (20 Bq.kg^{-1}) is close to the ^{210}Pb supported value found in CER-1 (25 Bq.kg^{-1}). We find the maximal total lead concentrations (fig. 4) in the lower part of the core (fig. 4). In sub-surface, we observe concentrations (16 and 18 ppm at 4 and 5 cm) lower than the detritical contribution (22 ppm in core CER-1). Globally, the concentrations decrease from the bottom to the top core and are low (maximum ≈ 50 ppm).

The isotopic profile (fig. 4) is very disturbed with variations that do not show any clear trend. We note however that the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratio values are less radiogenic than natural values ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,195-1,2$).

The core Pal-2 is likely affected by Rhône river flooding event as evidenced by the observed metal profile. Granulometry analysis will be done to confirm this flooding origin.

4.2. Gulf of Lion sediments

4.2.1 HFF 6 Core

We observe low ^{137}Cs activity values (9.6 Bq.kg^{-1} is the surface activity value) (fig. 5). The ^{137}Cs is still present at 11 cm deep. The ^{210}Pb profile presents a regular decay (fig. 5) with depth except a 3.5-5.5 cm mixed layer. The surface ^{210}Pb activity is equal to 420 Bq.kg^{-1} and the ^{210}Pb supported disappears at 8.5 cm (supported ^{210}Pb activity $\approx 25\text{ Bq.kg}^{-1}$). As the ^{137}Cs and the ^{210}Pb supported reach the same depth, it evidences the mobility of ^{137}Cs . The total lead concentration profile (fig. 5) shows an enrichment from the bottom to the top (from 23 ppm to 50 ppm). The maximum value is in sub-surface layer (54 ppm at 1.5 cm). At the bottom, the value (23 ppm) is close to the natural level. The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios (fig. 5) evolve slightly from natural lead signatures ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1,196$) at the bottom to more anthropogenic influenced signatures ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1,175$) at the top of the core. The reconstructed pollutant lead fluxes time evolution (fig. 6) shows two peaks in 1958 and 1971. From 1971 to 1999, they decrease. This anthropogenic Pb supply leads to a total anthropogenic Pb inventory equal to $376\text{ }\mu\text{g.cm}^{-2}$.

DISCUSSION

The anthropogenic Pb inventories obtained in the cores CER-1 and HFF6 are in good agreement.

To compare our Pb deposition reconstruction with the direct measured atmospheric supply [4] in the area of La Tour du Valat, we calculate the anthropogenic Pb inventories corresponding to the last 10 year period. During this decade, the atmospheric supply is estimated at 3.5 mg.cm^{-2} while we find inventories equal to 34.5 mg.cm^{-2} in the Camargue core CER-1, and 44.5 mg.cm^{-2} in the marine core HFF6. The core inventories are still in good agreement but they are higher than the atmospheric supply by a factor 10. To explain these higher inventory, a Rhône river supply could be invoked but, Pu isotopic composition determination analysis made on core CER-1 give atmosphere as material source. So, a local reconcentration phenomenon appears to be the lonely responsible of higher Pb inventory in the Camargue area. ^{210}Pb xs inventories determined in each core are very similar (4065 Bq.m^{-2} CER-1, 4600 Bq.m^{-2} HFF6). They correspond to a ^{210}Pb flux respectively $126 \pm 11 \text{ Bq.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$ and $143 \pm 18 \text{ Bq.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$, which is higher than the atmospheric flux usually considered for this area.

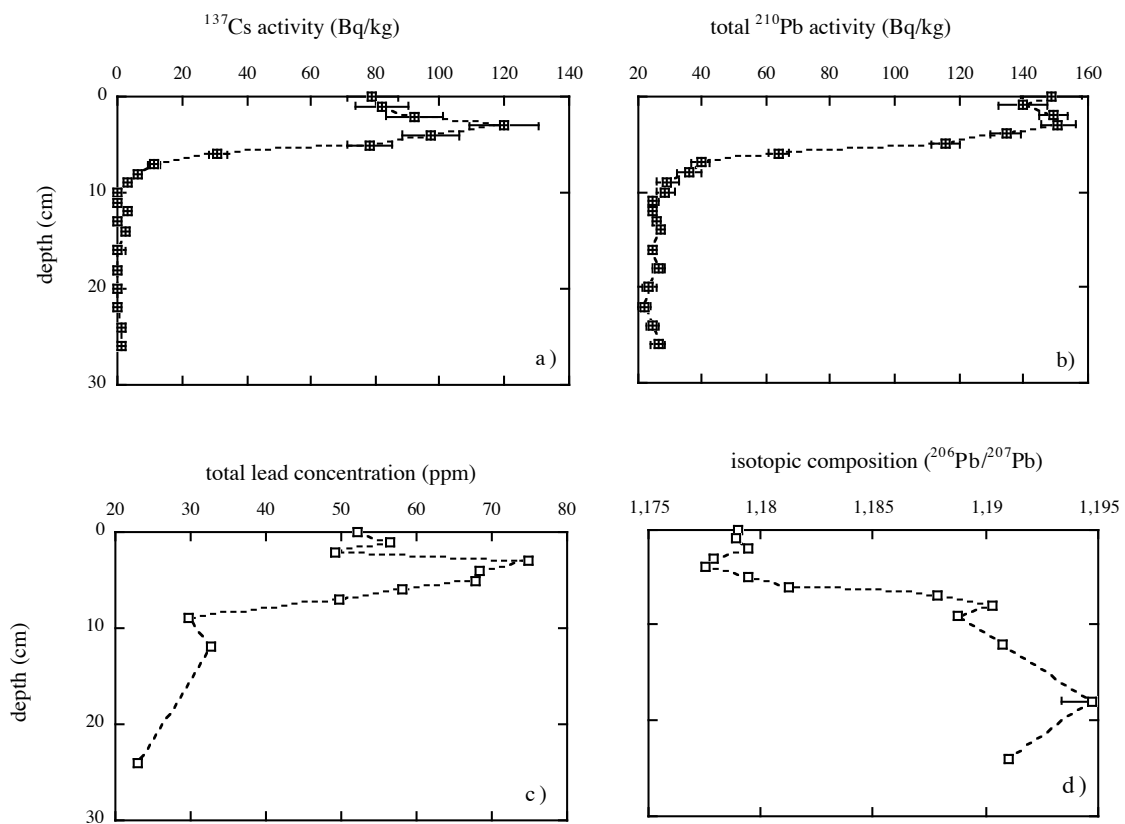


Figure 2 : ^{137}Cs , total ^{210}Pb , total lead concentration, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratio vs. depth in the CER-1 core

CONCLUSION

The use of radionuclides and anthropogenic tracers analysis allow a precise reconstruction of pollutant metal atmospheric deposition and of various input sources (flooding, atmosphere, riverine) in the coastal area of Camargue. This proceeding can be applied in other area to reconstruct the anthropogenic pollutant deposition.

REFERENCES

- [1] Ferrand J-L., PhD Aix-Marseille III (1996).
- [2] Marin B., PhD Perpignan (1998).
- [3] Appleby P. and Oldfield K., *Catena* **5** (1978) 1-5.
- [4] Ridame C., Guieu C. and Loje-Pilot M-D., *JGR*, **104** D23 (1999) 30127-30138.
- [5] Radakovitch O., Cherry R. D., Heyraud M. and Heussner S., *Oceanol. Acta*, **21** (1998) 459-468.